

TRAITÉ
DE
CHIMIE ORGANIQUE

TOME SECOND

TRAITÉ
DE
CHIMIE ORGANIQUE

D'APRÈS LES THÉORIES MODERNES

PAR

AUGUSTE BÉHAL

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Pharmacien en chef de l'Hôpital Ricord
Lauréat de l'Institut, Secrétaire général de la Société chimique, etc.

PRÉCÉDÉ D'UNE PRÉFACE

DE

M. CH. FRIEDEL

MEMBRE DE L'INSTITUT

TOME SECOND

PARIS

OCTAVE DOIN, ÉDITEUR

8, PLACE DE L'ODÉON, 8

—
1897

TRAITÉ

DE

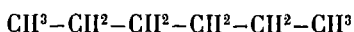
CHIMIE ORGANIQUE

TROISIÈME PARTIE

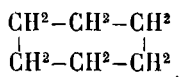
SÉRIE CYCLIQUE

INTRODUCTION

Nous avons vu qu'une chaîne linéaire d'atomes de carbone pouvait, par perte d'hydrogène, se fermer sur elle-même et former ainsi une *chaîne cyclique*. Ainsi, l'hexane :



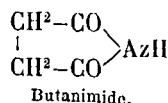
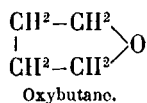
peut engendrer le corps désigné sous le nom d'hexaméthylène :



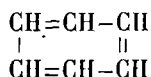
Ce dernier présente une chaîne fermée et appartient par cela même à la série cyclique.

La fermeture d'une chaîne peut se faire par un atome d'un élément polyvalent quelconque; c'est ainsi que l'oxygène, le soufre, l'azote peuvent fermer une chaîne d'atomes de carbone; ces éléments peuvent du reste entrer une, deux, trois, n fois dans cette chaîne fermée; l'azote nous offrira de nombreux exemples de ce genre.

La chaîne fermée n'implique avec elle rien de spécial; déjà nous avons rangé dans la série grasse des corps possédant de véritables chaînes fermées; tels sont, par exemple, les oxydes d'éthylène et les imides :



La définition de chaîne fermée est simplement représentative. Il ne faut pas confondre la notion de *chaîne fermée* avec celle de *noyau*, car elles sont absolument distinctes. Si nous enlevons à l'hexaméthylène, que nous avons pris pour exemple, six atomes d'hydrogène en créant trois fonctions éthyléniques, comme le montre le schéma ci-dessous :



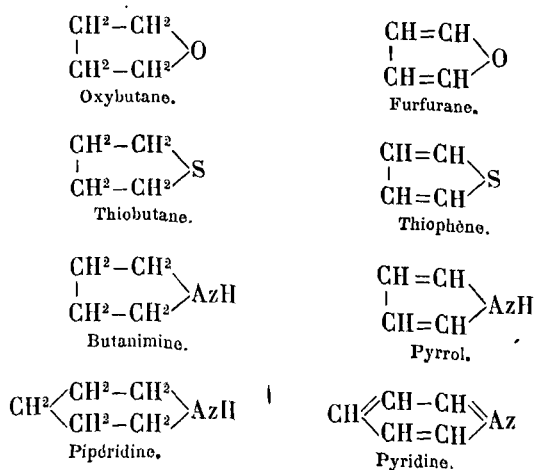
nous avons un nouveau corps qui n'est autre que le *benzène*. Quoique non saturé, ce corps se comporte dans la plupart des réactions comme s'il l'était. Il ne fixe pas les hydracides à froid. Il ne donne pas avec le brome, par exemple, de produits d'addition, à moins qu'on ne soumette le mélange de brome et de benzène à l'action directe des rayons solaires. A la lumière diffuse, le brome l'attaque très lentement pour donner des produits de substitution tels que $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}$ et $\text{C}^6\text{H}^1\text{Br}^2$. Il fonctionne donc comme un corps relativement saturé.

On considère de tels corps, à cause de leur stabilité spéciale, comme possédant un *noyau*.

C'est là une idée peu précise; en effet, les produits intermédiaires entre l'hexaméthylène et le benzène et que l'on désigne sous le nom d'hydrures benzéniques, C^6H^8 et C^6H^{10} , doivent-ils être considérés comme ayant un noyau? Au point de vue fonctionnel, non, car ils n'ont pas la stabilité du benzène; mais, au point de vue théorique, comme ils peuvent donner du benzène sans rompre la chaîne, comme, d'autre part, le benzène est susceptible de les fournir par hydrogénation, il est bien difficile d'admettre que le noyau ne préexiste pas dans l'hexa-

méthylène et ses dérivés de déshydrogénation, ou bien alors il faut supposer que le noyau n'a été créé qu'au moment précis où les six atomes d'hydrogène ont été enlevés à l'hexaméthylène. La stabilité spéciale du benzène est donc liée étroitement à la non-saturation de la chaîne.

Nous retrouverons ces mêmes notions de noyau dans toutes les autres chaînes fermées analogues, que la fermeture soit faite par un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote. Donnons quelques exemples des chaînes fermées et des noyaux qui en dérivent :



Ainsi, la chaîne fermée saturée engendre le noyau par perte d'hydrogène, et celui-ci, en dehors de sa stabilité, ne s'en distingue que parce qu'il possède des fonctions carbure non saturé : de là cette notion que tout noyau perd de sa stabilité par hydrogénation.

Ce qui conduit à admettre l'idée de noyau, c'est que, comme nous le verrons, en remplaçant les atomes d'hydrogène fixés à ce noyau, soit par un oxhydryle, soit par un reste amidogène, on crée des fonctions nouvelles, n'ayant que des analogies lointaines avec les fonctions correspondantes de la série acyclique ; telles sont, par exemple, les fonctions *phénol* et *amine phénolique*.

SÉRIE CYCLIQUE.

UTILITÉ DE LA DIVISION DE LA CHIMIE EN SÉRIES ACYCLIQUE ET CYCLIQUE

Pendant longtemps, on a divisé la chimie organique en *série grasse* et en *série aromatique*.

La série aromatique avait tiré son nom de ce fait qu'un grand nombre des corps qui en faisaient partie possédaient des odeurs fortes, le plus souvent agréables, telles étaient les essences d'amandes amères, de cannelle, de citron, etc. ; mais, outre que la série grasse renferme des corps à odeur très agréable, comme la plupart des éthers, le citral, etc., on trouvait dans la série aromatique des corps complètement inodores comme nombre de matières colorantes. De plus, les corps à noyaux azotés qui forment aujourd'hui un groupe si important n'étaient pas sériés. Aussi doit-on renoncer à cette division et adopter celle qui consiste à faire des composés organiques deux classes, l'une renfermant les corps acycliques et l'autre les corps cycliques.

PLAN

Nous étudierons d'abord les corps à noyau exclusivement carboné et les fonctions qui s'y rattachent. Nous exposerons ensuite les produits d'hydrogénation de ces noyaux ; puis, successivement, les noyaux à chaîne oxygénée, sulfurée, azotée, en joignant à chacun d'eux ses dérivés hydrogénés et nous terminerons par l'étude des corps à noyaux azotés de constitution complexe : les alcaloïdes et les composés de constitution le plus souvent peu connue, parmi lesquels il faut citer les glucosides.

SÉRIE CYCLIQUE

NOYAUX CARBONÉS

CARBURES CYCLIQUES

CARBURES BENZÉNIQUES

Les carbures qui font partie de cette classe ont pour noyau le benzène C^6H^6 . Celui-ci porte encore les noms de *benzine* et de *benzol*; il serait préférable de le désigner sous le nom de *phène*, car tous ses dérivés immédiats et ses résidus univalents et bivalents se rattachent à ce nom; c'est ainsi que l'on dit : *phénol*, *phénylamine*, *phényle*, *phénylène*.

Nous allons établir d'abord la constitution du noyau fondamental de la série, c'est-à-dire la constitution du benzène lui-même.

CONSTITUTION DU BENZÈNE

Rappelons brièvement les faits sur lesquels nous allons nous appuyer pour la démontrer :

1° L'analyse et la détermination du poids moléculaire assignent au benzène la formule C^6H^6 .

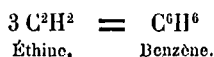
2° Le benzène donne naissance, par le remplacement de l'un quelconque de ses atomes d'hydrogène par un même reste univalent, à un seul dérivé.

3° Le benzène fournit, par le remplacement de deux atomes d'hydrogène de sa molécule par deux résidus univalents iden-

liques ou différents, trois séries de dérivés qu'on a désignées sous le nom d'*ortho-*, de *méto-* et de *parasérie*.

4° Le benzène fixe, dans des conditions spéciales, par simple addition, six atomes d'élément halogène; il donne, par exemple, le corps $C^6H^6Cl^6$ (hexachlorure de benzène).

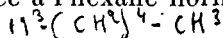
Le benzène est obtenu synthétiquement en chauffant vers le rouge sombre l'acétylène (éthine) $CH \equiv CH$. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



UNION DES ATOMES DE CARBONE

Dans le benzène, les six atomes de carbone sont unis entre eux un à un¹.

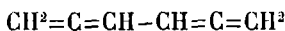
En effet, chauffé avec un excès d'acide iodhydrique à 280°, il donne naissance à l'hexane normal C^6H^{14} (Berthelot).



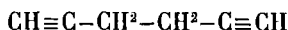
CHAÎNE CYCLIQUE

Le benzène ne possède pas une chaîne linéaire, car, sans cela, l'on pourrait toujours obtenir plus d'un dérivé monosubstitué par l'introduction d'un élément ou d'un résidu univalent dans sa molécule.

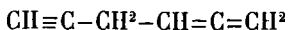
Supposons, en effet, que la chaîne du benzène soit linéaire, nous pouvons, en admettant que la chaîne est normale, fait prouvé par la formation d'hexane normal, obtenir les schémas suivants : qui répondent à la formule C^6H^6 et respectent la quadrivalence du carbone :



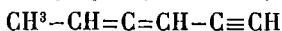
Biallényle (hexanetétrène).



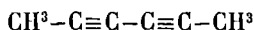
Dipropargyle (hexanediène).



Allénylallylène (hexanediénine).



Hexanediénine.



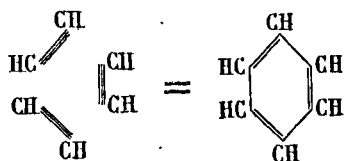
Diallylényle (hexanediène).

1. Cette démonstration pourrait paraître superflue, car l'union ne pouvant se

La plupart de ces carbures sont connus et aucun n'est identique au benzène; de plus, à part le dernier (hexanediine), découvert par M. Griner, tous peuvent donner naissance à plus d'un isomère, par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de brome. Or, ce diallylényle est solide et bien différent du benzène par toutes ses réactions; du reste, ces composés donnent avec la plus grande facilité des dérivés d'addition.

Nous sommes donc amenés à rejeter la chaîne linéaire.

Nous pouvons concevoir une chaîne fermée sur elle-même et renfermant un seul atome d'hydrogène fixé sur chaque atome de carbone comme nous l'indique la synthèse au moyen de l'acétylène :

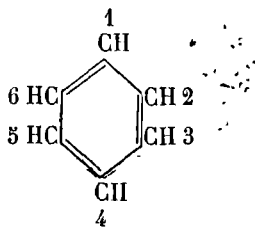


Chacune des fonctions carbure acétylénique rompt une double liaison qui sert à l'unir aux deux molécules voisines.

Voici donc un anneau hexacarboné; il nous faut voir si cette formule cadre avec les faits.

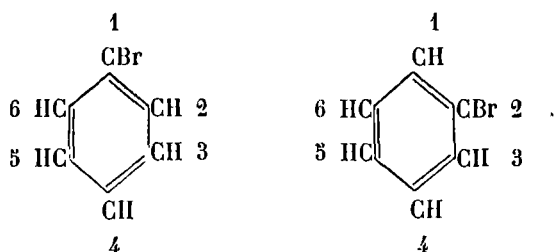
Elle doit, comme nous l'avons dit, montrer qu'on peut obtenir : 1° un seul dérivé lorsqu'on remplace un atome d'hydrogène par un même atome ou un même groupe univalent; 2° trois dérivés isomères résultant d'une double substitution; 3° un dérivé d'addition résultant de la fixation de six atomes univalents.

Numérotons les différents atomes de carbone :



faire par l'hydrogène doit nécessairement s'effectuer par le carbone, mais on peut concevoir des polymères de l'ordre des combinaisons moléculaires où les affinités chimiques n'entrent pas en jeu, l'union des molécules se faisant sous l'influence d'une force analogue à la cohésion.

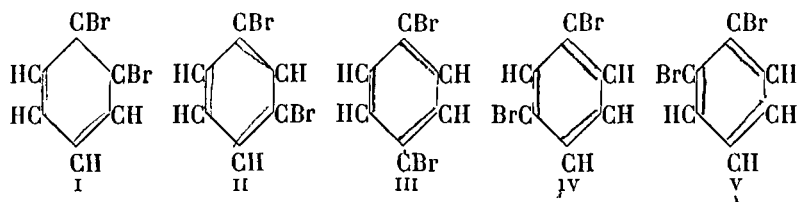
Les atomes de carbone de cette formule sont tous unis à un seul atome d'hydrogène et à deux atomes de carbone possédant aussi chacun un atome d'hydrogène; la formule est donc symétrique et, quel que soit l'atome d'hydrogène remplacé par un atome de brome, par exemple, on n'obtiendra qu'un seul corps. Ainsi, si l'on substitue l'atome d'hydrogène du carbone 1 ou l'atome d'hydrogène du carbone 2 par un atome de brome, le corps obtenu sera le même dans les deux cas, les deux figures étant superposables :



Il suffit, en effet, de superposer le groupement CBr au groupement correspondant après avoir retourné l'hexagone pour que les deux schémas coïncident.

Le schéma adopté rend bien compte de l'obtention de trois isomères disubstitués et en prévoit seulement trois¹.

Prenons le seul benzène monobromé possible et attribuons au carbone possédant le brome la position 1; puis, mettons successivement dans les cinq autres positions un second atome de brome à la place d'un atome d'hydrogène; nous obtiendrons les cinq schémas suivants :



Nous voyons que les formules I, II et III ne sont pas identiques, les schémas n'étant pas superposables; mais IV est

1. Nous faisons abstraction des doubles liaisons dans cette démonstration.

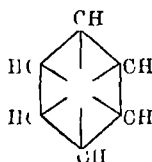
identique à II. En effet, si nous faisons tourner l'hexagone de façon que le CBr du bas se place sur le CBr de l'hexagone que l'on veut identifier par superposition, on voit que le second CBr de l'un se place sur le second CBr de l'autre et que les deux hexagones coïncident. On voit également, en opérant la même manœuvre avec V qu'il est identique à I. On trouve donc ainsi que le schéma hexagonal prévoit trois dérivés bisubstitués du benzène.

On désigne sous le nom de *dérivés ortho* ceux qui sont substitués en position 1. 2; sous le nom de *dérivés méta* ceux qui le sont en position 1. 3, et sous le nom de *dérivés para* ceux qui le sont en 1. 4.

Considérons maintenant le schéma primitif; il possède trois fonctions éthyléniques, il doit donc pouvoir fixer trois molécules (six atomes) d'élément halogène.

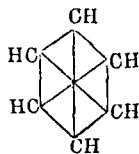
Toutes ces prévisions, déduites *a priori* de la formule et confirmées par l'expérience, conduisent à l'admettre pour représenter la constitution du benzène. Cette formule est due à MM. Kékulé et Cooper, qui l'ont proposée à peu près simultanément¹.

1. Cette formule présente un point faible : c'est qu'en tenant compte des doubles liaisons, on devrait obtenir quatre isomères des dérivés bisubstitués. Aussi, pour remédier à cet inconvénient, MM. Baeyer et Armstrong ont-ils supposé que les valences étaient au centre comme l'indique le schéma :



Mais c'est introduire une nouvelle donnée, la saturation pour ainsi dire indirecte du carbone, saturation qui n'en serait plus une.

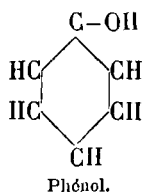
M. Claus a adopté le schéma suivant :



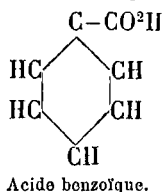
qui rendrait compte de la saturation du benzène et qui permettrait de ne concevoir que trois dérivés bisubstitués du benzène. Mais avec cette formule, les dérivés

**DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE
DE L'ÉQUIVALENCE DES SIX ATOMES D'HYDROGÈNE
DU BENZÈNE¹**

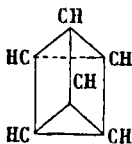
Ce schéma étant admis, nous allons démontrer chimiquement que tous les atomes d'hydrogène du benzène sont bien équivalents au point de vue de la combinaison, ce qui conduit à considérer la molécule du benzène comme symétrique; pour cela, préparons le phénol C^6H^5OH , qui résulte du remplacement dans le benzène d'un atome d'hydrogène par un oxhydryle; nous avons le schéma :



Prenons, d'autre part, l'acide benzoïque qui résulte du remplacement d'un atome d'hydrogène du benzène par un groupe fonctionnel acide et qui a pour formule :



d'addition du benzène devraient toujours se faire en position 1.4, ce qui est contraire à l'expérience. Enfin, M. Ladenburg a proposé pour le benzène une formule prismatique :

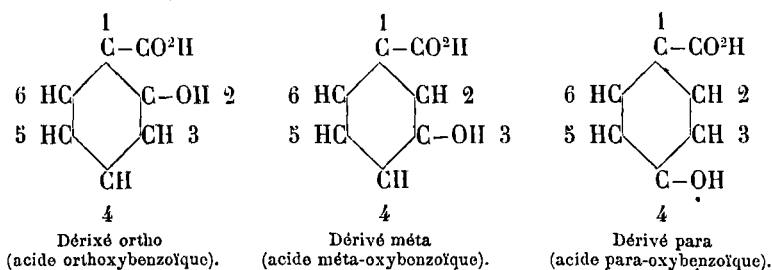


qui doit être également rejetée, car certains dérivés bisubstitués du benzène devraient, s'ils répondaient à la formule prismatique, posséder le pouvoir rotatoire, ce qui est contraire à l'expérience. Il convient d'adopter, parmi toutes les formules proposées, celle de Kékulé en mentionnant la restriction suivante : les dérivés disubstitués en position ortho, qu'ils soient sur deux carbones échangeant entre eux une double liaison ou non, ne sont pas isomères.

1. L'élève pourra passer rapidement sur ces démonstrations et y revenir lorsqu'il aura vu la série benzénique tout entière.

Nous pouvons, par une série de réactions régulières, transformer le groupement acide en groupement oxhydryle et obtenir un phénol qui est identique au phénol primitivement préparé; dans l'acide benzoïque, le groupement fonctionnel acide occupe donc la même position que l'oxhydryle dans le phénol. Désignons cette position par le chiffre 1.

Nous obtenons, en partant de l'acide benzoïque primitif et par une série de réactions régulières, trois acides oxybenzoïques qui répondent aux schémas suivants :



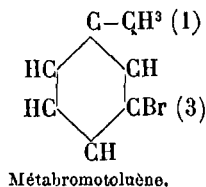
Il est bien évident, que les atomes d'hydrogène qui ont été remplacés dans chacune des molécules par l'oxhydryle n'occupaient pas la même place, sans quoi on n'aurait obtenu qu'un seul et même corps; ils occupaient les seules places possibles 2, 3 et 4.

Or si, par l'action de la chaleur, l'on enlève de l'acide carbonique à ces trois acides oxybenzoïques différents, ils ne donnent naissance qu'à un seul et même phénol.

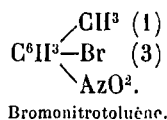
Donc, les atomes d'hydrogène en position 1, 2, 3 et 4 sont équivalents.

Nous allons maintenant démontrer que l'atome d'hydrogène en position 2 est équivalent à celui placé en 6 et de même que celui placé en 3 est équivalent à celui placé en 5.

Pour cela, nous allons prendre le metabromotoluène $\text{Br}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^3$:



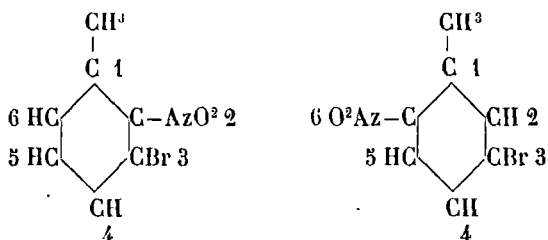
et le traiter par l'acide nitrique fumant. Nous obtenons deux produits répondant à la formule d'un bromonitrotoluène :



qui ne diffèrent évidemment que par la position du groupement AzO^2 dans la molécule.

Ces deux dérivés isomériques, traités par l'amalgame de sodium, donnent naissance tous deux à un même corps, l'orthotoluidine $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-AzH}^2$.

L'hydrogène naissant a simultanément enlevé le brome et transformé le groupement nitré en groupement amine. Comme le corps formé est identique dans les deux cas, on arrive forcément à cette conclusion que les groupements AzO^2 étaient dans une position symétrique par rapport au groupement ClH^3 . En considérant la formule du bromotoluène primitif, dont on peut établir la constitution directement, on voit que les deux seules places possibles pour que les groupements nitrés donnent, par départ du brome, un seul et même corps sont les positions 2 et 6 :



Donc, les atomes d'hydrogène en position 2 et 6 sont équivalents.

On démontre de même, en partant de l'acide salicylique (orthoxybenzoïque) et en le nitrant, que les positions 3 et 5 sont équivalentes.

Il s'ensuit donc :

1° *Que les six atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone du noyau benzénique, pris isolément, sont identiques, c'est-à-dire ont même valeur de combinaison et, par conséquent,*

ne peuvent donner naissance, par une seule substitution, qu'à un seul dérivé.

2° Qu'il y a, par rapport à un dérivé monosubstitué du benzène, deux paires d'atomes d'hydrogène ayant même valeur de combinaison, c'est-à-dire donnant, par leur substitution, naissance au même dérivé; ce sont ceux qui sont situés dans les positions 2 et 6 et les positions 3 et 5.

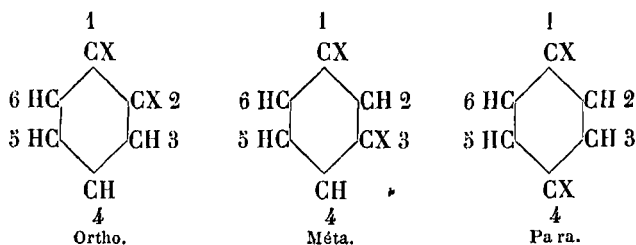
Les dérivés disubstitués du benzène sont désignés, comme nous l'avons vu, sous les noms d'*ortho*, de *méta* et de *para*, suivant que les groupes substituants sont côte à côte ou séparés par un ou deux atomes de carbone.

On désigne sous le nom d'*ortho* les dérivés bisubstitués du benzène dans lesquels la substitution a porté sur deux atomes de carbone voisins.

La substitution affecte donc les carbones désignés en notation chiffrée par les nombres 1.2 ou 1.6.

Les dérivés *méta*, au contraire, sont les dérivés dans lesquels la substitution a porté sur deux atomes de carbone non contigus, séparés par un groupement CH; on désigne, en notation chiffrée, ces dérivés par 1.3 ou 1.5.

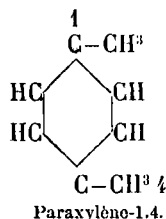
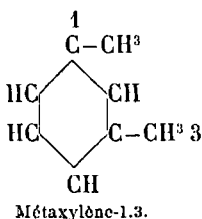
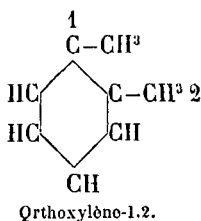
Enfin, les dérivés *para* sont ceux qui résultent de deux substitutions effectuées sur deux atomes de carbone séparés par deux groupements CH; leur notation chiffrée est 1.4.



Nous allons montrer comment on détermine expérimentalement la position de ces groupements, c'est-à-dire comment on est arrivé à la notion que les dérivés *ortho* sont en position 1.2 (1.6), les dérivés *méta* en position 1.3 (1.5) et les dérivés *para* en position 1.4.

**DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE
DE LA POSITION DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS
DU BENZÈNE**

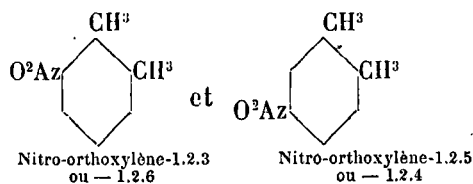
On a pour cela des preuves directes et des preuves indirectes. Commençons par ces dernières, que l'on désigne sous le nom de *preuves de Körner*, et supposons, pour fixer les idées, que nous nous trouvions en présence de trois dérivés du benzène provenant du remplacement de deux atomes d'hydrogène dans chaque noyau benzénique par deux groupes méthyle; les corps ainsi obtenus portent le nom de *xylènes*. Nous savons expérimentalement que nous n'obtenons ainsi que trois isomères; ces isomères sont :



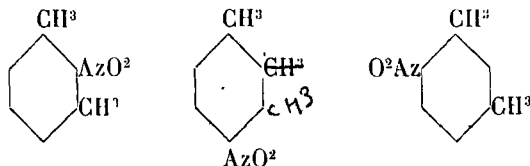
Il s'agit de savoir quel est, parmi les trois corps que nous avons isolés, le dérivé ortho, le dérivé méta et le dérivé para.

Prenons successivement les formules de l'orthoxylylène, du métaxylylène et du paraxylylène et voyons combien elles peuvent nous donner d'isomères par l'introduction d'un groupement nitré univalent AzO^2 , à la place d'un atome d'hydrogène.

L'*ortho* peut donner deux dérivés nitrés qui sont, en ne mettant que les groupes substituants sur le noyau hexagonal :

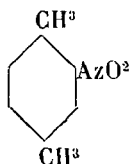


Le *méta* peut donner trois dérivés nitrés :



Nitrométaxylène-1.3.2. Nitrométaxylène-1.3.4. Nitrométaxylène-1.3.5.

Le *para* ne peut donner qu'un seul dérivé :



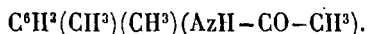
Nitroparaxylène-1.4.2.

Nous cherchons donc le nombre de dérivés que chacun de nos carbures peut donner par une seule substitution. Celui qui n'en fournit qu'un est le *para*, celui qui en fournit deux est l'*ortho*, enfin le *méta* en fournit trois.

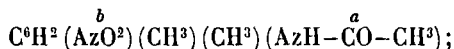
ÉTABLISSEMENT EXPÉRIMENTAL DE LA SÉRIE DES TROIS ISOMÈRES DES DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS DU BENZÈNE

Supposons que nous ayons extrait du goudron de houille, par la méthode des dérivés sulfoconjugués que nous verrons plus loin, les trois xylènes $C^6H^4(CH^3)^2$ à l'état de pureté; nous nous proposons d'établir quelle est la formule de constitution de chacun d'eux. Supposons, pour fixer les idées, que nous opérions sur le paraxylène. Nous savons, par les preuves de Körner, qu'il ne peut donner naissance, par une seule substitution, qu'à un seul dérivé et nous allons le prouver expérimentalement en montrant que, quel que soit celui des quatre atomes d'hydrogène fixés au noyau qui soit substitué, nous n'aurons qu'un seul et même dérivé. Pour cela, nous nitrons le paraxylène, nous transformons le groupement nitré en grou-

pement aminé par l'hydrogène naissant et nous en faisons le dérivé acétylé, corps cristallisé facile à caractériser :



Supposons que ce groupement acétylé soit en *a*; nous reprenons ce dérivé acétylé, nous le nitrons et nous avons alors :

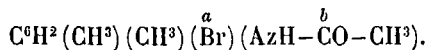


soit *b* la place de ce groupement nitré; nous enlevons, à l'aide de moyens connus, le groupement $AzH-CO-CH^3$ et nous le remplaçons par un atome d'hydrogène. Le groupement nitré n'est pas, d'après les opérations précédentes, à la place du groupement éthanamidé; or, si nous le transformons en amine par l'hydrogène naissant et si nous en faisons le dérivé acétylé, nous trouvons un corps identique au dérivé acétylé primitif : *a* et *b* sont donc en position équivalente dans la molécule.

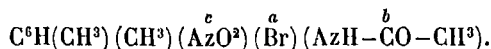
Prenons ce dérivé acétylé *a*, nitrons-le en *b* puis remplaçons le groupement $AzH-CO-CH^3$ par le brome; nous avons :



Transformons le groupement AzO^2 en AzH^2 par le sulfure d'ammonium qui ne touche pas au brome, puis acétylons; nous avons :



Enfin, nitronset désignons par *c* la place du groupement nitré; nous aurons :



Enlevons le groupement $AzH-CO-CH^3$, puis traitons cette fois par l'amalgame de sodium (hydrogène naissant); nous enlevons le brome et nous transformons simultanément le groupement AzO^2 en groupement AzH^2 ; enfin acétylons, nous tombons sur un dérivé acétylé *c* identique au dérivé primitif. Voici donc trois positions *a.b.c* qui sont identiques; on voit en examinant les schémas que, seuls, les dérivés para ont ainsi trois positions équivalentes. On pourrait de la même façon démon-

trer que le quatrième atome d'hydrogène substituable dans le noyau donne encore naissance au même dérivé acétylamidé.

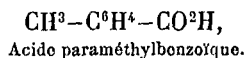
Nous sommes donc sûrs que les deux groupements méthyle sont en position 1.4.

ÉTABLISSEMENT EXPÉRIMENTAL DE LA SÉRIE PARA

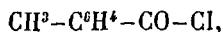
Ayant ainsi établi la constitution du paraxylène, nous pouvons préparer avec lui tous les dérivés bisubstitués du benzène en position para.

Nous pouvons oxyder les méthyles et obtenir : 1° un corps possédant une fonction acide; 2° un corps possédant deux fonctions acide.

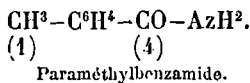
Nous pouvons transformer celles-ci en fonctions amide, puis en fonctions amine homologue inférieure, c'est-à-dire en fonctions amine phénolique; ces dernières peuvent elles-mêmes être transformées en dérivés chlorés, bromés, iodés, en phénols, etc., de sorte que l'on peut développer ainsi *toute la série para*. Par exemple, prenons le premier acide obtenu :



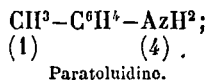
transformons la fonction acide, par l'action du perchlorure de phosphore en fonction chlorure d'acide :



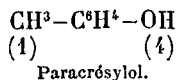
traitons celui-ci par l'ammoniaque; nous aurons l'amide :



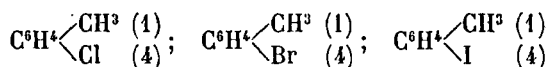
Traitons cet amide par le brome et la soude, nous obtiendrons l'amine homologue inférieure :



soumettons-la à l'action de l'acide nitreux et chauffons avec l'acide sulfurique, nous aurons le phénol correspondant :



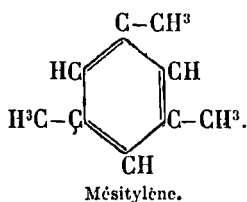
au lieu de chauffer avec l'acide sulfurique nous pouvons ajouter de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique et de la poudre de cuivre; nous aurons alors les dérivés chlorés, bromés, iodés correspondant au phénol :



Nous pouvons répéter avec le corps deux fois acide ces réactions et obtenir ainsi la paraphénylènediamine, le paradichlorophène, etc., et tous les dérivés connus appartenant à cette série.

ÉTABLISSEMENT EXPÉRIMENTAL DE LA SÉRIE MÉTA

Pour la série méta, la démonstration est plus rapide. On part du mésitylène ou triméthylbenzène : il répond à la formule symétrique 1. 3. 5 :



Son mode de préparation avec l'acétone (propanone) ne permet pas de lui donner une autre formule; on peut du reste démontrer, par la même méthode que tout à l'heure, qu'on ne peut obtenir avec le mésitylène qu'un seul dérivé de substitution, en remplaçant les atomes d'hydrogène du noyau benzénique par un seul résidu univalent. On oxyde ce mésitylène et l'on peut isoler un corps ne possédant qu'un groupement fonctionnel acide et répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})(\text{CH}^3)(\text{CII}^3)$; celui-ci perd, dans des conditions déterminées, de l'acide carbonique et donne un xylène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)^2$ qui ne peut être que le métadiméthylbenzène. On peut oxyder ce dernier, le transformer en acide monobasique et bibasique, puis dériver de ces acides les amides, les amines, les dérivés chlorés, bromés,

iodés, les phénols etc., comme nous l'avons fait tout à l'heure ; on a ainsi la série méta.

ÉTABLISSEMENT EXPÉRIMENTAL DE LA SÉRIE ORTHO

Quant au carbure qui n'est ni le para ni le méta, c'est forcément l'ortho dont on peut développer parallèlement la série. Il va sans dire que les formules de ces deux carbures sont confirmées par le nombre de dérivés monosubstitués qu'on peut obtenir : le méta en donnant trois et l'ortho deux.

La série ortho reçoit du reste une confirmation dans la formation d'un certain nombre de dérivés ; c'est ainsi que le corps deux fois acide en position ortho, dérivé de l'orthoxylène, donne avec facilité un anhydride, comme les composés de la série du butanedioïque qui possèdent leurs groupements acides en position 1.4.

Tous les dérivés du benzène peuvent se ramener à ces isomères ; on peut ensuite remonter, échelon par échelon, aux dérivés tri-, tétra-, penta- et hexasubstitués du benzène : c'est là un travail qui n'est pas terminé, mais qui avance chaque jour.

DÉMONSTRATION EXPERIMENTALE DES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES

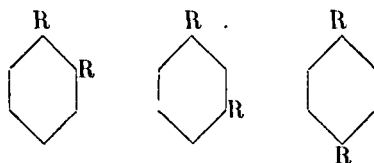
Il ne reste plus qu'à démontrer que le benzène possède trois liaisons éthyléniques. Pour cela, il suffit de faire voir qu'il fixe, par simple addition, trois molécules de chlore (six atomes). Mettons les vapeurs de benzène en présence de chlore, au soleil, il y a simple addition et nous avons $C^6H^6Cl^6$ l'hexachlorure de benzène¹.

NOMBRE DES ISOMÈRES DES DÉRIVÉS POLYSUBSTITUÉS DU BENZÈNE

Une seule substitution ne donne qu'un dérivé, tous les atomes d'hydrogène du benzène étant équivalents ; deux sub-

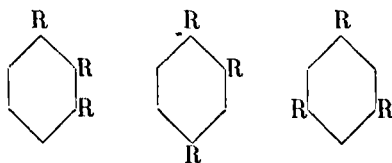
1. Nous verrons plus loin qu'il se forme dans cette réaction deux hexachlorures.

stitutions faites avec deux éléments, deux restes identiques ou différents donnent trois isomères :



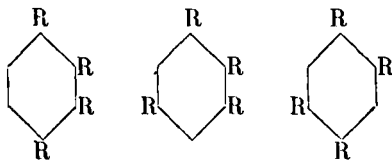
Dérivés bisubstitués.

Par trois substitutions faites avec un même élément ou un même reste univalent, on obtient trois dérivés :



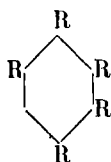
Dérivés trisubstitués.

De même, il y a trois dérivés résultant de quatre substitutions



Dérivés quadrisubstitués.

un seul de cinq substitutions :



Dérivé quintisubstitué.

et un seul de six substitutions faites avec un même élément ou un même reste univalent.

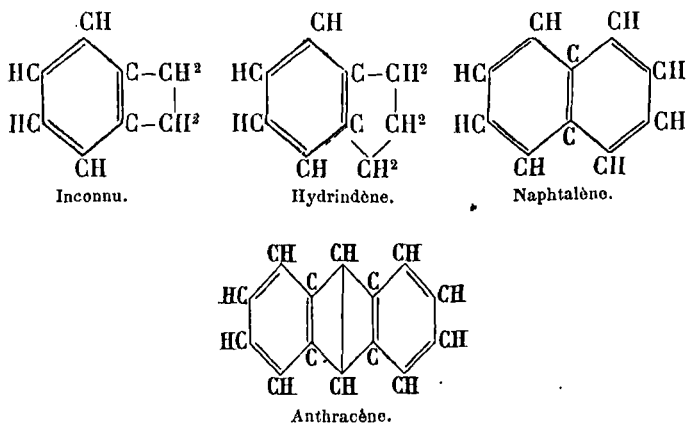
Dans les dérivés trisubstitués et au delà, quand les groupes substituants sont différents, le nombre des isomères croît avec le nombre des groupements différents.

Division du sujet. — On peut, dans le benzène, remplacer un, deux ou trois atomes d'hydrogène par des résidus de carbures univalents, par des alcoyles. Ainsi, l'on pourra obtenir

un méthylbenzène ou toluène $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^5$, un éthylbenzène $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{C}^6\text{H}^5$, un propylbenzène $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{C}^6\text{H}^5$, etc., de même, on pourra préparer trois diméthylbenzènes (xylènes), trois diéthylbenzènes, trois dipropylbenzènes, etc., enfin, d'une façon générale, on peut remplacer dans le benzène tout ou partie des atomes d'hydrogène par des restes alcoylés. Les corps ainsi obtenus sont appelés *carbures homologues du benzène* et répondent à la formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$. Ce n'est pas tout, ces restes alcoylés, que l'on désigne sous le nom de *chaînes latérales*, peuvent posséder une ou plusieurs fonctions éthyléniques, une ou plusieurs fonctions acétyléniques.

On peut concevoir encore qu'au lieu de restes alcoylés, ce soient des restes de carbures aromatiques, des phényles $\text{C}^6\text{H}^5 -$, fonctionnant comme univalents, qui remplacent les atomes d'hydrogène du noyau benzénique. On obtiendra ainsi un phénylbenzène (biphényle), trois diphénylbenzènes, trois triphénylbenzènes etc.

Il est encore facile de comprendre que le benzène puisse être soudé à un autre corps en chaîne fermée, une chaîne latérale s'étant unie par un atome de carbone avec un second atome du noyau benzénique. On conçoit ainsi l'existence de corps renfermant plusieurs chaînes fermées, tels par exemple :



Ces noyaux sont capables d'avoir à leur tour des chaînes latérales.

On conçoit, de plus, que chacune des classes de corps que nous venons d'envisager puisse remplacer tout ou partie des atomes d'hydrogène fixés au noyau, soit par des restes oxydryles, créant ainsi des sortes d'alcools désignés sous le nom de *phénols*, soit par des groupes amidogènes, créant ainsi des amines spéciales désignées sous le nom d'*amines phénoliques*. Enfin, chacune des chaînes latérales qui fonctionne comme chaîne grasse : peut apporter à la molécule les fonctions de la série grasse : alcool, aldéhyde, acide, etc.

C'est dans cet ordre que nous exposerons le sujet :

Carbures benzéniques et homologues.

Carbures benzéniques à chaînes latérales non saturées.

Carbures benzéniques à chaînes latérales aromatiques.

Carbures à deux cycles.

Carbures possédant plusieurs cycles.

Dérivés halogénés et nitrés du noyau.

Fonction phénolique.

Fonction amine phénolique.

Fonctions appartenant à la série grasse et corps à fonction mixte.

CARBURES BENZÉNIQUES

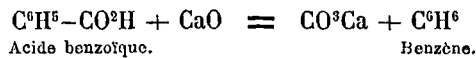
Nomenclature des principaux carbures $C^nH^{2n-6(1)}$. — Les noms de ces carbures rappellent pour la plupart leur origine. Le mot benzène indique que ce carbure a été obtenu avec l'acide benzoïque (benjoin); le mot toluène que ce corps a été obtenu avec l'acide toluïque (tolu), le mot xylène qu'il se forme dans la distillation du bois, etc.

Formules.	Noms.						
C^6H^6	Benzène ou phène.						
$C^6H^5-CH^3$	Toluène.						
$C^6H^4 \begin{cases} \text{CH}^3 \text{ 1.} \\ \text{CH}^3 \text{ 2.3.4} \end{cases}$	Xylènes.						
$C^6H^5-C^2H^5$	Éthylbenzène.						
$C^6H^3 \begin{cases} \text{CH}^3 \text{ 1} \\ \text{CH}^3 \text{ 3.2.2} \\ \text{CH}^3 \text{ 5.3.4} \end{cases}$	Triméthylbenzène						
	<table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td>Mésitylène 1.3.5.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Hémimellithène 1.2.3.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Pseudocumène 1.2.4.</td> </tr> </table>	}	Mésitylène 1.3.5.		Hémimellithène 1.2.3.		Pseudocumène 1.2.4.
}	Mésitylène 1.3.5.						
	Hémimellithène 1.2.3.						
	Pseudocumène 1.2.4.						

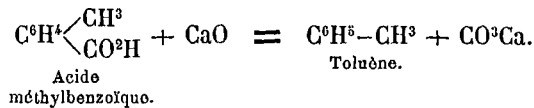
1. La nomenclature de la série cyclique n'a pas été abordée au Congrès de Genève, elle est réservée pour un congrès prochain.

Formules.	Noms.
$\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$	Cumène.
$\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$	Cymène.

Préparations. — 1° *Au moyen des acides* (Mitscherlich). — On obtient ces hydrocarbures en chauffant les acides aromatiques en présence de chaux. Sous l'influence de la chaleur, ils perdent de l'acide carbonique qui forme du carbonate de calcium et le carbure distille. Ainsi, l'acide benzoïque donne du benzène et du carbonate de calcium :

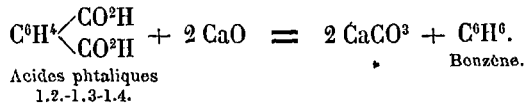


De même, les trois acides toluïques (méthylbenzoïques) donnent naissance au même méthylbenzène (toluène) :

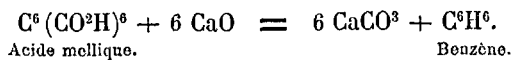


Les acides xyliques (diméthylbenzoïques) donnent par le même procédé les trois xylènes (diméthylbenzènes).

La réaction est susceptible d'extension, car les acides renfermant plusieurs groupements fonctionnels acide les perdent tous par distillation en présence de l'oxyde de calcium. Ainsi, les trois acides phtaliques (benzènediméthylloïques) donnent du benzène :



De même, l'acide mellique perd six molécules d'acide carbonique pour donner du benzène :

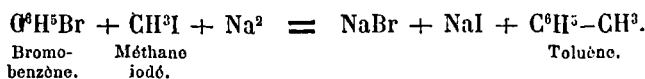


Pour effectuer ces réactions, il est préférable de n'opérer que sur de petites quantités à la fois. On mélange intimement

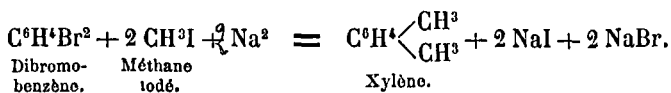
l'acide avec trois fois son poids de chaux vive et on introduit le tout dans une cornue en verre vert, de forme basse, réunie à un réfrigérant, et l'on chauffe avec précaution. Le carbure passe à la distillation ; on le lave avec de l'eau alcaline, on le décante, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie. Il y a intérêt, pour obtenir un produit pur, à ne pas pousser trop loin l'action de la chaleur, car, dans ce cas, il se formerait des produits pyrogénés qui souilleraient le carbure et dont il serait parfois impossible de le débarrasser. Il se forme toujours dans cette réaction une certaine quantité de cétone. L'acide benzoïque fournit ainsi de la benzophénone (voy. ce mot). Il est avantageux, pour répartir uniformément l'action de la chaleur, d'ajouter le mélange calcaire de limaille de fer ou, mieux, de tournure de fer.

On remarquera que ce procédé est l'analogie de celui qui sert à obtenir le méthane ou ses homologues, au moyen des acides monobasiques ou bibasiques ; il y a simplement remplacement de la soude par la chaux.

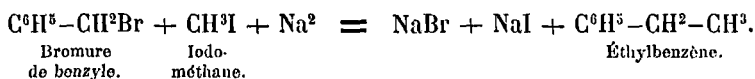
2° *Au moyen des iodures alcooliques et des carbures aromatiques halogénés dans le noyau ou dans une chaîne latérale.* — Ce procédé, dû à Würtz et appliqué par lui dans la série grasse, a été étendu à la série aromatique par MM. Fittig et Tollens. Il consiste à faire réagir le sodium sur un mélange d'un carbure aromatique halogéné et d'un dérivé halogéné alcoolique. Ainsi, le benzène bromé réagit dans ces conditions sur l'iodure de méthyle pour donner le toluène (méthylphène) :



Un dérivé bihalogéné donne de même un dérivé bisubstitué ; les trois dibromobenzènes donnent, dans ces conditions, les trois xylènes :



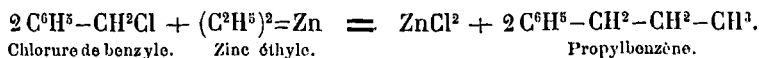
Si le carbure cyclique possède l'élément halogène dans une chaîne latérale, la réaction se fait de même; ainsi, le toluène bromé (bromure de benzyle) $C^6H^5-CH^2Br$, donne, avec l'iodure de méthyle, l'éthylbenzène :



Pour réaliser ces réactions, on dissout le mélange des deux dérivés halogénés dans l'éther absolu (privé d'alcool et d'eau) et l'on ajoute le sodium à froid; finalement, l'on chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à ce que le sodium ait complètement disparu. On traite alors le mélange par l'eau pour dissoudre les sels de sodium formés, on sèche sur le chlorure de calcium le liquide surnageant et on procède à la distillation fractionnée pour séparer l'éther et les dérivés halogénés qui n'ont pas réagi.

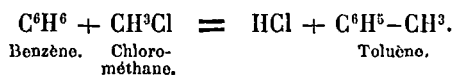
Cette méthode longue et pénible conduit à des résultats sûrs; en partant d'un dérivé bibromé, on obtient le carbure correspondant à l'état de pureté.

On peut avec avantage, lorsque l'élément halogène est dans une chaîne latérale, employer pour faire la réaction les dérivés organo-métalliques du zinc. On fait alors tomber goutte à goutte le dérivé métallique dans le dérivé halogéné dissous dans l'éther absolu; lorsque la réaction est terminée, on traite le produit par l'eau pour décomposer l'excès de dérivé organo-métallique, on lave, on sèche sur le chlorure de calcium et on rectifie. La réaction est la suivante :

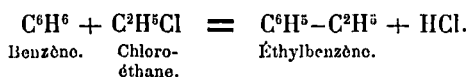


3° *Au moyen du chlorure d'aluminium et des dérivés halogénés des carbures saturés* (Méthode de MM. Friedel et Crafts). — Lorsque l'on fait réagir sur le benzène les dérivés halogénés des carbures saturés, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, on obtient un dégagement régulier d'acide chlorhydrique

et il se forme un dérivé alcoylé du carbure benzénique correspondant au dérivé halogéné employé. Ainsi, en opérant avec le benzène et le chlorure de méthyle, on obtient le toluène (méthylbenzène) :



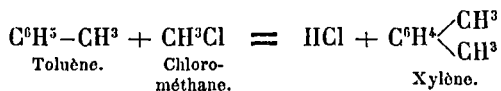
L'éthane chloré donne de même de l'éthylbenzène :



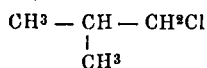
Le procédé est applicable aux homologues du benzène. Dans ce cas, on n'obtient jamais, du premier coup, un corps pur, mais un mélange d'isomères que l'on est obligé de séparer. Le plus souvent, le groupement alcoyle se fixe en position para relativement à l'un des groupements carbonés existant dans la molécule, mais il se forme en même temps du dérivé ortho et souvent aussi un peu de dérivé méta.

Le dérivé le plus abondant est en général le para, puis vient l'ortho et enfin le méta qui, quelquefois, ne se forme pas du tout.

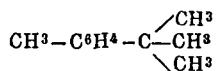
Le toluène donne, avec le chlorure de méthyle et le chlorure d'aluminium, un mélange de para et d'orthoxylène¹, renfermant surtout du dérivé para :



1. Quand la chaîne grasse est longue, il peut arriver qu'au lieu d'obtenir un dérivé normal du dérivé halogéné employé on obtienne un dérivé isomérique; ainsi, le chlorure de 2-méthopropyle :



donne surtout avec le toluène un dérivé tertiaire en position méta :



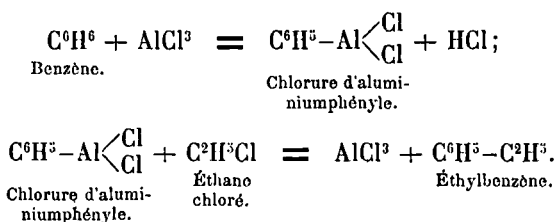
Cela tient à ce que l'acide chlorhydrique s'est détaché pendant la réaction et a donné, momentanément, le carbure éthylénique correspondant qui, lui, a fixé de nouveau l'acide chlorhydrique, le chlore allant au carbone le moins hydrogéné.

Voici comment on effectue la réaction : on introduit, dans un ballon bien sec relié à un réfrigérant à reflux, un poids de carbure dix fois supérieur à celui qu'on pense utiliser. Le ballon porte un bouchon muni d'un tube très large, permettant l'addition de chlorure d'aluminium; l'extrémité du réfrigérant est munie d'un tube plongeant dans un vase contenant de l'eau et taré. Ce tube est muni d'un tube latéral dit de sûreté. Si le dérivé halogéné alcoylé sur lequel on veut opérer est liquide, on l'introduit dans le ballon d'un seul coup, puis on chauffe au bain-marie et on introduit par le tube large une petite quantité de chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé (2 à 10 grammes). La réaction commence d'elle-même et l'acide halogéné se dégage. On le recueille dans le vase taré contenant de l'eau. Si la réaction ne commençait pas au bout de deux ou trois additions, on élèverait la température du bain-marie. Quand l'action du chlorure d'aluminium se ralentit, on en ajoute une nouvelle dose, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait recueilli dans l'eau la quantité d'hydracide voulue, ce que l'on constate en pesant le vase taré.

Si le corps halogéné est gazeux (chlorure de méthyle ou d'éthyle), on fait passer le gaz dans le mélange chauffé comme précédemment. Lorsque la réaction est terminée, on verse, sans attendre, le mélange refroidi dans un excès d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique, on décante le carbure surnageant, on le lave, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie par distillation fractionnée. Il se forme toujours un peu de produits résultant d'une substitution plus avancée (dérivés bi-ou trisubstitués), mais les rendements sont néanmoins très bons et peuvent atteindre 90 p. 100 du rendement calculé théoriquement.

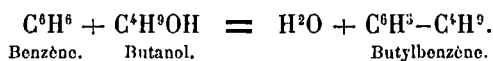
Théorie de la réaction. — On voit que le chlorure d'aluminium semble n'avoir qu'une action de présence, puisqu'on le retrouve intégralement à la fin de la réaction. Il n'en est rien cependant. Il est vraisemblable qu'il se forme un dérivé chloro-aluminique du carbure aromatique et que celui-ci réagit sur le dérivé halogéné alcoylé, en régénérant le chlorure d'aluminium. Ainsi, le benzène et le chlorure d'éthyle en présence du

chlorure d'aluminium, donneraient successivement les réactions suivantes :



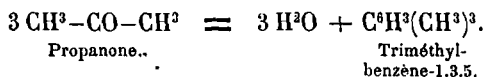
Et le cycle de réactions recommencerait. Il faut ajouter cependant qu'on n'a pas isolé, jusqu'ici, le dérivé chloro-alumine intermédiaire.

4° *Au moyens des alcools, des carbures benzéniques et du chlorure de zinc* (Goldschmidt). — Les alcools saturés de la série grasse réagissent, en vase clos, à la température de 270° à 340°, sur les carbures benzéniques, en présence du chlorure de zinc, pour donner naissance à des homologues du benzène et à de l'eau. Ainsi, l'alcool butylique (butanol) et le benzène donnent naissance au butylbenzène :

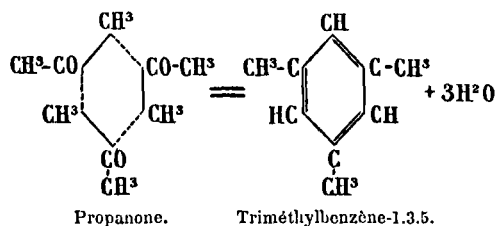


La réaction, qui marche très bien avec les termes élevés de la série grasse, est difficile à effectuer avec les alcools méthylique et éthylique (méthanol et éthanol).

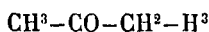
5° *Par la condensation des cétones.* — Les cétones de la série grasse donnent des dérivés du benzène par condensation sous l'influence de l'acide sulfurique. Ainsi l'acétone ordinaire (propanone) forme du triméthylbenzène (mésitylène). L'acide agit seulement comme agent de déshydratation :



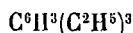
Le mécanisme de la réaction peut être représenté par le schéma suivant :



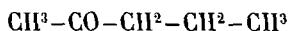
Chaque atome d'oxygène bivalent s'élimine à l'état d'eau, avec deux atomes d'hydrogène du groupement méthyle d'une autre molécule de propanone, de sorte que, la réaction se répétant trois fois, on obtient le triméthylbenzène symétrique 1. 3. 5. Cette réaction est très générale; la butanone 2 :



donne de la même façon le triéthylbenzène :

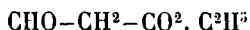


La pentanone 2 :

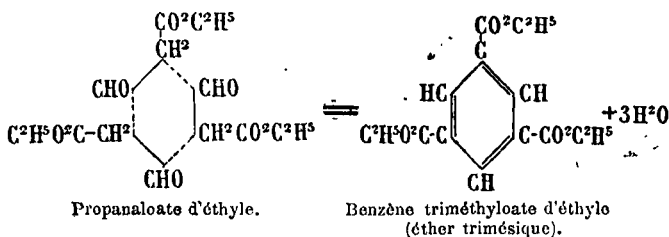


donne le tripropylbenzène 1. 3. 5.

De même, les aldéhydes à fonction complexe, ayant en position 3 un groupement fonctionnel éther-sel ou un groupement fonctionnel cétone, donnent des dérivés du benzène à fonction complexe; ainsi, le propanoate d'éthyle (formylacétate d'éthyle) :



donne du benzène triméthylate d'éthyle 1. 3. 5.

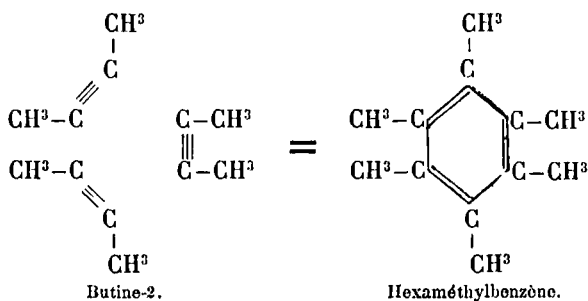


De même, le butanonal 1. 3. $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{O}$ donne le triacétylbenzène (triéthylonbenzène) $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO-CH}^3)^3$ 1. 3. 5.

On effectue ces réactions en mélangeant, à froid, volumes égaux de cétone et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On laisse en contact vingt-quatre heures et l'on distille au bain de sable. Le liquide passé à la distillation est lavé à l'eau légèrement alcaline pour enlever l'acide sulfureux formé, puis il est séché et purifié par distillation fractionnée.

6° *Au moyen des carbures acétyléniques.* — Nous avons déjà vu que l'éthine (acétylène) se condense sous l'influence de la chaleur en donnant du benzène; de même, les carbures homologues supérieurs, propine et butine, sous l'influence de l'acide sulfurique et par distillation en présence de cet acide, donnent naissance à des homologues du benzène; ainsi, le butine 2 :

$\text{CH}^3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^3$ (crotonylène) donne l'hexaméthylbenzène :



Le mécanisme de la réaction est le même que celui de la formation des carbures benzéniques au moyen des cétones, car la première action de l'acide sulfurique sur les carbures acétyléniques est, comme nous l'avons vu, de donner par hydratation naissance à des cétones.

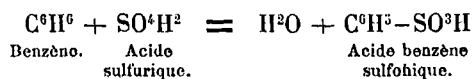
7° *État naturel.* — Certains de ces carbures existent dans des produits naturels; ainsi, le paraméthylisopropylbenzène (1. 4) (cymène) existe dans l'essence de cumine et se forme par l'action des agents de déshydratation sur le camphre, entre autres par l'action du sulfure de phosphore.

8° *Au moyen de réactions pyrogénées.* — Les réactions pyrogénées des matières organiques (distillation du bois, ou de la houille) donnent naissance à un grand nombre de ces carbures: benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène, etc. Ce sont là les sources principales d'où l'industrie retire ces carbures.

**MÉTHODES DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION
DES CARBURES BENZÉNIQUES**

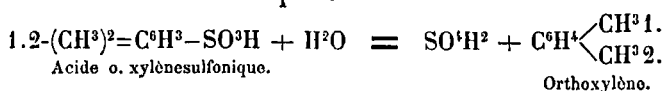
Règle générale, on s'adresse à l'industrie pour obtenir les premiers termes de ces carbures : benzène, toluène et xylènes. L'éthylbenzène, le mésitylène et le cymène sont préparés dans les laboratoires, le premier par la méthode de MM. Friedel et Crafts, le second au moyen de l'acétone (propanone), le troisième par déshydratation du camphre. La distillation fractionnée, dans le cas d'un mélange de carbures, ne fournit, sauf pour les deux premiers termes, benzène et toluène, qu'une séparation insuffisante. Elle laisse en présence les isomères. On emploie pour les séparer deux méthodes qui peuvent être appliquées, dans tous les cas, pour obtenir à l'état de pureté les carbures de cette série. On cherche à préparer des dérivés susceptibles de cristalliser et par conséquent d'être obtenus à l'état de pureté par cristallisation fractionnée. On les choisit tels qu'ils permettent facilement le retour au carbure primitif. On transforme pour cela les carbures en acides sulfoniques (dérivés sulfonés) qui donnent des sels cristallisant facilement, ou en dérivés nitrés qui sont solides et donnent, par réduction, des amines dont les sels ou les amides acétiques cristallisent généralement bien.

1° *Séparation à l'état de dérivés sulfonés.* — Les carbures benzéniques, traités par l'acide sulfurique monohydraté, se dissolvent dans le réactif, lentement à froid et plus facilement à chaud. Ils se combinent avec l'acide sulfurique et il y a élimination d'une molécule d'eau. Les combinaisons ainsi formées ont reçu le nom d'*acides sulfoniques* ou de *dérivés sulfonés*. Ainsi, le benzène donne l'acide benzènesulfonique :



Ces corps fonctionnent comme acides et donnent des sels de calcium, de strontium, de baryum, solubles dans l'eau et qui cristallisent le plus souvent avec facilité. Si nous nous trou-

vons par exemple en présence du mélange des trois xylènes isolés par distillation, nous les transformons en acides sulfoniques et nous combinons ces acides à une base, la baryte par exemple. Nous purifions par cristallisation les différents sels formés, et nous les isolons à l'état de pureté. Il faut régénérer maintenant le carbure primitif. Or, ces différents acides sulfoniques, chauffés avec de l'acide sulfurique, dans un courant de vapeur d'eau, à une température voisine de 180°, régénèrent, par hydratation, le carbure primitif et l'acide sulfurique; ainsi, l'acide orthoxylènesulfonique donne l'orthoxylène à l'état de pureté et de l'acide sulfurique :



Pour effectuer cette régénération, il est préférable d'employer l'acide phosphorique (Friedel et Crafts); l'acide sulfurique, à la température où l'on opère, détruit, en effet, une certaine quantité du carbure en donnant de l'acide sulfureux.

2° *Séparation à l'état d'amine ou de sels d'amines.* — Les carbures benzéniques, traités par l'acide nitrique fumant, engendrent des dérivés mononitrés. Ces derniers, comme nous le verrons plus loin, se transforment, sous l'influence de l'hydrogène naissant, en amines phénoliques; or, les amines donnent avec les différents acides des sels plus ou moins solubles, qu'on peut séparer par cristallisations fractionnées. On peut encore transformer ces amines, par l'action de l'acide acétique (voyez plus loin Amines), en amides qui cristallisent généralement très bien. Une fois les corps obtenus à l'état de pureté par cristallisation, on régénère l'amine, et, par diazotation et ébullition en présence de l'alcool absolu, on obtient les carbures à l'état de pureté.

CHOIX JUDICIEUX DE LA MÉTHODE A EMPLOYER POUR LA PRÉPARATION DE L'UN QUELCONQUE DE CES CARBURES

L'industrie fournit le benzène et le toluène à l'état de pureté. On trouve aussi facilement le mélange des trois xylènes

désigné dans le commerce sous le nom impropre de *xylol*. Le mésitylène, le cymène, l'éthylbenzène et les carbures homologues sont des produits de laboratoire. Le mésitylène se prépare au moyen de l'acétone, le cymène au moyen du camphre.

Pour les dérivés monosubstitués du benzène, on utilise généralement la méthode de MM. Friedel et Crafts, mais, si les chaînes latérales sont longues, on peut avoir une transposition moléculaire, et pour établir avec certitude les propriétés du carbure sur lequel on va opérer, il vaut mieux utiliser la méthode de Fittig et Tollens. Il en sera de même pour les dérivés bisubstitués.

Ainsi, pour établir les caractères physiques et chimiques d'un carbure, on utilise la méthode de Fittig et Tollens, mais lorsque celui-ci est connu, il vaut mieux se servir de la méthode de MM. Friedel et Crafts, qui donne de bien meilleurs rendements et dont l'emploi est plus facile.

Propriétés physiques. — Les carbures benzéniques sont généralement liquides; cependant, le benzène fond à 5°, le paraxylène à 15°, le durol à 80°; ils sont volatils et très facilement entraînés par la vapeur d'eau. L'introduction d'un groupe méthyle dans le noyau élève le point d'ébullition de 26° à 29°; dans les chaînes latérales, au contraire, l'élévation du point d'ébullition n'est que de 19° à 23°. Parmi les isomères, celui qui possède le point d'ébullition le plus élevé est le dérivé ortho, qui bout en général 5° au-dessus du dérivé méta; enfin, celui-ci bout environ 1° au-dessus du dérivé para.

Les carbures benzéniques possèdent une odeur aromatique généralement agréable. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la plupart des liquides organiques, surtout les huiles et les graisses.

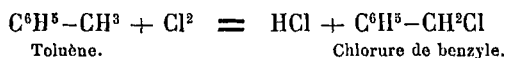
Propriétés chimiques. — Le caractère essentiel des dérivés benzéniques c'est de se conduire comme des carbures saturés. Ils ne donnent avec facilité que des dérivés de substitution.

RÉACTIFS MINÉRAUX

1° *Action du chlore et du brome.* — *Produits de substitution.* — Le chlore et le brome agissent différemment suivant

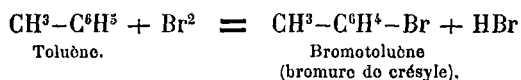
que l'on fait la réaction à chaud ou à froid. Si l'on fait passer dans un carbure, à l'ébullition, du chlore ou du brome, il y a remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'élément halogène, et la substitution se fait dans la chaîne latérale, c'est-à-dire que l'on obtient un dérivé halogéné de la série grasse.

Ainsi, avec le toluène, on obtient le chlorure de benzyle (éther chlorhydrique correspondant à un alcool primaire) :



Il y a ici une fonction carbure chloré primaire; en réitérant ou en poursuivant l'action de l'élément halogène, on obtient un dérivé bisubstitué dans la chaîne latérale, puis trisubstitué; ainsi, le méthylbenzène donne successivement le chlorure de benzylidène $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}(\text{Cl})^2$ (dichlorométhylphène), puis le chlorure de benzényle $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CCl}^3$ (trichlorométhylphène).

Si l'on opère au contraire à froid, ou à chaud en présence d'iode, la substitution se fait dans le noyau aromatique, et l'on obtient ainsi des dérivés correspondant aux phénols, et qui peuvent, dans le cas des carbures possédant une seule chaîne latérale, exister sous les trois modifications isomériques : ortho, méta et para. Ainsi, le toluène donne :



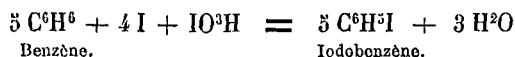
Il se forme, en réalité, dans ce cas, un mélange d'isomères para et ortho en proportions à peu près égales.

En opérant avec un excès d'élément halogène, on effectue le remplacement successif de tous les atomes d'hydrogène fixés au noyau. Ainsi, le benzène en présence de chlore et d'iode donne finalement C^6Cl^6 (hexachlorophène).

A froid, l'action de l'élément halogène est très lente, le carbure se comporte comme s'il était saturé. En présence du chlorure d'aluminium, elle est très rapide et ne change pas de sens.

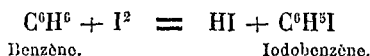
L'iode ne donne pas directement naissance à des produits de substitution. Cela tient à ce que, à la température à laquelle on est obligé d'opérer, l'acide iodhydrique réagit sur le composé

iodé qui s'est formé, pour régénérer le carbure primitif; mais l'iode, en présence de l'acide iodique, fournit par des réactions régulières des dérivés de substitution dans le noyau; ainsi, le benzène, en opérant de 200° à 240°, donne naissance à la réaction suivante :



Le mécanisme de la réaction peut être compris de la façon suivante : l'iode se comporte comme le chlore et comme le brome, et donne de l'acide iodhydrique en réagissant sur le carbure; puis l'hydracide, au contact de l'acide iodique, régénère l'iode; de sorte que la réaction peut se poursuivre.

L'iode réagit facilement à chaud sur les carbures benzéniques, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance à des dérivés iodés avec dégagement d'acide iodhydrique :



La température à laquelle on opère n'est pas suffisante pour amener la réduction du dérivé iodé qui se forme par l'acide iodhydrique qui se dégage. "

PRODUITS D'ADDITION HALOGÉNÉS

Ces produits d'addition n'ont été étudiés que sur un petit nombre de carbures.

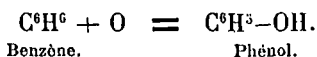
Ils se forment quand on fait réagir au soleil le chlore ou le brome sur la vapeur de l'hydrocarbure.

On arrive à fixer six atomes d'élément halogène. Comme ces carbures possèdent des fonctions éthyléniques, quand l'une d'elles est ouverte, elle fixe d'un seul coup deux atomes d'élément univalent. On devrait avoir ainsi $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2$ dichlorure de benzène¹, $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4$ tétrachlorure de benzène, et $\text{C}^6\text{H}^0\text{Cl}^6$ hexachlorure de benzène.

1. On n'a isolé jusqu'ici qu'un tétrachlorure d'un méthylbenzène dichloré et pas de dichlorures.

C'est le dérivé hexahalogéné qui, en réalité, se forme à peu près seul.

2° *Action de l'oxygène.* — L'oxygène libre a peu d'action, à froid ou à température peu élevée, sur les carbures benzéniques; cependant, en présence du chlorure d'aluminium, il donne naissance, avec le benzène, à une petite quantité de phénol :



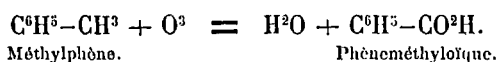
C'est là simplement un mode de formation. A haute température, l'oxygène détruit les carbures et forme avec leur vapeurs des mélanges explosifs. En revanche, les divers agents d'oxydation donnent naissance à des réaction très nettes. Si le carbure possède une chaîne latérale, sous leur influence (acide nitrique étendu, mélange chromique, permanganate de potassium) la chaîne est complètement oxydée, quelle que soit sa longueur, et remplacée par un groupement fonctionnel acide fixé sur le noyau aromatique.

Ainsi, le toluène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^3$,

l'éthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^3$,

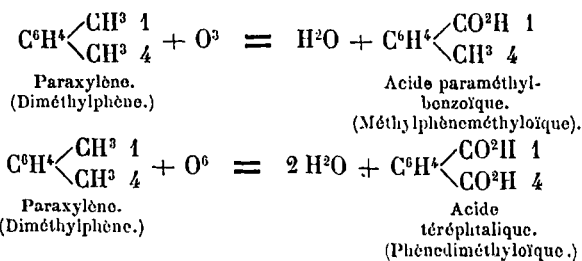
le propylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$,

donnent naissance, par oxydation, à de l'acide benzoïque :



Si le carbure aromatique possède deux chaînes latérales, quelle que soit leur longueur, elles sont remplacées successivement par deux groupements fonctionnels acide. Du reste, un carbure benzénique renfermant n chaînes latérales donnera, par une oxydation suffisante, un corps n fois acide.

Ainsi, le paraxylène 1. 4 donne d'abord le paraméthylbenzène-méthylolique, puis le benzènediméthylolique (acide téréphthalique) :



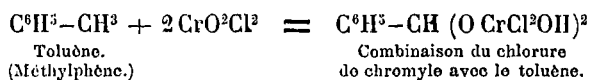
le mésitylène donne finalement le benzènetriméthylolique 1. 2. 3 (acide trimésique) $C^6H^3 \equiv (CO^2H)^3$.

De là un moyen simple de savoir le nombre des chaînes latérales qui sont attachées à un noyau benzénique. En effet, le nombre de fonctions acide obtenues dans l'oxydation se détermine facilement par la basicité de l'acide obtenu; on saura ainsi combien il y avait de chaînes latérales dans le carbure générateur.

On peut encore, au moyen de ce procédé, déterminer le nombre de chaînes latérales d'un dérivé substitué du benzène qui porte dans ces chaînes latérales des fonctions quelconques (alcool, aldéhyde, cétone, etc.). L'oxydation détermine la destruction complète de la chaîne latérale et ne laisse comme résidu qu'une fonction acide greffée sur le noyau aromatique; les fonctions grasses ont disparu dans cette oxydation.

On conçoit facilement la disparition complète des chaînes latérales en examinant la réaction en détail. Le premier produit que l'on peut isoler dans l'oxydation montre que c'est le carbone contigu au noyau aromatique qui est d'abord attaqué et transformé en fonction cétonique; puis, l'oxydation de la chaîne est normale et complète, ne laissant qu'un groupement fonctionnel acide à la place de la fonction cétonique.

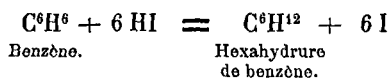
3° *Action du chlorure de chromyle* CrO^2Cl^2 (Étard). — Le chlorure de chromyle donne avec les carbures benzéniques des réactions très intéressantes. Les carbures benzéniques qui possèdent une chaîne latérale se combinent à froid avec deux molécules de chlorure de chromyle et forment un produit cristallisé :



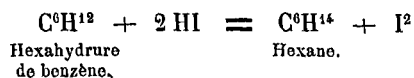
qui, au contact de l'eau, se décompose en donnant naissance à une fonction aldéhyde; le toluène engendre ainsi l'aldéhyde correspondant, le benzylal (aldéhyde benzoïque); il se forme du chlorure de chrome et de l'acide chromique (voyez Aldéhydes).

4° *Action de l'acide iodhydrique*. — L'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée, réagit sur les carbures benzéniques

en fixant d'abord six atomes d'hydrogène. On est obligé, pour effectuer cette réaction, d'opérer en tubes scellés à 280° et d'employer un grand excès de la solution iodhydrique. Le benzène donne ainsi l'hexahydrure de benzène :



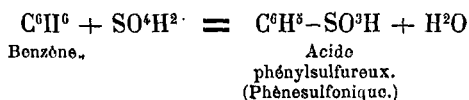
puis ultérieurement, le noyau hexagonal est rompu et il y a retour à la chaîne grasse par fixation de deux nouveaux atomes d'hydrogène (Berthelot).



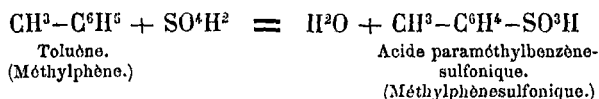
L'hydrogène libre ne se fixe pas sur les noyaux benzéniques.

5° *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique monohydraté SO^2H^2 dissout la plupart des carbures benzéniques, soit à froid, soit à l'aide d'une légère élévation de température. On obtient, règle générale, un dérivé monosubstitué résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau par le groupement univalent SO^3H .

Ainsi, le benzène donne l'acide benzènesulfonique (phénylsulfureux) :



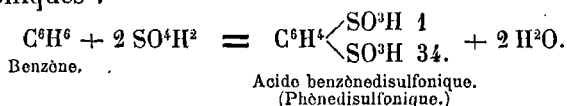
le toluène donne naissance, à côté d'un peu d'ortho et de méta dérivé, à l'acide paratoluènesulfonique :



Les acides sulfoniques ainsi obtenus ne sont pas des dérivés de l'acide sulfurique, mais bien de l'acide sulfureux. Ils régénèrent, en effet, un sulfite par fusion avec un alcali.

Dans la réaction, une des fonctions acide de l'acide sulfurique, représentée par un oxhydryle, a disparu et le corps résultant est un acide monobasique.

L'acide sulfurique fumant (acide normal chargé d'anhydride sulfurique) donne naissance à chaud à des *dérivés disulfoniques*. Ainsi, le benzène donne les acides méta- et parabenzène-disulfoniques :

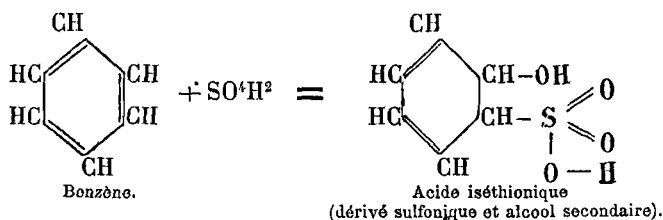


Il se forme en même temps, par l'action de l'anhydride sulfurique sur deux molécules de carbure aromatique, des composés désignés sous le nom de *sulfones*; ils renferment le groupement bivalent SO^2 =uni à deux restes de carbure. Le benzène, par exemple, donne la diphénylsulfone :

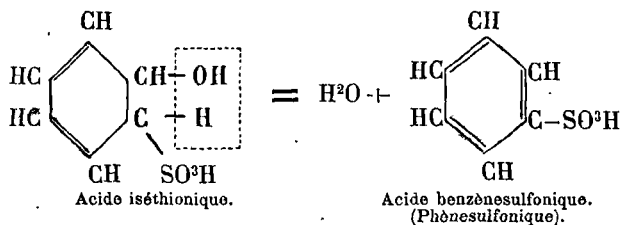


La formation des dérivés sulfoniques paraît caractériser la série des corps cycliques non saturés d'hydrogène. Il est vraisemblable cependant que cette action spéciale de l'acide sulfurique ne tient qu'à la tendance que possède le noyau benzénique à rester à l'état de combinaison non saturée.

En effet, on conçoit facilement que l'acide sulfurique donne avec une des fonctions éthyléniques du noyau un iséthionate, comme l'indique le schéma suivant :



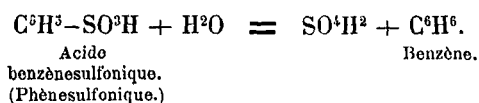
puis, ce corps, en présence de l'acide sulfurique en excès, se déshydrate et donne le véritable dérivé sulfonique :



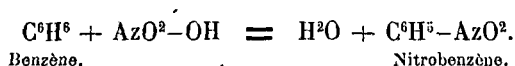
Il est bon d'ajouter que l'acide iséthionique intermédiaire n'a pas été isolé.

Les dérivés sulfonés fonctionnent comme acides et sont solubles dans l'eau; leurs sels de calcium, de baryum et de strontium y sont également solubles. Ils donnent avec le perchlore de phosphore des chlorures d'acides sulfoniques; ainsi, le benzènesulfonique donne le chlorure $C^6H^5SO^2Cl$.

A haute température (180°), l'eau, en présence d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique, régénère le carbure et l'acide sulfurique :



6° *Action de l'acide nitrique.* — L'acide nitrique fumant réagit, à froid, sur les carbures aromatiques pour donner naissance, avec élimination d'eau, à un dérivé mononitré. Le remplacement de l'atome d'hydrogène par le reste univalent AzO^2 se fait dans le noyau. Ainsi, le benzène donne le nitrobenzène (essence de mirbane) :

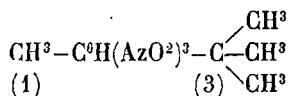


La réaction ne va pas plus loin, mais on obtient à chaud ou à froid, en présence d'acide sulfurique, des dérivés dinitrés et même trinitrés, suivant la composition du mélange acide, la température à laquelle on opère et aussi suivant le carbure employé.

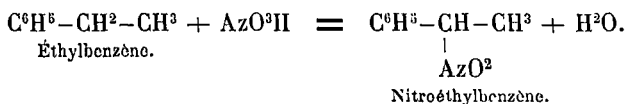
Ainsi, pour obtenir le benzène trinitré 1. 3. 5, on chauffe à 120° pendant trois jours le dérivé dinitré 1. 3. avec un mélange renfermant pour 300 grammes d'acide sulfurique fumant 120 grammes d'acide azotique.

Pour obtenir le musc artificiel (trinitropseudobutyl toluène) il suffit d'introduire l'hydrocarbure dans cinq fois son poids d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique monohydraté et de chauffer au bain-marie pendant 24 heures.

On recommence la même opération avec le dérivé nitré impur ainsi formé et l'on obtient le trinitropseudobutyltoluène :

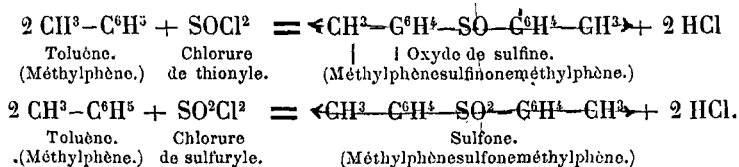


Si l'on fait agir l'acide nitrique étendu au lieu de l'acide nitrique fumant, et si l'on opère à chaud, en tube scellé, il y a formation d'un dérivé nitré dans la chaîne latérale ; c'est le carbone qui touche au noyau qui se nitre ; ainsi, l'éthylbenzène donne la réaction suivante :



Cette réaction s'effectue très aisément en opérant à 130° avec de l'acide nitrique à 5 ou 6 p. 100 d'acide. Le noyau benzénique est à peu près inattaqué dans ces conditions (Konovaloff). Ces dérivés nitrés s'oxydent ultérieurement à l'endroit même où se trouve le groupement nitré. Il se forme tout d'abord une fonction aldéhyde ou une fonction cétone, qui s'oxyde ensuite d'une façon normale.

Actions du chlorure de thionyle SOCl² et du chlorure de sulfuryle SO²Cl² en présence du chlorure d'aluminium. — Les chlorures de thionyle et de sulfuryle réagissent, à froid, sur les carbures benzéniques, en présence de chlorure d'aluminium, en donnant, le premier, des *oxydes de sulfines* (sulfinones), et le second des *sulfones*. Le toluène donne :



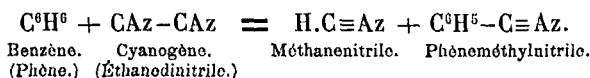
En règle générale, les produits obtenus sont symétriques, et, dans les dérivés monosubstitués du benzène, la fixation de l'atome de soufre se fait en position para.

On opère, pour faire cette réaction, de la même façon que pour la préparation des carbures homologues du benzène.

RÉACTIFS ORGANIQUES

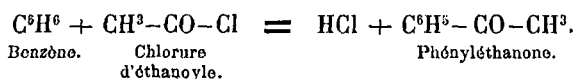
7° *Action du cyanogène en présence du chlorure d'aluminium.*

— Le cyanogène donne avec les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, des nitriles, avec dégagement d'acide cyanhydrique (Desgrez). Ainsi, le benzène donne le benzonitrile :

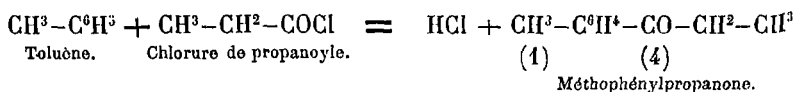


La réaction se fait à l'aide d'une légère élévation de température. On opère comme pour la préparation des homologues du benzène.

8° *Action des chlorures d'acides monobasiques en présence du chlorure d'aluminium.* — Les chlorures d'acides monobasiques réagissent sur les carbures benzéniques, en présence du chlorure d'aluminium, en donnant naissance à un dégagement d'acide chlorhydrique et à une cétone; ainsi, le chlorure d'acétyle (chlorure d'éthanoyle) donne l'éthylonebenzène (acétophénone) (Friedel et Crafts) :

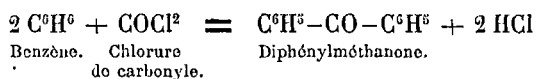


Quand il y a une chaîne latérale, la substitution se fait presque toujours en position para; ainsi, le toluène donne avec le chlorure de propanoyle le méthylpropylonebenzène 1.4 :

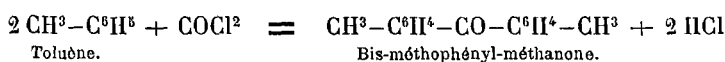


9° *Action des chlorures d'acides bibasiques en présence du chlorure d'aluminium.* — Le chlorure de carbonyle COCl^2 (dichlorométhane) réagit sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, en donnant naissance à des

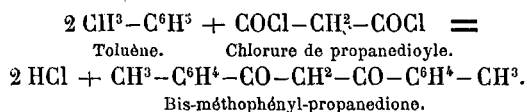
cétones symétriques ; ainsi, le benzène fournit de la benzophénone (diphénylméthanone) :



la fixation du carbonyle se fait toujours, quand cela est possible, en para relativement à l'une des chaînes carbonées du noyau aromatique. Ainsi, le toluène donne la bis-méthophénylméthanone :



Les autres chlorures d'acides bibasiques réagissent de la même façon ; ainsi, le chlorure de propanedioyle (chlorure de malonyle) donne avec le toluène la bis-méthophénylpropanedione :



EXTRACTION DES CARBURES BENZÉNIQUES DU GOUDRON DE HOUILLE

Les premiers termes des carbures benzéniques sont fournis par l'industrie qui les retire du goudron de houille par la distillation. Ce goudron peut provenir soit de la fabrication du gaz d'éclairage, soit de la fabrication du coke destiné à la métallurgie.

COMPOSITION DU GOUDRON

Le goudron est un mélange très complexe qui est d'abord soumis à la distillation de façon à en séparer 25 à 40 p. 100 de produits volatils ; le résidu, désigné sous le nom de brai, est utilisé pour divers usages industriels, entre autres pour la confection des agglomérés¹.

1. On désigne sous le nom d'agglomérés un mélange de brai et de poussière de charbon comprimé fortement et qui sert de combustible, en particulier pour le chauffage des locomotives.

Les produits passés à la distillation sont de trois ordres : *produits acides* ou solubles dans les alcalis, *produits basiques* ou solubles dans les acides, *produits neutres* insolubles dans l'eau.

I. Les produits acides solubles dans les alcalis sont :

L'acide acétique.	$C^2H^4O^2$
Le phénol.	C^6H^3OH
Les trois crésylols.	$CH^3-C^6H^4-OH$
Le phlorol.	C^8H^9-OH

et d'autres phénols encore. Il faut y joindre des thiophénols en petite quantité.

II. Les produits basiques ou solubles dans les acides appartiennent à trois classes de corps : *amines phénoliques*, *composés pyrroliques* et *bases pyridiques*.

1° *Amines phénoliques*.

Aniline.	$C^6H^5-AzH^2$
Toluidines.	$CH^3-C^6H^4-AzH^2$

2° *Composés pyrroliques*.

Pyrrol.	$C^4H^5Az.$
-----------------	-------------

3° *Bases pyridiques*.

Pyridine.	C^5H^5Az
Picoline.	C^6H^7Az
Lutidine.	C^7H^9Az
Collidine.	$C^8H^{11}Az$
Parvoline.	$C^9H^{13}Az$
Coridine.	$C^{10}H^{15}Az$
Rubidine.	$C^{11}H^{17}Az$
Leucoline.	C^9H^7Az
Lépidine.	$C^{10}H^9Az$
Cryptidine.	$C^{11}H^{11}Az$
Cespitine.	$C^8H^{13}Az.$

III. Les produits neutres sont ou des *carbures*, ou des *dérivés sulfurés* appartenant pour la plupart à la série du *thiophène*. Les carbures sont de trois ordres :

Ils appartiennent soit à la *série grasse*, soit à la *série benzénique*, soit à une série plus complexe renfermant des corps possédant plusieurs noyaux benzéniques ayant une partie commune.

Série grasse. Carbures CⁿH²ⁿ⁺² :

Pentane	C ⁵ H ¹²
Hexane	C ⁶ H ¹⁴
Heptane	C ⁷ H ¹⁶
Octane	C ⁸ H ¹⁸ .

A côté de ces carbures saturés, on rencontre encore des carbures gras appartenant à la série éthylénique; tel est l'hexène C⁶H¹² (caproylène).

2° Série benzénique CⁿH²ⁿ⁻⁶.

Benzène	C ⁶ H ⁶
Toluène	CH ³ -C ⁶ H ⁵
Xylènes	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}} \right\} \text{C}^6\text{H}^4 \text{ (trois isomères)}$
Ethylbenzène	C ² H ⁵ -C ⁶ H ⁵
Pseudo-cumène	$\begin{matrix} (1) \text{CH}^2 \\ (3) \text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^3 \\ (4) \text{CH}^2 \end{matrix}$
Mésitylène	$\begin{matrix} (1) \text{CH}^3 \\ (3) \text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^3 \\ (5) \text{CH}^3 \end{matrix}$
Hémimellitène	(CH ³) ³ ≡C ⁶ H ³ (1. 2. 3.)

Série benzénique non saturée CⁿH²ⁿ⁻⁸,

Styrolène	C ⁶ H ⁶ -CH=CH ² .
---------------------	---

Série benzénique à plusieurs noyaux benzéniques.

Diphényle	C ⁶ H ⁵ -C ⁶ H ⁵ .
---------------------	--

3° Série à plusieurs noyaux.

Naphtalène	C ¹⁰ H ⁸ "
Méthylnaphtalènes	CH ³ -C ¹⁰ H ⁷
Acénaphène	C ¹² H ¹⁰
Fluorène	C ¹³ H ¹⁰
Chrysène	C ¹⁸ H ¹²
Anthracène	C ¹⁴ H ¹⁰
Méthylanthracènes	CH ³ -C ¹⁴ H ⁹
Phénanthrène	C ¹⁴ H ¹⁰
Retène	C ¹⁸ H ¹⁴
Fluoranthène	C ¹⁵ H ¹⁰ .

Il existe en outre des composés hydrogénés (hydrures) correspondant à quelques-uns de ces carbures et des dérivés sulfurés qui sont :

Sulfure de carbone	CS^2
Thiophène	C^4H^4S
Méthylthiophène	$C^4H^3S-CH^3$

et enfin des homologues supérieurs de ce dernier.

L'ensemble de ces produits acides, basiques et neutres constitue le liquide passé à la distillation. On le rectifie et on le divise en trois portions :

La première porte le nom d'*huile légère* et distille de 60° à 200°. La seconde porte le nom d'*huile lourde* et passe de 200° à 220°; enfin le résidu est conservé à part.

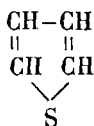
Traitement des huiles légères pour la préparation du benzène, du toluène et des xylènes. — On traite l'huile par 5 p. 100 de son poids d'acide sulfurique et l'on agite vivement, pendant une heure; on laisse reposer et l'on décante. L'acide a enlevé les produits basiques : aniline, pyridine, etc., les carbures gras et aussi du naphthalène. L'huile surnageante est lavée, puis traitée par 1 à 2 p. 100 de soude caustique, qui enlève les phénols et les acides. Le liquide décanté est fractionné enfin dans un appareil à plateaux; on sépare ainsi le benzène et le toluène du mélange des xylènes.

BENZÈNE C^6H^6

Syn. : Benzine, benzol, phène, cyclohexanetriène.

Le benzène fut découvert en 1825 par Faraday dans les produits de la distillation des huiles. Mitscherlich et Péligot l'obtinrent ensuite dans la distillation de l'acide benzoïque en présence de chaux; enfin Hofmann et Mansfeld l'isolèrent du goudron de houille, source actuelle du benzène et du toluène. La distillation des huiles légères donne vers 80° un produit constitué essentiellement par le benzène; pour l'avoir pur, on le fait cristalliser et on sépare les cristaux du liquide qui les baigne. Le benzène obtenu ainsi est désigné sous le nom de

benzène cristallisable; il n'est pas encore pur et renferme environ 1/2 p. 100 de thiophène :



dont on peut démontrer la présence par plusieurs réactions colorées. Ainsi, le thiophène, en présence d'acide sulfurique, réagit sur l'*isatine* pour donner une matière colorante bleue du groupe de l'*indophénine*.

Pour enlever ce thiophène, il convient d'agiter le benzène avec de l'acide sulfurique qui forme avec le thiophène un dérivé sulfoné soluble dans l'eau. Le benzène lui-même donne un dérivé sulfoné analogue, mais la réaction, dans ce dernier cas, est beaucoup plus lente. On peut aussi faire réagir sur le benzène un peu de chlorure d'aluminium qui détruit le thiophène avant de toucher au benzène (Haller) ou l'ajouter de sulfate basique de mercure qui donne une combinaison peu soluble avec le thiophène (Denigès).

Le benzène bout à 80°,4; il fond à 6°. Il est soluble dans la plupart des liquides organiques; il dissout le soufre, le phosphore, le caoutchouc, la gutta-percha, les alcaloïdes, etc., sa densité est à 0° est de 0,899, il brûle avec une flamme éclairante et très fuligineuse.

TOLUÈNE C⁶H⁵-CH³

Il a été découvert par Pelletier et Walter dans les produits de la distillation des résines. On peut l'obtenir dans la distillation du baume de Tolu, ou mieux dans la distillation des acides toluïques en présence de chaux. (Hirschleriff)

L'industrie le retire du goudon de houille. Il bout à 110°,3 quand il est pur, mais le produit commercial renferme du méthylthiophène décelable par la réaction de l'*isatine* en présence d'acide sulfurique. Sa densité à 0° est de 0,882.

Son importance industrielle est considérable. Il sert en

effet à préparer les toluidines, l'aldéhyde et l'acide benzoïque : C^6H^5-CHO et $C^6H^5-CO^2H$.

Carbures C^8H^{10}

ÉTHYLBENZÈNE $C^2H^5-C^6H^5$

L'éthylbenzène se prépare le plus facilement au moyen de la méthode de MM. Friedel et Crafts, en faisant réagir sur le benzène l'éthane bromé C^2H^5Br , en présence du chlorure d'aluminium; il bout à 134° .

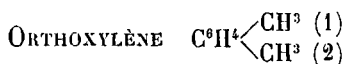
XYLÈNES

Les trois xylènes existent dans les produits de la distillation de la houille passant de 136° à 141° . Le plus abondant est le métaxylène. Le produit brut renferme 20 à 25 p. 100 de paraxylène, 10 à 15 p. 100 d'orthoxylène et le reste est du métaxylène.

Pour séparer ces isomères, on agite le mélange avec de l'acide sulfurique qui dissout l'ortho et le méta en donnant naissance à des acides sulfoniques et qui ne touche pas au paraxylène. Le mélange des acides sulfoniques est neutralisé par le carbonate de baryum qui sépare l'acide sulfurique en excès et laisse en dissolution le métaxylènesulfonate et l'orthoxylènesulfonate de baryum. Ceux-ci sont transformés en sels de sodium par l'action du carbonate de sodium et la liqueur filtrée est concentrée. L'orthoxylènesulfonate de sodium cristallise facilement. On le purifie et on en régénère l'orthoxylène pur, soit par l'action de l'acide sulfurique, soit, mieux, par l'action de l'acide phosphorique en présence de vapeur d'eau.

Le métaxylènesulfonate de sodium, décomposé à son tour donne le métaxylène.

Quant au paraxylène resté indissous, on le traite par l'acide sulfurique fumant, et l'on en fait, par la méthode que nous venons d'exposer, un sel de sodium que l'on purifie par cristallisation, et qu'on décompose à la façon ordinaire.

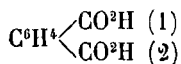


Syn. : Diméthylphène 1.2.

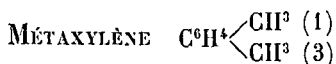
Ce carbure bout à 142°-143°. Oxydé par l'acide azotique étendu, il donne d'abord de l'acide orthotoluïque :



puis de l'acide orthophtalique :



Le chlore, à chaud, attaque successivement les deux chaînes latérales, en donnant un dérivé monochloré, puis un dérivé dichloré :

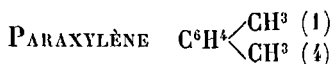
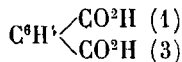


Syn. : Diméthylphène 1.3.

On l'obtient à l'état de pureté absolue en partant de la métaxylydine à laquelle on enlève le groupement AzII^2 au moyen de l'acide azoteux et de l'alcool absolu, ou de l'azotite d'amyle (voyez Diazoïques).

Ce carbure bout à 137°-138°; sa densité à 0° est de 0,878.

Oxydé, il donne l'acide isophtalique (métaphtalique) :



Syn. : Diméthylphène 1.4.

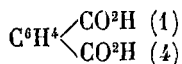
Le paraxylène se retire du mélange des isomères venant de la distillation des carbures du goudron de houille. On peut, au lieu de faire cristalliser le sel de sodium de l'acide sulfo-

nique, faire cristalliser l'acide lui-même :



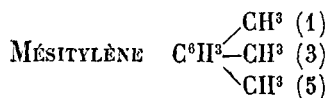
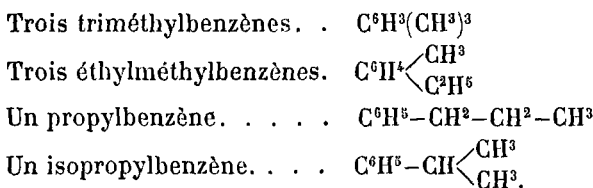
qui est peu soluble dans l'eau en présence de l'acide sulfurique.

Le paraxylène, à l'état de pureté, bout à 136°-137°. Il cristallise dans la glace et fond à 15°; sa densité à 19° est de 0,862. Il s'oxyde par l'acide nitrique étendu en donnant d'abord l'acide paratoluique $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO}^2\text{H}$, puis l'acide téréphtalique (paraphtalique) :



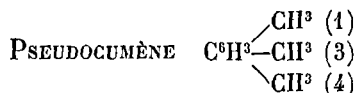
CARBURES BENZÉNIQUES C^9H^{12}

Il existe huit isomères des carbures C^9H^{12} ; ce sont :



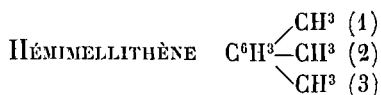
Syn. : Triméthylphène 1.3.5, triméthylbenzène 1.3.5.

Ce carbure, qui existe dans le goudron de houille, se prépare par la déshydratation de l'acétone (propanone) sous l'influence de l'acide sulfurique. Il bout à 162°-163° et donne facilement un dérivé trinitré caractéristique qui fond à 232°.



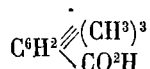
Syn. : Triméthylbenzène 1. 3. 4., triméthylphène 1.3.4.

Se trouve dans le goudron; il bout à 170°, et sa densité à 0° est de 0,8643.



Syn. : Triméthylbenzène 1. 2. 3., triméthylphène 1.2.3.

Existe dans le goudron de houille, mais a été obtenu d'abord par la distillation, en présence de chaux, de l'acide isodurylique :



Il bout à 168°-170°.

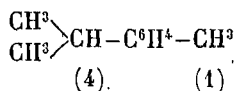
Nous passerons sous silence les autres isomères qui sont connus et nous ne décrirons que le cymène.



Syn. : Paraméthylisopropylbenzène, paramétho-éthylméthylphène.

Ce carbure a une importance théorique considérable, tant à cause de sa formation à partir du camphre et de l'essence de térébenthine, que par sa présence dans un certain nombre d'essences naturelles (essence de cumin, etc).

Pendant longtemps, le cymène obtenu à partir du camphre a été considéré comme le parapropylméthylbenzène. M. Widmann a montré que c'est en réalité un para-isopropylméthylbenzène :



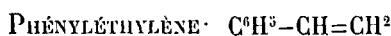
Le cymène se prépare en traitant le camphre par le sulfure de phosphore (soufre et phosphore).

Il bout à 175°-176°; sa densité à 0° est de 0,8722.

CARBURES BENZÉNIQUES A CHAÎNE LATÉRALE POSSÉDANT UNE FONCTION ÉTHYLÉNIQUE

Les chaînes latérales des carbures benzéniques appartiennent en réalité à la série acyclique et se comportent comme telles.

La création d'une fonction éthylénique dans celles-ci se fait, en général, par les mêmes procédés, et la fonction éthylénique créée possède les mêmes propriétés que dans la série grasse. Nous ne parlerons ici que du phényléthylène que l'on pourra prendre pour type.

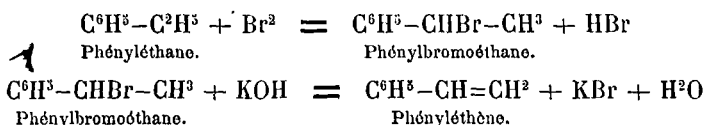


Syn. : Styrolène, cinnamène, styrol, éthénylbenzène, éthénylphène.

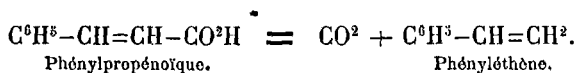
Le styrolène a été extrait d'abord du styrax par Bonastre en 1831. Il existe dans le goudron de houille.

On le prépare en partant, soit de l'éthylbenzène, soit de l'acide cinnamique.

Dans le premier procédé, on chlore ou on brome à chaud l'éthylbenzène et on traite ensuite le dérivé formé par la potasse alcoolique qui enlève une molécule d'acide halogéné :



Dans la seconde méthode, on chauffe l'acide cinnamique au voisinage de son point d'ébullition dans un ballon à long col. Il se dégage de l'acide carbonique et le styrolène distille :



Le phényléthylène bout à 144°-145° et sa densité à 0° est de 0,925.

Il fixe Br² en donnant C⁶H⁵-CHBr-CH³Br.

Il possède la singulière propriété de donner sous l'influence du temps, à froid, ou plus rapidement à la température de 200°, un polymère vitreux, très réfringent, désigné sous le nom de *métastyrol* et qui sert pour coller les lentilles dans les divers appareils optiques. Chauffé, ce métastyrol régénère le styrolène.

CARBURES BENZÉNIQUES A FONCTION ACÉTYLÉNIQUE DANS LES CHAINES LATÉRALES

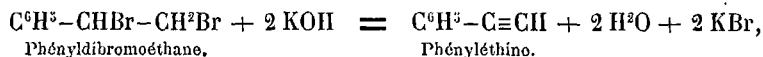
Ces carbures possèdent par leur fonction acétylénique toutes les propriétés des carbures analogues de la série grasse, ainsi, les carbures acétyléniques vrais de la série acyclique précipitent les réactifs cuivreux et argentique et donnent, par hydratation, naissance à des cétones : il en est de même des carbures acétyléniques vrais de la série aromatique ; en réalité, ce sont des fonctions grasses ayant comme chaîne latérale un noyau aromatique. Nous prendrons comme type le phénylacétylène.



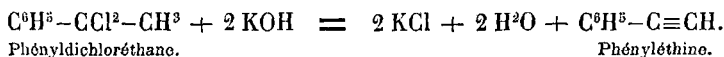
Syn. : Éthynylbenzène, éthynylphène, phényléthine.

Les modes d'obtention de ce carbure sont analogues à ceux qui permettent d'obtenir une fonction acétylénique dans la série grasse.

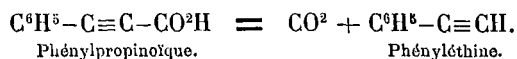
En effet, le bromure d'éthylène donne, par action de la potasse, alcoolique, l'acétylène (éthine) ; de même le bromure de phényléthylène donne le phénylacétylène :



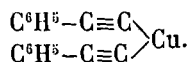
l'éthane dichloré $\text{CH}^3-\text{CHCl}^2$, traité par la potasse en présence de l'alcool donne l'acétylène (éthine) ; de même, le phényléthane dichloré donne le phénylacétylène :



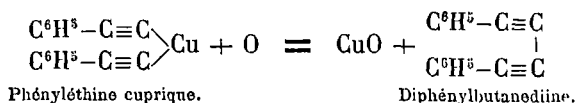
Il se forme encore en soumettant à l'action de la chaleur l'acide phénylpropionique (phénylpropinoïque), méthode d'obtention tout à fait comparable à celle qui permet d'obtenir l'éthine en partant du propinoïque $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$:



C'est un liquide à odeur forte, aromatique, bouillant à 139°-140°; il donne avec le chlorure cuivreux en solution ammoniacale le dérivé suivant :



Celui-ci, oxydé par le ferricyanure de potassium, donne le diphenyldiacétylène (Baeyer) :



CARBURES POSSÉDANT PLUSIEURS RESTES BENZÉNIQUES (PHÉNYLES)

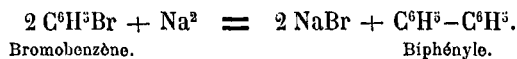
Dans le benzène, on peut, théoriquement, remplacer successivement les six atomes d'hydrogène par des restes phényle univalents; puis, chacun de ces phényles peut, à son tour, donner lieu au remplacement de ses atomes d'hydrogène par des restes univalents et la série de composés que l'on prévoit ainsi peut être extrêmement considérable. En réalité, la classe des dérivés de cet ordre est encore peu nombreuse.

Il y a peu de généralités à faire sur ce groupe de composés, nous n'en décrirons que deux qui pourront servir de types : le biphenyle et le triphénylbenzène.

PHÉNYLBENZÈNE $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}^6\text{H}^5$

Syn. : Diphényle, biphenyle.

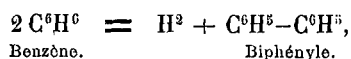
Formation. — 1° On l'obtient par la méthode de Fittig en faisant réagir le sodium sur une solution de bromobenzène dans l'éther ou le benzène :



2° Il se forme aussi, en petite quantité, quand on chauffe

l'acide benzoïque en présence de la chaux. Rappelons qu'il se fait souvent surtout, dans cette réaction, du benzène.

Préparation. — Pour le préparer, on a recours à un procédé indiqué par M. Berthelot. — On fait passer lentement des vapeurs de benzène dans un tube de fer chauffé au rouge; il se dégage de l'hydrogène et le biphényle passe à la distillation :

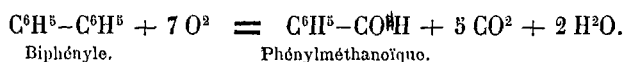


le biphényle est condensé dans une allonge suivie d'un autre récipient. On obtient ainsi 50 p. 100 du rendement théorique.

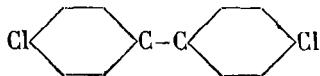
Propriétés. — C'est un corps cristallisé en larges paillettes incolores, fondant à 71° et bouillant à 254°.

On peut obtenir, par hydrogénation, un dihydrure et un tétrahydrure; mais si l'on se sert d'un agent de réduction énergique, on revient immédiatement au benzène.

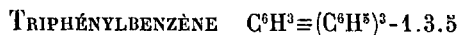
L'oxydation par l'acide chromique en solution acétique brûle un des noyaux et le transforme en acide carbonique :



Le chlore attaque difficilement le biphényle, mais, en présence du trichlorure d'antimoine, la réaction s'opère et produit principalement du paradichlorobiphényle symétrique :



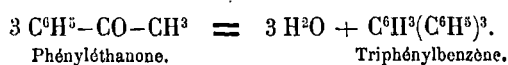
En chauffant le biphényle avec un grand excès de chlorure d'iode, on obtient un composé très stable $\text{C}^6\text{Cl}^5 - \text{C}^6\text{Cl}^5$ (perchlorobiphényle). Les acides nitrique et sulfurique donnent des dérivés de substitution, en para généralement.



Syn : Triphénylbenzine symétrique.

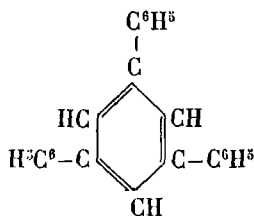
On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhy-

drique dans l'acétophénone, ou bien encore, en chauffant cette cétone avec l'anhydride phosphorique :



Nous avons vu que, sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acétone ordinaire $\text{C}^6\text{H}^3\text{-CO-CH}^3$ se condense pour donner du mésitylène ou triméthylbenzène 1. 3. 5. Nous avons affaire ici à une réaction absolument analogue, aussi le corps produit est-il également symétrique, les positions des groupements phényle étant respectivement 1. 3. 5.

Ce corps fond à 169° et bout à 300° . L'acide chromique, en solution acétique, l'oxyde et le transforme en acide benzoïque. Si on considère la formule du triphénylbenzène :



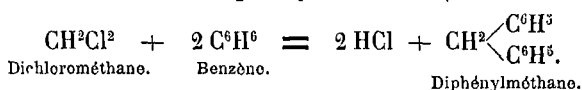
on voit que, dans cette réaction, c'est le noyau central qui a été oxydé, car l'oxydation des noyaux latéraux eût donné de l'acide trimésique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^3$ 1. 3. 5.

CARBURES BENZÉNIQUES RENFERMANT PLUSIEURS NOYAUX BENZÉNIQUES UNIS PAR UN RESTE DE CARBURE GRAS

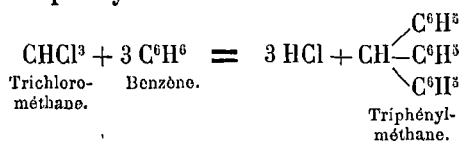
Ces carbures peuvent être obtenus par quelques méthodes générales. Les deux premiers termes, le *diphénylméthane* et le *triphénylméthane*, ont une importance considérable, car ils représentent le squelette carboné d'un certain nombre de matières colorantes très employées.

Préparations. — 1° *Par action des chlorures et des bromures des carbures saturés sur le benzène, en présence du chlo-*

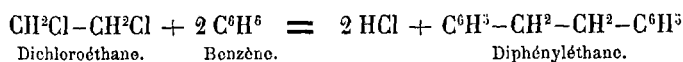
rure d'aluminium. — Les dérivés halogénés des carbures saturés de la série grasse réagissent à froid, ou à une température peu élevée, sur les carbures benzéniques, en présence du chlorure d'aluminium, pour remplacer les atomes d'halogène par autant de restes de carbures benzéniques. Ainsi, le chlorure de méthylène (dichlorométhane), en présence du chlorure d'aluminium, donne le diphenylméthane (Friedel et Crafts) :



Le chloroforme (trichlorométhane) donne dans les mêmes conditions le triphénylméthane :

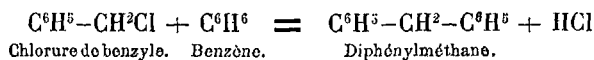


L'éthane dichloré 1. 2 (chlorure d'éthylène) donne le diphenyléthane :

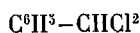


Le tétrachlorométhane ne conduit pas au tétraphénylméthane, mais donne surtout du triphénylméthane.

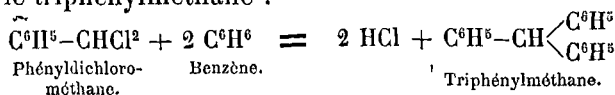
2° *Au moyen des dérivés halogénés des carbures benzéniques.* — On peut rattacher à la méthode que nous venons de décrire celle qui consiste à faire réagir un carbure benzénique chloré dans la chaîne latérale, sur un carbure benzénique, en présence du chlorure d'aluminium; le toluène chloré (chlorure de benzyle) $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{Cl}$ réagit sur le benzène pour donner le diphenylméthane (Friedel et Crafts) :



De même, le toluène dichloré (chlorure de benzylidène) :

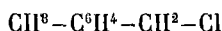


donne le triphénylméthane :

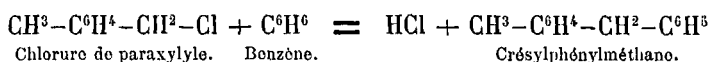


Jusqu'ici, on n'a pas réussi à préparer d'une façon certaine le tétraphénylméthane que l'on devrait théoriquement obtenir par cette même méthode, en faisant réagir le phényltrichlorométhane $C^6H^3-CCl^3$ sur le benzène.

On peut faire réagir ces dérivés chlorés, non pas sur le benzène, mais sur le toluène ou sur ses homologues, ou bien encore partir d'un dérivé halogéné d'un xylène ou d'un carbure homologue; ainsi, le chlorure de paraxylyle :

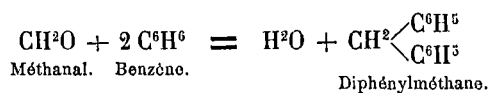


donne avec le benzène le crésylphénylméthane :

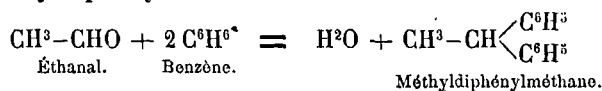


3° *Au moyen des corps à fonction aldéhydique.* — Les aldéhydes de la série acyclique, mélangés avec un carbure benzénique et additionnés peu à peu d'acide sulfurique donnent des dérivés du diphénylméthane; on obtient des dérivés du triphénylméthane si l'on opère avec un aldéhyde aromatique possédant son groupement fonctionnel attaché directement au noyau aromatique (Baeyer).

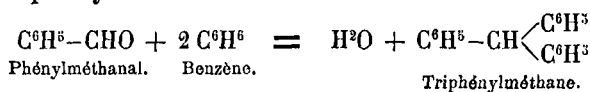
Le méthanal donne avec le benzène le diphénylméthane :



L'éthanal donne le diphenyléthane 1.1 qui n'est autre qu'un méthyldiphénylméthane :

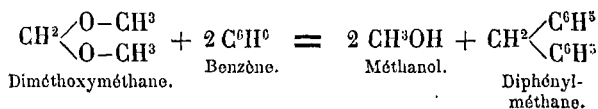


Le phénylméthanal (aldéhyde benzoïque) donne avec le benzène le triphénylméthane :

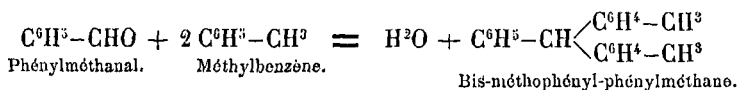


Les acétals se comportent de même, mais, dans ce cas, il s'élimine non pas une molécule d'eau, mais deux molécules

d'alcool. Ainsi, l'acétal méthylique donne avec le benzène et l'acide sulfurique la réaction suivante :

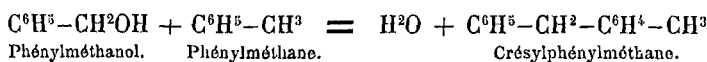


Il est clair qu'en remplaçant le benzène dans chacune de ces réactions par le toluène ou un autre carbure benzénique, on obtient des dérivés du di- ou du triphénylméthane substitués dans le noyau benzénique. Ainsi, l'aldéhyde benzoïque donne avec le toluène la réaction suivante :



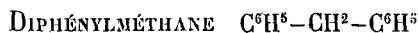
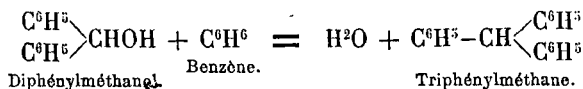
4° *Au moyen des alcools de la série benzénique.* — Si l'on prend un alcool renfermant un reste benzénique, un phényle par exemple, et si on le fait réagir sur un carbure benzénique, en présence d'un agent de déshydratation (acide sulfurique, chlorure de zinc, anhydride phosphorique), on obtient un dérivé diphénylé.

Ainsi, l'alcool benzylique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}_2\text{OH}$ réagit sur le toluène en donnant le crésylphénylméthane. L'eau est éliminée aux dépens d'un atome d'hydrogène du noyau du carbure benzénique et de l'oxhydryle alcoolique :



De même, si l'on prend un alcool contenant deux phényles, on obtient par condensation avec les carbures benzéniques, des dérivés renfermant trois noyaux benzéniques.

Le diphénylméthanol donne avec le benzène le triphénylméthane :

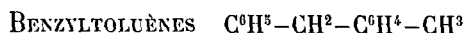


Le diphénylméthane, qui s'obtient par les méthodes générales que nous venons d'indiquer, se prépare le plus facilement

par l'action du chlorure de benzyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Il bout à 261-262° et fond à 26-27°. Il possède une odeur agréable d'orange.

Oxydé par le mélange chromique, il donne la benzophénone $C^6H^5-CO-C^6H^5$ (diphénylméthanone).

Ce corps est le noyau des *auramines*.



Comme le prévoit la théorie, il peut y avoir trois isomères de ces carbures; tous trois sont connus. L'action du chlorure de benzyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, donne un mélange d'ortho et de parabenzyltoluène.

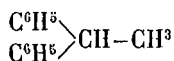
L'*ortho* bout à 258-260°.

Le *para* à 267°.

Le *méta* à 268°-269°.

DIPHÉNYLÉTHANES

On connaît les deux diphényléthanes prévus par la théorie; ce sont: le diphényléthane symétrique $C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$ et le diphényléthane dissymétrique:



Le dérivé symétrique bout à 284° et fond à 52°; le dissymétrique bout à 268°-271°.

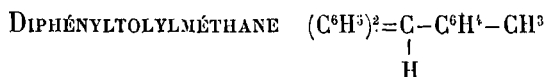


Obtenu d'abord par l'action du chlorure de benzylidène sur le mercure-phényle (Kékulé et Franchimont), il se prépare par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzène et de chloroforme (Friedel et Crafts). Il bout à 358-359° et fond à 93°.

Il donne avec deux molécules de benzène une combinaison moléculaire fondant à 75°.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit le triphénylcar-

binol $(C^6H^5)^3 \equiv C-OH$. Ce corps est le noyau des *rosanilines* et des *aurines*.



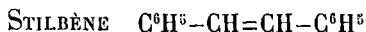
Le dérivé para s'obtient au moyen du diphenylcarbinol, du toluène et de l'anhydride phosphorique.

Il fond à 70°.

La combinaison méta (support de la fuchsine) fond à 59°.

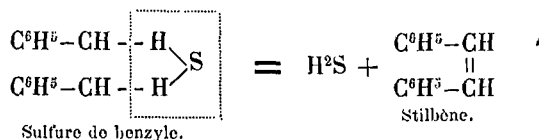
CARBURES A DEUX NOYAUX BENZÉNIQUES AYANT UNE CHAÎNE GRASSE A FONCTION ETHYLÉNIQUE OU ACÉTYLÉNIQUE

Les carbures appartenant à ce groupe ne sont pas assez nombreux pour prêter à des généralités; nous nous contenterons de dire quelques mots de l'histoire du *stilbène* et du *tolane*.

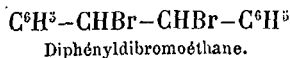


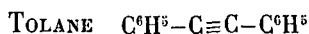
Syn. : Diphenyléthylène, toluylène.

Ce carbure se prépare en chauffant le sulfure de benzyle. Celui-ci perd de l'hydrogène sulfuré et donne du stilbène :



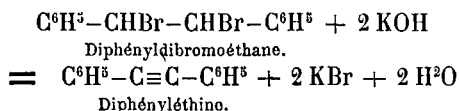
Il fond à 124° et distille à 306°; il fixe comme les carbures éthyléniques, par simple addition, deux atomes de chlore ou de brome pour donner des dérivés du diphenyléthane; tel est le dérivé bromé :



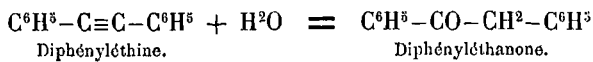


Syn. : Diphénylacétylène, diphényléthine.

On l'obtient en traitant le bromure de stilbène par la potasse alcoolique. C'est en somme la méthode générale qui sert à l'obtention des carbures acétyléniques, dans la série grasse :



Il fond à 60° et distille au-dessus de 360° sans décomposition; il se comporte comme les carbures acétyléniques substitués et donne une cétone par hydratation : la désoxybenzoïne (Béchal) :



Syn. : Naphtaline, naphène.

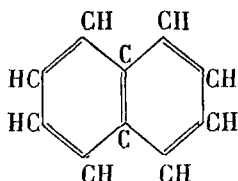
L'étude du groupe naphtalénique doit se faire comme celle du groupe benzénique; c'est le naphtalène qui est le noyau de la série et de beaucoup le plus important, c'est donc surtout son histoire que nous allons retracer.

CONSTITUTION DU NAPHTALÈNE

Le naphtalène répond par sa composition élémentaire et sa grandeur moléculaire à la formule $C^{10}H^8$. Il se comporte comme un corps saturé et donne directement, avec les acides nitrique et sulfurique, le chlore et le brome, des dérivés de substitution.

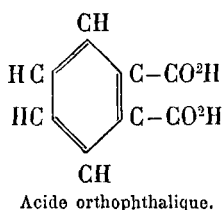
• Nous allons établir qu'il possède deux noyaux benzéniques ayant deux atomes de carbone communs (formule d'Erlen-

meyer) et que l'on peut le représenter par le schéma suivant :



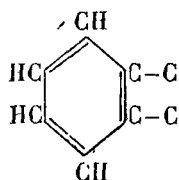
Cette preuve faite, sa constitution sera connue, puisque nous connaissons celle du benzène.

1° *Le naphthalène possède au moins un noyau benzénique ayant deux chaînes latérales en position ortho.* — En effet, l'oxydation du naphthalène donne de l'acide o. phtalique (benzènediméthylolique); or, celui-ci, dont la constitution est connue puisqu'on l'obtient en partant de l'orthodiméthylbenzène, répond à la formule :



Nous connaissons, d'après cela, la position de huit atomes de carbone du naphthalène. Il ne reste plus qu'à déterminer la position des deux derniers.

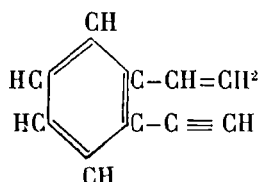
Nous sommes sûrs en effet d'avoir :



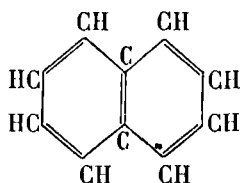
car on admet que l'oxydation ne provoque jamais la liaison du carbone avec le carbone, et, comme ce squelette existe dans l'acide phtalique, il existait forcément dans le naphthalène.

Or, si nous retranchons de $C^{10}H^8$ ce résidu C^6H^4 , il reste C^4H^4 dont il faut connaître la disposition.

• En supposant que les chaînes latérales soient ouvertes, on peut créer un petit nombre de schémas respectant la quadrivalence du carbone et répondant à la formule $C^{10}H^8$, par exemple :



Mais les corps ainsi formés sont des dérivés du benzène, ils possèdent dans les chaînes latérales des fonctions grasses et devraient, par conséquent, d'après ce que nous savons, donner les réactions de ces dernières, c'est-à-dire se comporter comme des corps non saturés (fonctions acétylénique et éthylénique). Or, rien de tel ne se passe; on est donc conduit à admettre que la seconde partie de la molécule que nous avons supposée être formée par des chaînes grasses, constitue elle-même un noyau; admettons qu'il en soit ainsi et que le naphthalène réponde au schéma suivant :

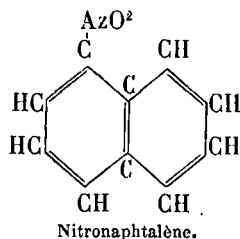


Nous pouvons démontrer qu'il renferme un double noyau benzénique.

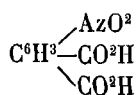
**DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE
DE LA PRÉSENCE DE DEUX NOYAUX BENZÉNIQUES
DANS LE NAPHTALÈNE**

• Traitons le naphthalène par l'acide nitrique, nous obtenons un nitronaphthalène résultant du remplacement d'un atome

d'hydrogène par un reste de molécule nitrée AzO^2 ; supposons qu'il réponde à la formule :



Oxydons ce dérivé nitré, nous obtenons de l'acide nitro-orthophtalique :

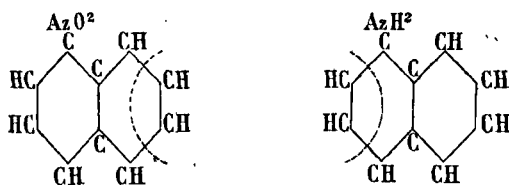


Acido nitro-orthophtalique.

Le groupement nitré est donc situé dans le noyau benzénique si le naphthalène n'en renferme qu'un seul; reprenons le nitronaphtalène et transformons, par l'action de l'hydrogène naissant, le groupement nitré en groupement amine. Ce dernier occupe la place du groupement nitré et se trouve par conséquent dans le noyau benzénique.

Oxydons ce nouveau corps, nous obtenons de l'acide phtalique, ceci veut dire que, le noyau benzénique contenant le reste amidogène ayant disparu dans l'oxydation avec cet amidogène, il doit forcément rester un second noyau benzénique, puisque l'on obtient de l'acide phtalique¹.

Les deux schémas suivants montrent comment l'oxydation s'est faite dans les deux cas :

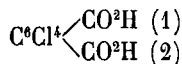


1. Un groupe amidogène ne peut disparaître par oxydation qu'en laissant à sa place de l'oxygène; par suite, si l'oxydation avait respecté le noyau benzénique en détruisant le groupe amidogène, c'est un acide oxyphthalique que l'on devrait obtenir.

On démontre encore la présence de ce double noyau benzénique en partant de la dichloronaphtoquinone $C^{10}H^4Cl^2O^2$. Celle-ci oxydée, donne de l'acide orthophtalique :



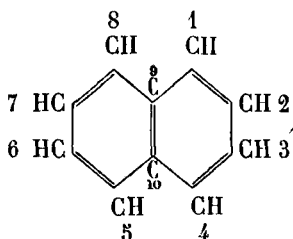
on en conclut que sa formule est $C^8H^4(C^4O^2Cl^2)$. Or, si l'on traite cette quinone par le perchlorure de phosphore, on obtient, par le remplacement de deux atomes d'oxygène par le chlore et aussi d'un atome d'hydrogène par le même élément, un pentachloronaphtalène $C^{10}H^3Cl^5$; le chlore se trouve donc surtout dans la partie de la molécule qui a été oxydée tout à l'heure. Or, si l'on soumet ce dérivé chloré à l'oxydation, il donne de l'acide o. tétrachlorophtalique :



Il s'ensuit donc que le noyau benzénique a été fourni cette fois par la partie de la molécule qui avait été oxydée la première fois. Il y a donc dans le naphthalène deux noyaux benzéniques ayant une partie commune.

PRÉVISION DU NOMBRE D'ISOMÈRES

Le critérium pour juger la valeur d'une formule, c'est la prévision théorique du nombre d'isomères qui doit se trouver vérifiée expérimentalement. Envisageons la formule du naphthalène et numérotions ses sommets en allant de gauche à droite dans le sens des aiguilles d'une montre :



Nous voyons facilement que, la molécule étant symétrique, les positions 1.4.5.8, sont équivalentes; en effet, si nous remplaçons l'un quelconque de ces atomes d'hydrogène par un même reste de molécule univalent ou un même atome univalent, les divers schémas ainsi obtenus sont superposables.

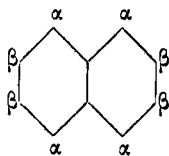
Nous voyons qu'il est encore ainsi pour les positions 2, 3, 6, 7 et les atomes d'hydrogène fixés dans ces positions ne donneront pas non plus naissance à des isomères par une seule substitution de l'un quelconque d'entre eux. Nous arrivons donc à cette prévision qu'une seule substitution effectuée dans le naphthalène par un même reste de molécule ou un même atome pourra fournir deux isomères et seulement deux.

L'expérience confirme cette vue théorique. On ne connaît, en effet, que deux mononitronaphtalènes, deux monobromonaphtalènes, deux naphtols, etc.

De même, on voit facilement qu'on peut obtenir, par deux substitutions, dix isomères¹.

De même, par trois substitutions effectuées avec un même reste, on a 14 isomères; par quatre substitutions on a 22 isomères; avec cinq, 14; avec six, 10; avec sept, 2, et avec huit, un seul.

On a désigné sous le nom d' α les positions 1.4.5.8 et sous le nom de β les positions 2. 3. 6. 7.



DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES POSITIONS α ET β

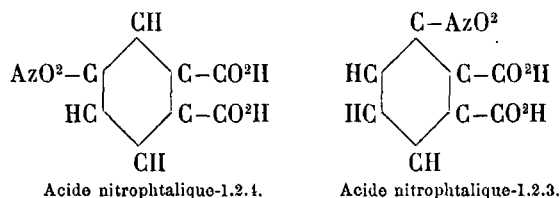
On peut déterminer ces positions soit par analyse, soit par synthèse. Établissons-les d'abord par analyse.

On connaît deux dérivés mononitrés du naphthalène. Tous

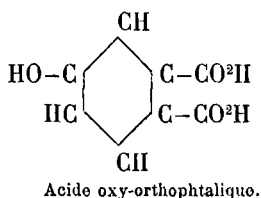
1. Les dérivés substitués en positions 1. 8 sont désignés sous le nom de *péri*.

deux, par oxydation, donnent naissance à deux acides nitrophthaliques isomères :

Ces deux dérivés ont pour formules :



Le premier, transformé en acide aminophthalique, puis diazoté en présence d'acide sulfurique, donne un acide phénol de constitution connue :

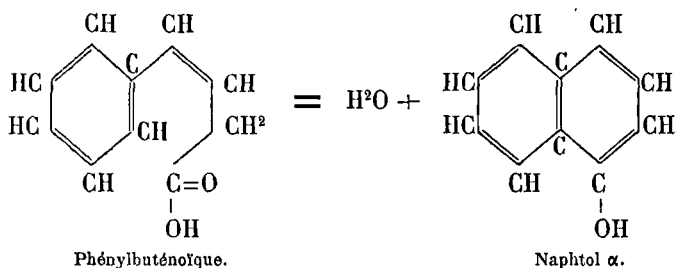


Comme la fonction phénolique a été créée à l'endroit de la fonction nitrée et qu'elle n'est point contiguë aux fonctions acides, on en déduit qu'elle est en position β dans le naphthalène ; il s'ensuit donc que le second dérivé nitré est en position α . On peut, au moyen de ces dérivés nitrés, et par le mécanisme que nous avons indiqué à propos du benzène, développer parallèlement les séries α et β . (Voy. Benzène.)

DÉTERMINATION DE LA POSITION α PAR SYNTHÈSE

On connaît, parmi les dérivés du benzène, un acide à fonction éthylénique désigné sous le nom d'acide phénylisocrotonique; il répond à la formule $C^6H^5-CH=CH-CH^2-CO^2H$; cet acide se transforme par perte d'eau, sous l'influence de la

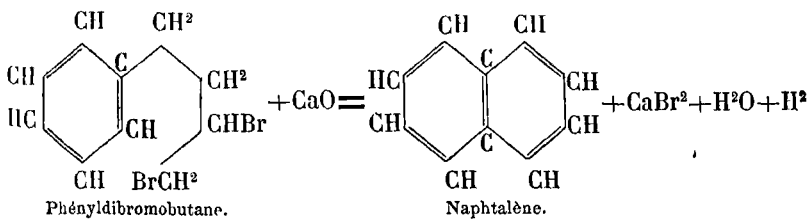
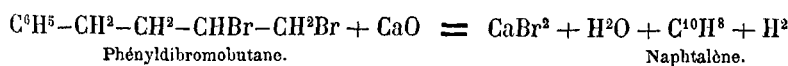
chaleur seule, en un naphtol qui, d'après son mode de formation, ne peut être que l'α naphtol :



On peut, au moyen de ce dernier, créer toute une série de dérivés correspondants. Ces deux démonstrations, par synthèse et par analyse, se prêtent un mutuel appui.

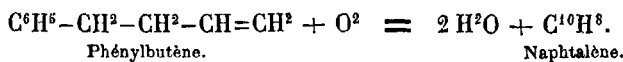
SYNTHÈSE DE CORPS A NOYAU NAPHTALÉNIQUE

On obtient le naphthalène en faisant passer le bromure de phénylbutylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CHBr-CH}^2\text{Br}$ sur de la chaux vive chauffée au rouge (Aronheim) :

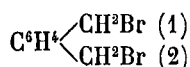


Le brome s'élimine à l'état d'acide bromhydrique et la chaîne se ferme en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

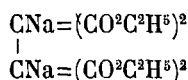
Le phénylbutylène lui-même, chauffé avec de l'oxyde de plomb, donne le naphthalène :



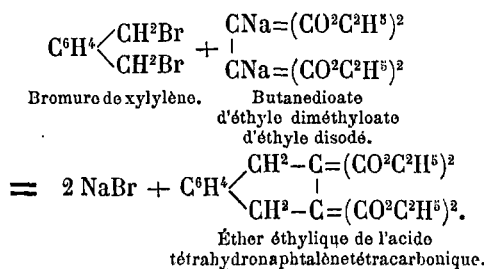
On peut encore l'obtenir synthétiquement en traitant le bromure d'orthoxylylène ou orthoxylylène dibromé :



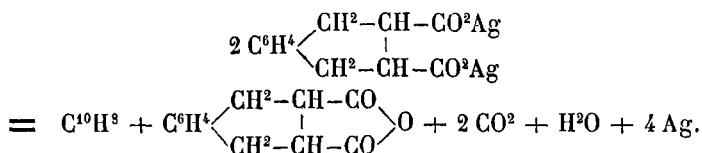
par le dérivé disodé de l'éther acétylènetétracarbonique (Baeyer et Perkin) :



On obtient d'abord l'éther éthylique de l'acide tétrahydro-naphtalènetétracarbonique :

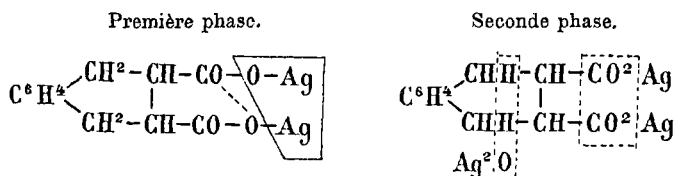


Cet éther, saponifié, donne un acide qui perd deux molécules d'anhydride carbonique et fournit l'acide tétrahydro-naphtalènedicarbonique. Celui-ci, transformé en sel d'argent et chauffé, donne du naphthalène et l'anhydride de l'acide tétrahydronaphtalènedicarbonique :



Dans une première phase, le sel d'argent se décompose en donnant l'anhydride de l'acide et de l'oxyde d'argent Ag^2O . Dans une seconde phase, cet oxyde d'argent agit comme oxy-

dant et donne du naphthalène, de l'anhydride carbonique et de l'argent :



Préparation. — Le naphthalène se produit dans un grand nombre de réactions pyrogénées; ainsi, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la plupart des huiles essentielles, les résines, etc., passant dans un tube chauffé au rouge sombre donnent naissance au naphthalène; mais c'est en réalité du goudron de houille qu'on le retire; sa présence dans ce produit est due à une réaction du même ordre que celles que nous venons de citer.

On recueille la portion des huiles provenant du goudron de houille qui passe de 180° à 250° et on la laisse refroidir; il se dépose des cristaux que l'on recueille et que l'on exprime. Ces cristaux sont constitués essentiellement par du naphthalène qu'il est nécessaire de purifier. Pour cela, on lui fait subir successivement un traitement à l'acide sulfurique et à la lessive de soude qui le débarrasse des produits basiques et des produits acides. Puis, le produit est exprimé entre deux plaques chaudes, et enfin le naphthalène est distillé ou sublimé.

Purification. — Pour l'avoir tout à fait pur, on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, ou bien on le chauffe avec un peu d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, mélange qui détruit en même temps qu'un peu de naphthalène les impuretés qui l'accompagnent. Le résidu de l'opération est lavé avec de l'eau alcaline et enfin distillé dans un courant de vapeur d'eau. Le naphthalène passe à la distillation.

Le naphthalène est solide et fond vers 80° (point voisin de la température d'ébullition du benzène). Il bout à 218°. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques.

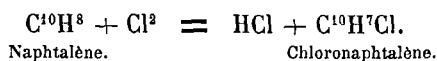
Réactions caractéristiques. — Traité par le chlorure d'aluminium en petite quantité, en présence du chloroforme, il donne naissance à une magnifique coloration bleue.

Il s'unit à l'acide picrique comme du reste la plupart des carbures cycliques non saturés, pour donner une combinaison bien cristallisée fusible à 149°; $C^{10}H^8[C^6H^2(OH)(AzO^2)^3]$.

Propriétés chimiques. — Le naphthalène se comporte vis-à-vis des agents chimiques comme le benzène, mais il est plus sensible que celui-ci, c'est-à-dire qu'il réagit avec plus de facilité; aussi la molécule naphthalénique est-elle moins stable, elle s'altère fréquemment dans ces réactions.

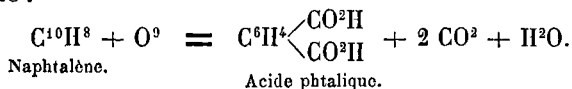
Rappelons en quelques mots l'action des différents agents chimiques.

1° *Éléments halogènes.* — Le chlore et le brome réagissent facilement sur le naphthalène, à froid et à chaud, pour donner d'abord des dérivés monohalogénés :

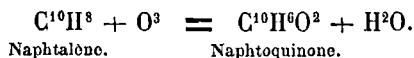


C'est surtout le dérivé α qui se forme dans ces conditions; à froid, le chlore donne un dérivé d'addition, un dichlorure $C^{10}H^8Cl^2$.

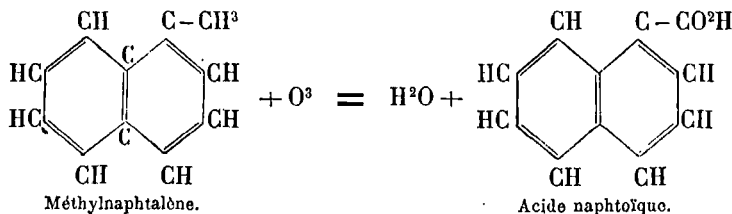
Action des agents d'oxydation. — Les agents d'oxydation énergiques (acide azotique, mélange chromique, permanganate) oxydent le naphthalène en donnant naissance à de l'acide orthophtalique :



L'acide chromique, en solution acétique, donne au contraire la naphtoquinone (voy. Quinones) :

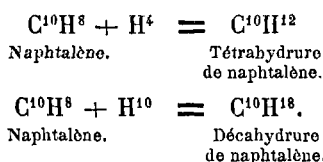


Lorsque au noyau naphthalénique sont fixées des chaînes grasses latérales, celles-ci s'oxydent comme dans la série benzénique; ainsi, le méthylnaphthalène α donne l'acide α -naphtoïque :

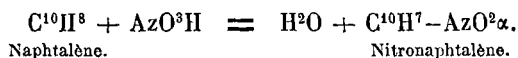


Mais ces oxydations donnent un moins bon rendement que dans la série benzénique, à cause de la destruction d'une partie du carbure naphthalénique.

3° *Action de l'acide iodhydrique.* — Le naphthalène chauffé à 280° avec l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée, donne successivement un tétrahydure, un hexahydure, un octohydure et un décahydure :

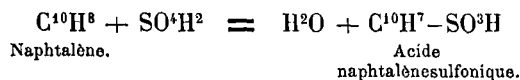


4° *Action de l'acide nitrique.* — L'acide nitrique réagit comme avec les carbures benzéniques, il donne seulement avec le naphthalène, le dérivé nitré α :



Un mélange d'acide sulfurique et nitrique donne des dérivés dinitrés.

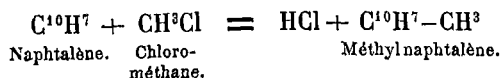
5° *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique monohydraté donne simultanément naissance aux deux acides monosulfoniques isomères α et β :



Si l'opération est effectuée à la température de 160°, avec cinq parties d'acide sulfurique pour une de carbure, on obtient des dérivés disulfonés (acides disulfoniques).

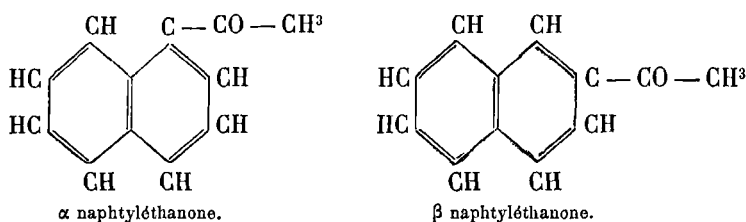
6° *Action des dérivés halogénés des carbures gras, en présence du chlorure d'aluminium.*

Les dérivés halogénés des carbures gras réagissent sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium et du sulfure de carbone pour donner les homologues du naphthalène (Roux) :



mais ces carbures ne sont pas obtenus ainsi à l'état de pureté¹, et l'on préfère généralement se servir de la méthode de Fittig et Tollens consistant à faire réagir le sodium sur un mélange de naphthalène bromé et de bromure ou d'iodure alcoolique.

Action des chlorures d'acides en présence du chlorure d'aluminium. — Les chlorures d'acides réagissent sur le naphthalène, en solution sulfo-carbonique et en présence du chlorure d'aluminium pour donner des cétones. Il se forme en même temps les isomères α et β (Leroy). Ainsi, le chlorure d'acétyle donne l' α éthanoylnaphthalène (acétylnaphthalène) et le β éthanoylnaphthalène :



MÉTHYLNAPHTALÈNES

Les deux méthylnaphthalènes prévus par la théorie sont connus.



On le prépare au moyen du bromonaphthalène, de l'iodure de méthyle et du sodium. Il bout à 231°-232° et donne une combinaison picrique fusible à 116°-117°.



Bout à 241°-242° et fond à 35°5; son picrate fond à 115°.

Les autres carbures de ce groupe ne présentent rien de particulier; leur étude est du reste loin d'être complète.

1. Il se forme, en effet, dans cette réaction des dérivés α et β qu'on ne peut séparer à l'état de pureté qu'en employant la méthode des amines (voy. Benzène).

**CARBURES NAPHTALÉNIQUES POSSÉDANT
UNE FONCTION CARBURE NON SATURÉ
DANS LA CHAÎNE LATÉRALE**

On ne connaît que les deux naphtyléthines.

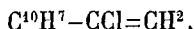


Syn. : Naphtyléthine α .

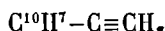
On l'obtient en partant, soit de la méthyl-naphtylcétone, soit de l'éthyl-naphtalène (Leroy).

1° On traite la méthyl-naphtylcétone $\text{C}^{10}\text{H}^7-\text{CO}-\text{CH}^3$ par le perchlorure de phosphore.

Au lieu d'obtenir, suivant la réaction ordinaire, le dérivé dichloré $\text{C}^{10}\text{H}^7-\text{CCl}_2-\text{CH}^3$, il s'élimine une molécule d'acide chlorhydrique et il se forme le dérivé éthylénique chloré correspondant, qui a pour formule :

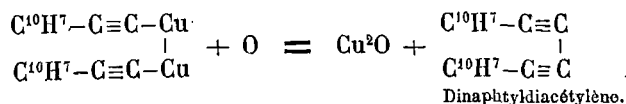


Ce corps, traité par la potasse alcoolique, donne naissance suivant la réaction habituelle au carbure acétylénique, c'est-à-dire à l' α naphtylacétylène :

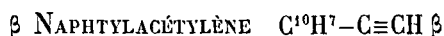


2° On traite l' α éthyl-naphtalène par le chlore en présence des rayons solaires; il se forme, entre autres produits, un dérivé bichloré en chaîne latérale qui, traité par la potasse alcoolique, donne l' α naphtylacétylène; c'est un liquide distillant dans le vide sans altération.

Il jouit de toutes les propriétés chimiques des carbures acétyléniques vrais : il précipite le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique ou ammoniacale et le nitrate d'argent en solution ammoniacale ou alcoolique; son dérivé cuprique, oxydé par le ferricyanure de potassium, se transforme en dinaphtyldiacétylène suivant la réaction :



L' α naphtylacétylène, traité par le potassium ou le sodium, donne un dérivé métallique $C^{10}H^7-C\equiv CK$ que l'acide carbonique transforme en sel potassé de l'acide α naphtylpropioïque.

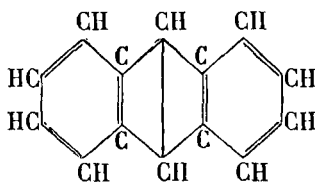


Il a été préparé par les mêmes procédés et jouit des mêmes propriétés.

GROUPE ANTHRACÉNIQUE



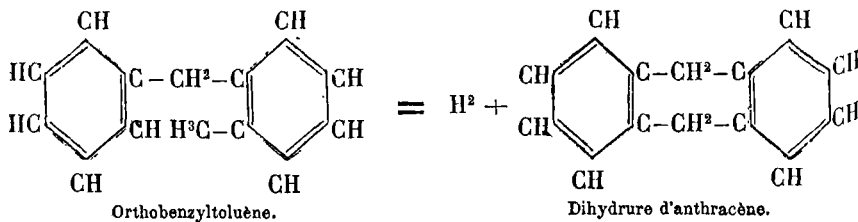
L'anthracène a une formule de constitution représentée par le schéma suivant :



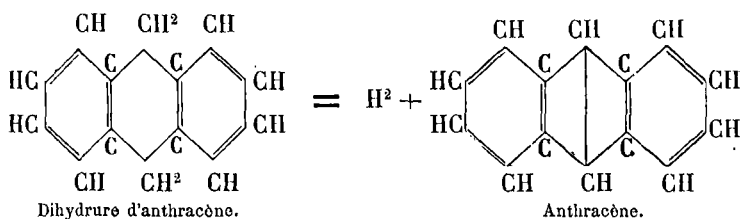
On démontre cette formule par un grand nombre de synthèses et par analyse.

DÉMONSTRATION DE LA CONSTITUTION DE L'ANTHRACÈNE PAR SA SYNTHÈSE

1° *Au moyen de l'orthobenzyltoluène.* — L'orthobenzyltoluène, soumis à l'action de la chaleur, se transforme en anthracène par perte d'hydrogène. On peut décomposer la réaction en deux phases : dans la première, le groupement méthyle de la molécule réagit sur le groupement CH qui est en position ortho dans le second reste benzénique de la molécule et donne, par perte d'hydrogène, un dihydure d'anthracène :

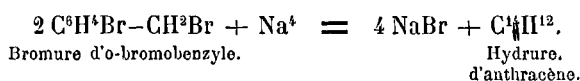


Puis, ce dihydrure perd de l'hydrogène sous l'influence de la chaleur et donne naissance à l'anthracène :

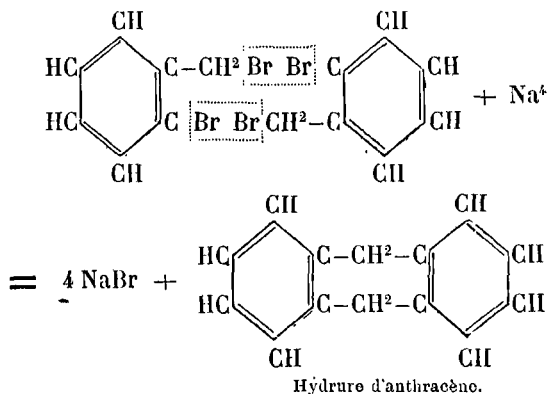


Mais cette réaction n'est pas démonstrative ; nous savons, en effet, que toute réaction pyrogénée peut donner naissance à des transpositions moléculaires. Celle que nous allons envisager maintenant n'est pas dans ce cas, puisqu'elle s'effectue à froid, mais elle présente le grave inconvénient d'être complexe.

2° *Au moyen du bromure d'orthobromobenzyle.* — Le bromure d'orthobromobenzyle réagit sur le sodium à froid et en solution étherée pour donner naissance à l'hydrure d'anthracène transformable spontanément, ou mieux sous l'influence de l'acide sulfurique, en anthracène :

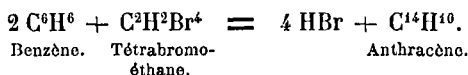


Le mécanisme de la réaction est facile à saisir ; l'atome de brome fixé sur le noyau benzénique s'élimine dans deux molécules voisines avec l'atome de brome de la chaîne latérale et donne ainsi l'hydrure d'anthracène :

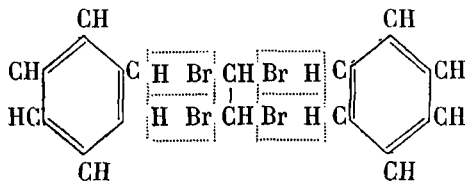


Puis, le dihydrure d'anthracène formé s'oxyde en donnant l'anthracène. Si cette oxydation a lieu sous l'influence de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide sulfureux¹.

3° *Au moyen du tétrabromoéthane, du benzène et du chlorure d'aluminium.* — Jusqu'ici, les deux synthèses que nous avons mentionnées conduisaient à l'hydrure d'anthracène; celle-ci, au contraire, fournit directement l'anthracène lui-même. Le tétrabromoéthane 1.1.2.2 (tétrabromure d'acétylène) réagit, à l'aide d'une douce chaleur, sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium pour donner de l'anthracène :



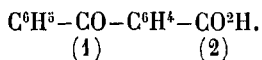
Les deux molécules de benzène réagissent simultanément par deux de leurs atomes d'hydrogène fixés à deux carbones voisins, sur deux atomes de brome appartenant aux deux atomes de carbone de l'éthine; il se dégage ainsi quatre molécules d'acide bromhydrique et l'on obtient l'anthracène :



En même temps qu'il est un procédé de synthèse, ce mode d'obtention démontre qu'il y a une valeur de combinaison échangée entre les deux carbones médians.

On peut encore établir la constitution de l'anthracène par la synthèse d'un de ses dérivés immédiats : l'antraquinone $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^2$.

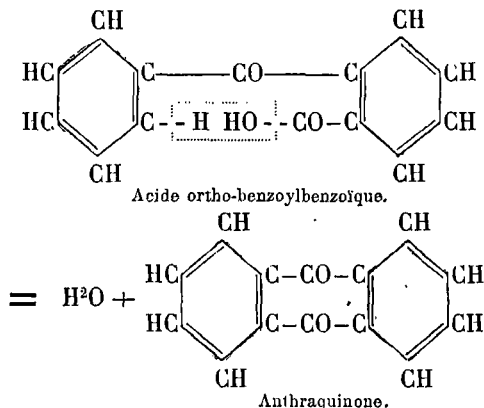
4° *Établissement de la constitution de l'anthracène par la synthèse de l'antraquinone.* — L'acide orthobenzoylbenzoïque a pour formule :



En effet, préparé au moyen de l'anhydride orthophtalique

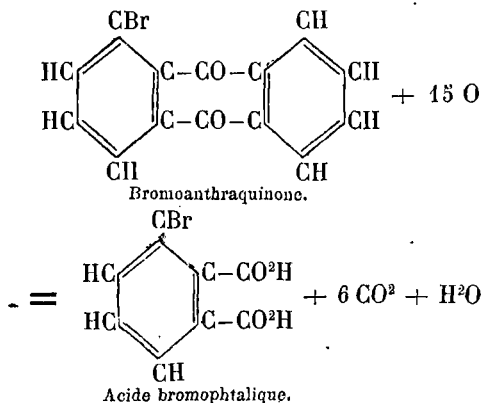
1. En réalité, la réaction est très complexe et cela est facile à comprendre. L'hydrogène naissant qui peut se former dans la réaction enlevant du brome et le remplaçant par de l'hydrogène; aussi trouve-t-on à côté d'un peu de *phénanthrène*, du *bibenzyle* (diphényléthane) et du *bitolyle*.

et du benzène, en présence du chlorure d'aluminium, il contient naturellement les deux groupements CO et CO²H en position ortho. Cet acide cétonique, traité par l'acide sulfurique, perd une molécule d'eau et donne de l'antraquinone :

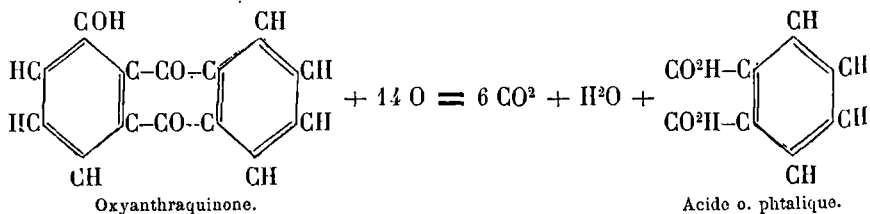


C'est l'oxydyle de la fonction acide qui s'élimine avec l'atome d'hydrogène situé en position ortho dans le noyau benzénique voisin.

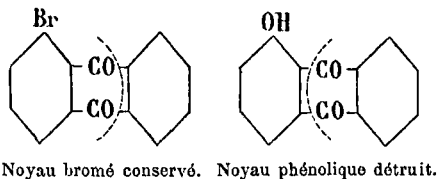
L'antraquinone, et par conséquent l'anthracène, possèdent deux restes benzéniques unis par deux atomes de carbone. — On peut démontrer la présence, dans l'antraquinone, de deux noyaux benzéniques unis aux deux restes CO, tous deux en position ortho; si, en effet, l'on prépare une bromoantraquinone en position α , en partant de l'anhydride bromophtalique, du benzène et du chlorure d'aluminium, on obtient par oxydation de l'acide bromophtalique :



Si l'on remplace l'atome de brome dans la bromoanthraquinone par un oxhydryle, c'est le noyau qui porte cet oxhydryle qui est détruit et l'on obtient alors de l'acide o. phtalique :



Il faut donc admettre que l'oxydation détruit tantôt le noyau benzénique ne renfermant pas l'atome de brome, tantôt au contraire ce même noyau dont on a remplacé le brome par un oxhydryle :



Il s'ensuit donc que l'anthraquinone et par conséquent l'anthracène possède deux noyaux benzéniques unis par deux atomes de carbone en position ortho et répond à la formule de constitution que nous avons adoptée.

ANTHRACÈNE

L'anthracène a été découvert par Dumaïs et Laurent en 1832 dans les carbures provenant du goudron de houille.

Ce carbure se forme dans un grand nombre de réactions pyrogénées ; l'essence de térébenthine, le pétrole, le toluène, un mélange de toluène et d'éthylène, passant dans un tube de fer chauffé au rouge, en fournissent une certaine quantité.

Préparation. — On le retire des huiles lourdes du goudron de houille. On recueille les huiles qui passent vers 360° et qui se solidifient. On essore la masse, on la fait cristalliser dans le xylène bouillant, puis dans l'alcool et enfin on sublime à une température aussi basse que possible.

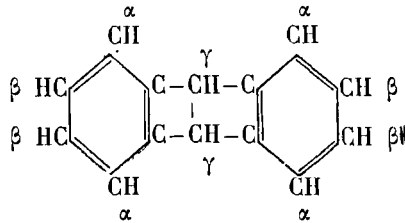
L'anthracène est solide et forme des tables clinorhombiques

qui sont fluorescentes si le produit est pur. Il fond à 213°. Dissous dans le benzène, il se transforme lentement, sous l'influence de la lumière solaire, en un polymère $C^{28}H^{20}$ désigné sous le nom de *para-anthracène* et fusible à 244°.

L'anthracène se combine avec l'acide picrique en solution alcoolique pour donner des aiguilles rouges fusibles à 170°.

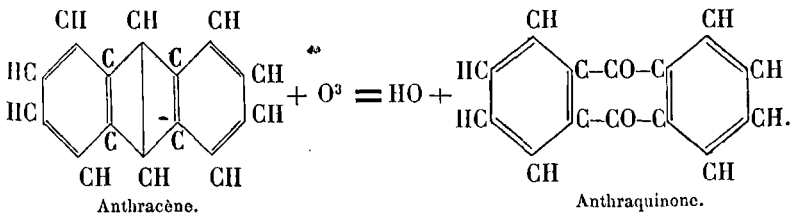
D'après ses modes de synthèse, on voit que l'anthracène possède deux noyaux benzéniques unis par deux atomes de carbone gras; ceux-ci, bien qu'en chaîne fermée, conservent leur caractère primitif et ne constituent pas un troisième noyau. Nous verrons, en effet, qu'ils donnent naissance à des alcools, à des cétones, etc. La molécule est symétrique par rapport à ces deux atomes de carbone; aussi le nombre d'isomères créés sur les deux noyaux benzéniques latéraux sera-t-il le même que celui que nous avons prévu pour le naphthalène.

Il y aura ainsi deux dérivés monosubstitués α et β .



De même, il y aura dix isomères des dérivés bisubstitués de l'anthracène, mais il ne faut pas perdre de vue que, dans ce calcul, nous avons mis à part les deux atomes de carbone du centre, sans quoi le nombre d'isomères serait beaucoup plus considérable. Ces dérivés des carbures gras sont désignés par la lettre grecque γ .

Propriétés chimiques. — Oxydé par l'acide chromique, l'anthracène donne de l'antraquinone (γ dicétoanthracène) :



Cette réaction est quantitative et sert à doser l'anthracène dans un mélange.

Le chlore et le brome donnent d'abord des produits d'addition qui, sous l'influence de la chaleur, se transforment, par perte d'hydracide, en produits de substitution.

L'amalgame de sodium, en présence de l'alcool, fixe deux atomes d'hydrogène sur le noyau central en donnant le *dihydrure d'anthracène*.

L'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée, et en présence du phosphore, donne, à 200°, un *hexahydrure*.

Le nombre de carbures homologues de l'anthracène connus jusqu'à aujourd'hui est peu considérable. On peut cependant les obtenir par trois méthodes générales : 1° par réduction des anthraquinones ou des oxyanthraquinones dérivées des homologues de l'anthracène et que l'on peut préparer directement en partant de l'anhydride phtalique et des phénols ; 2° par l'action du sodium sur un mélange d'iodures alcooliques et de dérivés bromés de l'anthracène ; 3° par l'action de la chaleur sur les homologues du diphenylméthane.

MÉTHYLANTHRACÈNES

Il peut exister, d'après ce que nous avons dit, trois méthylantracènes : deux dérivés des noyaux aromatiques et désignés par les lettres α et β , le troisième dérivé de la partie grasse de la molécule et désigné par la lettre γ .



On le trouve dans le goudron de houille. Il se forme par réduction de l'*émodyne* $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^5$, de la *chrysarobine* $\text{C}^{30}\text{H}^{26}\text{O}^7$ ou de l'*acide chrysophanique* $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^4$ sous l'influence de la poudre de zinc.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes fusibles à 199°-200°. Il donne avec l'acide picrique de longues aiguilles d'un rouge foncé qui sont dissociables par l'eau et l'alcool en leurs générateurs.

MÉTHYLANTHRACÈNE β $C^{14}H^9-CH^3$ *Syn.* : Isométhylantracène.

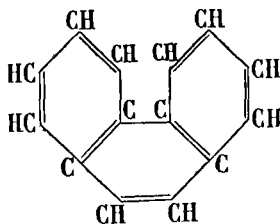
Fond à 203°.

MÉTHYLANTHRACÈNE γ $C^{16}H^9-CH^3$

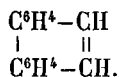
Ce carbure n'est pas connu à l'état de liberté, mais on en a préparé quelques dérivés.

PHÉNANTHRÈNE $C^{14}H^{10}$

Le phénanthrène répond à la formule de constitution suivante :



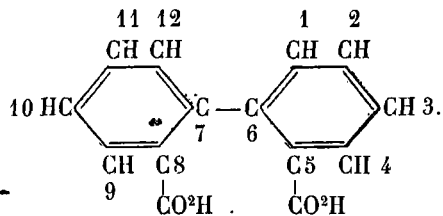
que l'on peut écrire plus simplement comme suit :



Constitution. — La constitution du phénanthrène est établie par les faits suivants :

Le stilbène (diphényléthène) $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$, le dibenzyle (diphényléthane) $C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$, le toluène $C^6H^5-CH^3$ (phénylméthane) donnent facilement, par leur passage dans un tube chauffé au rouge, le phénanthrène.

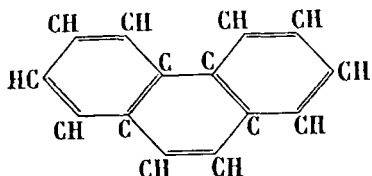
L'oxydation du phénanthrène donne un acide biphényldicarbonique qui a pour constitution :



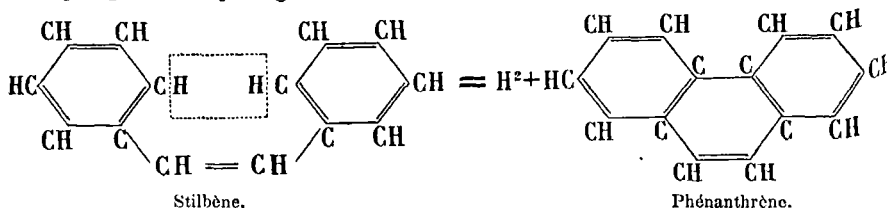
Il est, en effet, identique à un acide obtenu en partant de l'acide métanitrobenzoïque qui, transformé en dérivé azoïque,

donne, par une série de transformations régulières, l'acide biphényledicarbonique⁴.

Cette oxydation nous indique qu'il y a deux atomes de carbone attachés en position 5.8 et, comme le phénanthrène se comporte comme un corps à noyau, on est donc conduit à lui donner la formule :

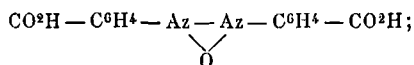


Il est donc formé de trois noyaux benzéniques ayant des parties communes; cette constitution est du reste d'accord avec les réactions pyrogénées que nous avons mentionnées plus haut; ainsi, le stilbène fournit normalement le phénanthrène par perte d'hydrogène :

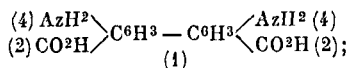


Préparation. — Il est retiré des parties du goudron de houille bouillant de 320° à 350°. Pour l'obtenir, on fractionne

1. L'acide méthanitrobenzoïque, traité par la potasse alcoolique, donne naissance à un dérivé azoxyque :



celui-ci, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit l'hydrazine correspondante $\text{CO}^2\text{H} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH} - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO}^2\text{H}$ qui, sous l'influence de l'acide sulfurique, subit une transposition moléculaire analogue à la transformation de la diphenylhydrazine en benzidine et donne :



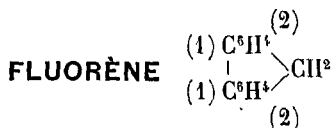
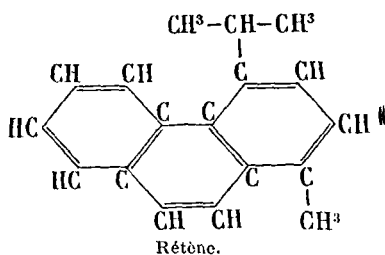
les groupements AzH^2 sont en para relativement au point d'attache des deux phényles; comme les groupements CO^2H sont en méta par rapport à ces groupements AzH^2 , ils sont en ortho par rapport à ce même point d'attache; en traitant cette base par l'azotite d'amyle, on supprime les deux groupes AzH^2 et l'on obtient l'acide biphényledicarbonique 5.8.

le produit et on recueille ce qui passe entre 339° et 342° et on le fait cristalliser dans l'alcool où il est beaucoup plus soluble que l'anthracène. On peut encore, pour le purifier, le traiter par le bichromate de potassium en solution sulfurique aqueuse. L'anthracène s'attaque plus facilement et donne de l'antraquinone. Finalement, on le combine en solution xylénique avec l'acide picrique qui donne une combinaison fusible à 145° qu'on décompose ensuite par l'ammoniaque.

Propriétés. — Le phénanthrène est un isomère de l'anthracène. Il fond à 99° et bout à 340°, il est soluble en toutes proportions dans le toluène bouillant, ce qui permet de le séparer de la majeure partie de l'anthracène qu'il renferme. Oxydé, il donne une quinone (voy. ce mot), puis, comme nous l'avons vu, l'acide biphényledicarbonique.

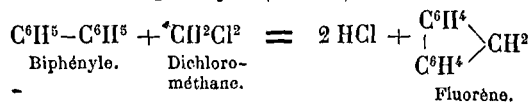
Au phénanthrène se rattache le *rétoné* qui n'est autre qu'un méthylisopropylphénanthrène :

Il fond à 98°,5 et bout à 390°.



Le fluorène existe dans le goudron de houille où il a été découvert par M. Berthelot. Il a été étudié surtout par M. Barbier.

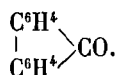
On l'obtient synthétiquement en faisant réagir le chlorure de méthylène sur le biphenyle (Adam) :



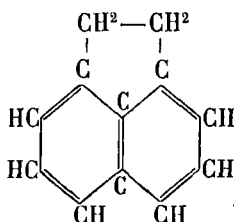
Il forme des lamelles brillantes fusibles à 112°-113° et bouillant à 294°-295°.

Préparation. — On l'extrait des portions du goudron de houille qui passent de 300° à 320°. On en fait, en solution éthérée, la combinaison picrique qu'on décompose par l'ammoniaque.

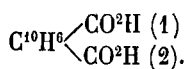
Oxydé, il donne la fluorènécétone (diphénylèncarbone) :



L'acénaphène répond à la formule de constitution suivante :



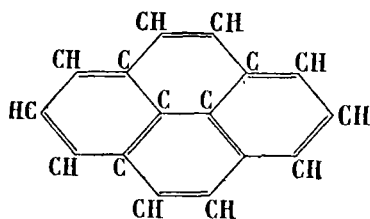
Il a été découvert par M. Berthelot dans le goudron de houille. Il cristallise en aiguilles fusibles à 95° et bout à 277°5. Oxydé par le mélange chromique, il donne de l'acide naphthalique :



Ce sont les groupements CH^2 qui se sont oxydés et transformés d'abord en fonctions cétone, puis en fonctions acide.

Le *pyrène* qui a pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^8 = \text{C}^6\text{H}^4$ fond à 148°; sa combinaison picrique fond à 222°.

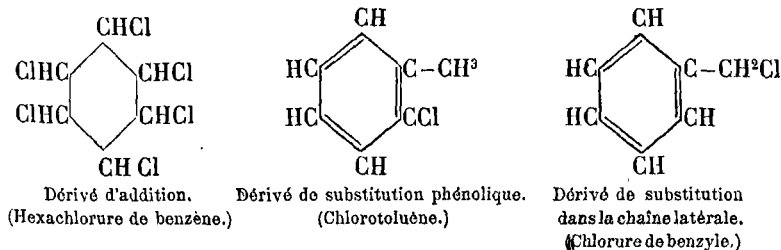
Le *chrysène*, qui a pour constitution :



fond à 250° et bout à 436°. Ces deux derniers carbures se trouvent dans le goudron de houille.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Les carbures cycliques peuvent, comme nous l'avons vu, donner naissance à deux classes de dérivés halogénés : les *dérivés d'addition* et les *dérivés de substitution*. Ceux-ci peuvent, à leur tour, être l'objet de deux subdivisions, suivant que l'atome d'halogène est placé dans le noyau ou dans une chaîne latérale. Les dérivés halogénés dans le noyau correspondent aux phénols ; dans la chaîne latérale, au contraire, ils correspondent aux fonctions de la série grasse :

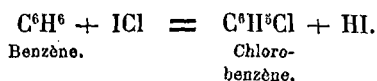


DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DE SUBSTITUTION

DÉRIVÉS DU NOYAU

Préparations. — 1° *Par l'action directe des halogènes.* — Le chlore et le brome réagissent, à froid, très lentement, sur les carbures benzéniques, en donnant naissance d'abord à un dérivé monohalogéné ; il se dégage dans cette réaction l'hydracide correspondant à l'halogène employé. Cette réaction est très lente ; elle s'accélère beaucoup lorsqu'on opère en présence d'iode, de perchlorure de fer, de chlorure d'aluminium, de chlorure d'antimoine ou de chlorure de molybdène MCl^2 .

Avec l'iode, il se forme d'abord du chlorure d'iode qui réagit sur le noyau en régénérant de l'acide iodhydrique :



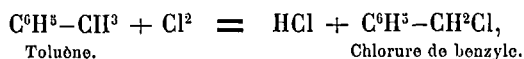
L'acide iodhydrique est, à son tour, détruit par le chlore avec formation de chlorure d'iode et d'acide chlorhydrique, et la réaction recommence :



Elle ne s'arrête pas là; successivement, tous les atomes d'hydrogène du noyau, puis ceux de la chaîne latérale peuvent être remplacés par l'élément halogène; mais, à ce moment, il se produit des ruptures qui donnent des composés renfermant moins d'atomes de carbone que le composé primitif (voy. Dérivés halogénés alcooliques).

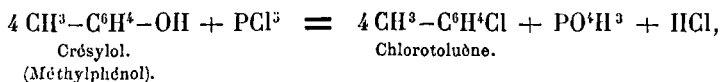
Les carbures naphthaléniques et anthracéniques réagissent avec beaucoup plus de facilité que les carbures benzéniques; la substitution se fait rapidement et en l'absence des divers adjuvants que nous avons mentionnés. La réaction du brome est si rapide avec le naphthalène, qu'on utilise parfois cette réaction pour se procurer de l'acide bromhydrique.

Si l'on opère à l'ébullition, en l'absence de tout agent de réaction, le chlore et le brome attaquent la chaîne latérale des carbures benzéniques :



La substitution peut aller plus loin et donner successivement du chlorure de benzylidène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHCl}^2$ et du phénylchloroforme $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CCl}^3$. L'iode ne réagit pas directement. •

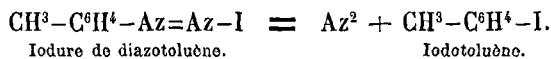
2° *Au moyen des phénols et des dérivés halogénés du phosphore.* — Les phénols réagissent à froid sur les chlorures, bromures et iodures de phosphore pour donner naissance aux dérivés halogénés correspondants :



mais cette réaction ne donne que de faibles rendements, car il se forme surtout des éthers phosphoriques et la quantité de dérivé halogéné n'atteint souvent que 2 à 3 p. 100.

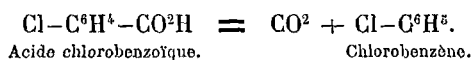
3° *Au moyen de dérivés diazoïques.* — Les dérivés diazoïques,

mis en présence des acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et d'un peu de sel cuivreux ou de poudre de cuivre donnent naissance au dérivé halogéné correspondant à l'hydracide (Sandmeyer) :

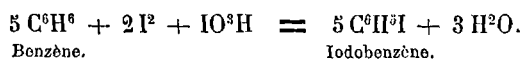


C'est là une réaction très précieuse, les diazoïques (voy. ce mot) étant obtenus à partir des amines que l'on peut préparer facilement à l'état de pureté.

4° *Par la décomposition des acides halogénés dans le noyau.* — Soumis à l'action de la chaleur, en présence de chaux en proportion ménagée et même, le plus souvent, en l'absence de cette dernière, les acides halogénés perdent de l'acide carbonique et donnent un carbure halogéné :



5° *Obtention de dérivés iodés au moyen de l'acide iodique.* — L'iode, comme nous l'avons vu, ne donne pas directement de dérivés de substitution avec les carbures ; mais, si on le fait réagir en présence d'acide iodique, la substitution s'effectue :



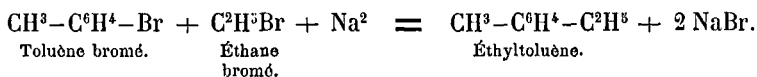
Il est nécessaire pour cela de chauffer en tube scellé de 210° à 240° (Kékulé). Ces dérivés iodés se forment encore directement par action de l'iode en présence du perchlorure de fer. On opère à 100° et en tube scellé.

Propriétés physiques. — Les dérivés monohalogénés benzéniques sont les uns liquides, les autres solides. Ils distillent à la pression ordinaire sans décomposition. Il en est de même des dérivés naphthaléniques. Leur densité est supérieure à celle de l'eau, dans laquelle ils ne sont pas solubles. Ils se dissolvent dans la plupart des autres liquides usuels.

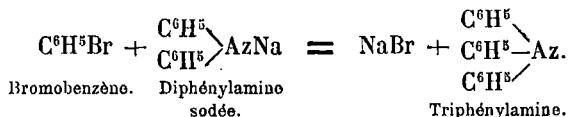
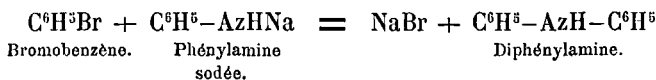
Propriétés chimiques. — *Réactions de la fonction halogénée.* — Au point de vue chimique, les dérivés halogénés du noyau présentent une stabilité très remarquable. L'atome d'halogène,

en effet, ne réagit ni sur l'ammoniaque, ni sur les alcalis caustiques, même à 300°. Seuls, le sodium et le potassium les attaquent.

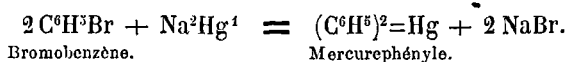
1° *Action du sodium sur un mélange d'un dérivé halogéné alcoolique et d'un dérivé halogéné phénolique.* — Nous avons vu que c'est là une des méthodes de synthèse des carbures aromatiques :



2° *Action des dérivés halogénés phénoliques sur les amines sodées.* — Les amines phénoliques sodées ou potassées réagissent, à haute température, sur les dérivés halogénés phénoliques pour donner des amines secondaires ou tertiaires (voyez Amines phénoliques) :



3° *Action de l'amalgame de sodium.* — Enfin, il faut encore signaler la réaction de l'amalgame de sodium qui donne naissance à des dérivés organométalliques du mercure.



Ces réactions se font à chaud, en solution xylénique.

4° *Réactions du noyau.* — Le noyau conserve son intégrité et la présence de l'halogène semble, au contraire, faciliter les réactions de ce dernier; aussi obtient-on avec facilité des dérivés nitrés et sulfonés.

1. Ce n'est pas là la formule de l'amalgame de sodium, la quantité de mercure qui y entre est beaucoup plus considérable; nous l'avons ainsi formulé pour la facilité de l'équation.

DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DU NOYAU

SÉRIE BENZÉNIQUE

MONOCHLOROBENZÈNE C^6H^5Cl

Syn. : Chlorure de phényle, chlorophène.

On l'obtient par l'action du chlore sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, ou du perchlorure de phosphore sur le phénol. C'est un liquide bouillant à 132° et se solidifiant à — 40°.

MONOBROMOBENZÈNE C^6H^5Br

Syn. : Bromure de phényle, bromophène.

Ce corps peut être obtenu également en partant du benzène ou du phénol : c'est un liquide bouillant à 155°.

MONOIODOBENZÈNE C^6H^5I

Syn. : Iodure de phényle, iodophène.

On le prépare soit en chauffant, en tube scellé, à 200°, du benzène avec de l'iode et de l'acide iodique, soit au moyen de l'iodure de diazobenzène, par la réaction de Sandmeyer (voy. plus haut); c'est un liquide incolore, bouillant à 185°.

DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DU TOLUÈNE

Les dérivés monohalogénés du toluène, étant des dérivés bisubstitués du benzène, peuvent exister sous les trois formes isomériques ortho, méta et para; de plus, il peut exister un quatrième isomère dans la chaîne latérale. Le chlore, à froid ou à chaud, en présence d'iode, donne surtout un mélange de dérivés para et ortho en quantité à peu près égale; le dérivé méta s'obtient en partant de la métatoluidine. L'oxydation par l'acide azotique ou le permanganate de potassium donne les acides chlorés correspondants; le mélange chromique agit de même, sauf sur le dérivé ortho qui est détruit.



Syn. : Chlorure de crésyle, o. chlorométhylphène.

On l'obtient à l'état de pureté par la méthode de Sandmeyer, en partant de l'o. toluidine ; c'est un liquide bouillant à 156°.



Syn. : Chlorure de crésyle, m. chlorométhylphène.

Il s'obtient de la même manière, mais en partant de la métatoluidine, il bout à 150°.



Syn. : p. chlorométhylphène, chlorure, de p. crésyle.

C'est un corps solide, préparé avec la p. toluidine ; il fond à 6°5 et bout à 160°.

DÉRIVÉS BROMÉS

Ils se préparent comme les dérivés chlorés correspondants.



Liquide bouillant à 182°-183°.



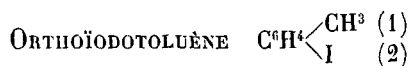
Liquide bouillant à 184°.



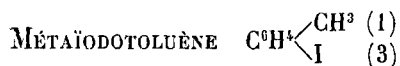
Solide fondant à 28°5 et bouillant à 185°

DÉRIVÉS IODÉS

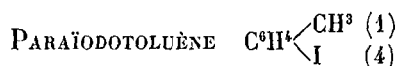
Ces dérivés s'obtiennent au moyen des toluidines correspondantes, par le procédé de Sandmeyer (voy. diazoïques).



Liquide bouillant à 205°.



Liquide bouillant à 207°.



Solide fondant à 35°, bouillant à 211°.

DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DU NOYAU

SÉRIE NAPHTALÉNIQUE

Le naphthalène peut, comme nous le savons, donner avec les halogènes deux séries de dérivés monohalogénés isomériques : les dérivés α et β ; ces deux séries de dérivés sont connues.



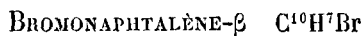
Ce corps est obtenu en chlorant le naphthalène à l'ébullition ou bien en partant de l' α naphtylamine; c'est un liquide bouillant vers 265°.



C'est un corps solide qu'on prépare au moyen du β naphtol ou de la β naphtylamine; il fond à 60° et bout à 257°.



Ce composé se prépare par bromation directe; c'est un liquide bouillant à 280°.



On l'obtient au moyen du β naphtol ou de la β naphtylamine. Ce corps, bien cristallisé, fond à 68°.

IODONAPHTALÈNE- α $C^{10}H^7I$

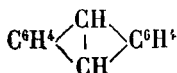
On le prépare par l'action de l'iode sur le mercurenaphthyle $Hg(C^{10}H^7)^2$. Ce corps, liquide à la température ordinaire, se solidifie par refroidissement et bout vers 305° .

IODONAPHTALÈNE- β $C^{10}H^7I$

Solide fondant à 54° , préparé au moyen de la β naphthylamine.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE LA SÉRIE ANTHRACÉNIQUE

Nous avons vu que dans l'anthracène :



les deux CH médians doivent être considérés comme des groupements gras. Quand on fait réagir le chlore ou le brome sur l'anthracène, c'est précisément sur ces CH gras que se porte l'action des halogènes. Aussi est-on obligé, pour obtenir des dérivés halogénés substitués dans les noyaux aromatiques, d'employer une méthode particulière. On recourt à la réduction par l'acide iodhydrique des anthraquinones chlorées ou bromées.

DÉRIVÉS POLYHALOGÉNÉS DU NOYAU

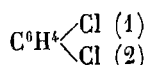
Nous signalerons seulement les dérivés chlorés du benzène qui pourront être pris pour types des diverses séries.

DICHLOROBENZÈNES $C^6H^4Cl^2$

On connaît les trois dichlorobenzènes : ortho, méta et para.

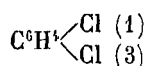
L'action du chlore sur le benzène donne principalement du paradichlorobenzène et un peu d'ortho.

L'*o*-dichlorobenzène :



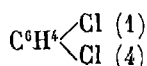
s'obtient au moyen du benzène, ou par l'action du perchlorure de phosphore sur l'ortho-chlorophénol. C'est un liquide bouillant à 179°.

Le *m*-dichlorobenzène :



se prépare en partant de la métachloraniline. Il bout à 172°.

Le *p*-dichlorobenzène :



est un solide fondant à 56° et bouillant à 173°. On peut l'obtenir en faisant agir le perchlorure de phosphore sur la paranitraniline ou sur le parachlorophénol.

TRICHLOROBENZÈNES $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3$

Les trois trichlorobenzènes prévus par la théorie sont connus.

On les obtient par des méthodes analogues aux précédentes et en particulier en chlorant les dichlorobenzènes.

Le *trichlorobenzène* 1.3.5¹ fond à 63°⁵ et bout à 208°.

Le *trichlorobenzène* 1.2.4 fond à 17° et bout à 213°.

Le *trichlorobenzène* 1.2.3, peu soluble dans l'alcool, fond à 54°, bout à 218°.

TÉTRACHLOROBENZÈNES $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4$

Les deux isomères possibles sont connus.

On les prépare en chlorant directement le benzène, ou en partant des trichlorobenzènes.

PENTACHLOROBENZÈNE C^6HCl^5

Il ne peut exister qu'un seul dérivé répondant à cette formule; il fond à 86° et bout à 276°.

1. Les dérivés 1.3.5 sont désignés parfois sous le nom de *symétriques*, les dérivés 1.2.3 sous le nom de *contigus* et les dérivés 1.2.4 sous le nom d'*ordinaires*.

HEXACHLOROBENZÈNE C⁶Cl⁶

Ce dérivé, encore appelé *chlorure de Julin*, s'obtient en chlorant le benzène en présence du chlorure d'iode ou du perchlorure d'antimoine. Il se forme aussi quand on fait passer des vapeurs de chloroforme dans un tube chauffé au rouge.

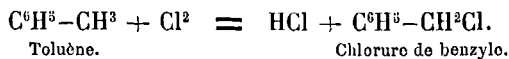
Il fond à 226° et bout à 326°. Il est insoluble dans l'alcool froid et peu soluble dans l'alcool bouillant.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DANS LES CHAINES LATÉRALES

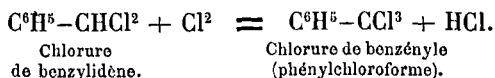
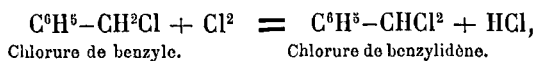
Les dérivés halogénés des chaînes latérales sont, en réalité, de véritables dérivés de la série grasse et, comme dans celle-ci, suivant que la fonction carbure que l'on envisage est primaire, secondaire ou tertiaire, on peut obtenir des dérivés mono-, di- ou trihalogénés de ces fonctions. Nous allons les passer rapidement en revue, en insistant sur les procédés de préparation qui sont particuliers à la série cyclique.

DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS

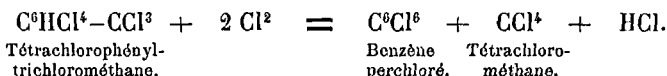
Préparations. — 1° *Par l'action des halogènes.* — Le chlore et le brome réagissent à l'ébullition sur les carbures possédant des chaînes latérales, en effectuant d'abord le remplacement d'un atome d'hydrogène de celles-ci par un atome d'halogène :



Si l'action de l'halogène est continuée, il se fait une seconde puis une troisième substitution, jusqu'à ce que la chaîne latérale soit entièrement halogénée :

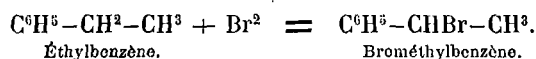


La réaction va ensuite plus loin et le noyau se chlorure à son tour ; mais, généralement, avant qu'il ne soit chloré complètement, il est partiellement scindé en deux molécules ; c'est ainsi que le tétrachlorophényltrichlorométhane se scinde en tétrachlorométhane et benzène perchloré :



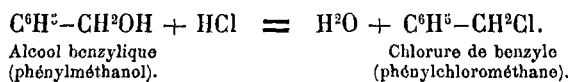
Les xylènes se comportent de même.

Le brome réagit moins facilement que le chlore, mais à froid et au soleil, il attaque la chaîne latérale ; ainsi, l'éthylbenzène donne le bromoéthylbenzène :



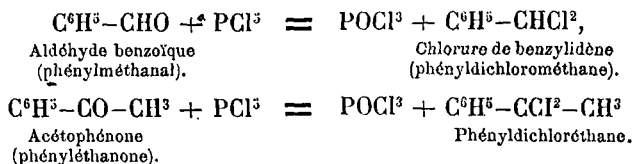
L'iode ne réagit pas.

2° *Au moyen des alcools.* — Les alcools, comme dans la série grasse, réagissent, soit sur les hydracides, soit sur les dérivés halogénés du phosphore, pour donner naissance aux dérivés halogénés correspondants :



DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS

On les obtient, comme nous l'avons vu, par l'action prolongée de l'halogène sur les carbures, ou bien encore par l'action des dérivés halogénés du phosphore sur les aldéhydes ou les cétones :

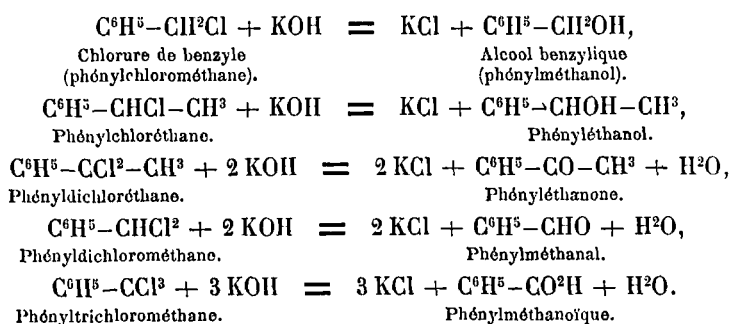


. DÉRIVÉS TRIHALOGÉNÉS R-CCl³

On les prépare par l'action des dérivés halogénés du phosphore sur les acides, ou encore par l'action prolongée du chlore sur les dérivés dihalogénés soumis à l'ébullition.

On ne connaît du reste que le phénylchloroforme C⁶H⁵-CCl³ qui appartienne à ce groupe.

Propriétés. — Les dérivés halogénés des chaînes latérales possèdent toutes les propriétés des fonctions halogénées de la série grasse. Saponifiés, les dérivés monohalogénés régénèrent les alcools, les dérivés dihalogénés, les aldéhydes ou les cétones, et les dérivés trihalogénés, les acides correspondants :



Ces saponifications s'effectuent le mieux avec l'oxyde de plomb en présence de l'eau.

L'action des alcoolates alcalins et des dérivés organométalliques du zinc est la même que dans la série grasse.

Nous ne décrivons comme exemple qu'un seul des dérivés halogénés de chaque classe.

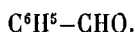
CHLORURE DE BENZYLE C⁶H⁵-CH₂Cl

Syn. : Toluène chloré α, éther chlorhydrique de l'alcool benzylique, phénylchlorométhane, chlorométhylphène.

On le prépare par l'action du chlore sur le toluène bouillant; on l'obtient encore par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool benzylique.

C'est un liquide bouillant à 176°.

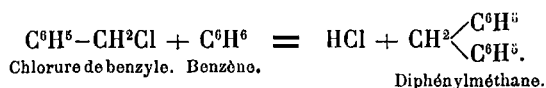
Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il se transforme en alcool benzylique; chauffé avec de l'eau et de l'azotate de plomb, il fournit de l'alcool benzylique qui, en présence du nitrate de plomb s'oxyde et donne l'aldéhyde benzoïque :



Avec l'acide azotique on obtient de l'acide benzoïque.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il donne l'iodure correspondant : l'iodure de benzyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHI}_2$, fusible à 21° et qui ne distille pas sans décomposition. Le chlore déplace dans cette réaction l'iode de l'acide iodhydrique.

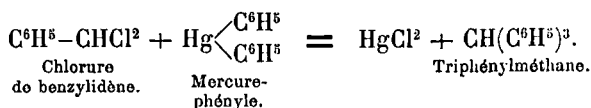
Nous avons vu plus haut que le chlorure de benzyle réagit sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner le diphenylméthane :



Syn. : Toluène dichloré α , phényldichlorométhane, dichlorométhylphène.

On l'obtient par l'action du chlore sur le toluène bouillant et aussi en traitant l'aldéhyde benzoïque par le perchlorure de phosphore. C'est un liquide bouillant à 206° . Chauffé à 120° , en présence de l'eau, il régénère de l'aldéhyde benzoïque.

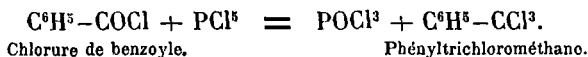
Rappelons que c'est en faisant réagir le mercurephényle sur le chlorure de benzylidène que MM. Kékulé et Franchimont obtinrent pour la première fois le triphénylméthane :



Syn. : Phénylchloroforme, phényltrichlorométhane, trichlorométhylphène.

On le prépare en faisant agir le chlore sur le toluène à

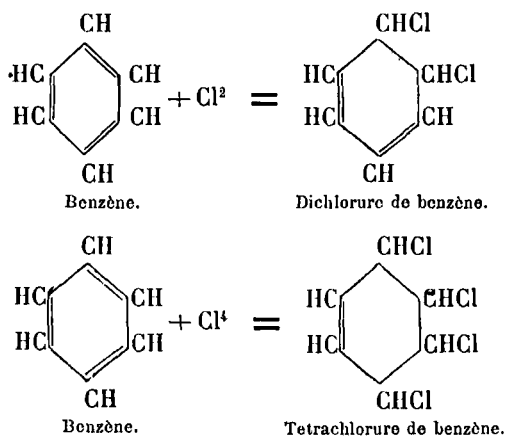
l'ébullition, mais on peut l'obtenir par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle :



C'est un liquide bouillant à 213°. Chauffé avec de l'eau, il se transforme intégralement en acide benzoïque et acide chlorhydrique.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS D'ADDITION

Les dérivés halogénés d'addition des carbures benzéniques sont peu connus. Normalement, on conçoit que ces carbures, rompant successivement chacune de leurs liaisons éthyliques fixent deux, puis quatre et enfin six atomes d'halogène. La fixation de l'élément halogène ne peut se faire que par deux atomes à la fois, puisqu'il s'agit de saturer une liaison éthylique :



Mais aucun dérivé de cet ordre n'a été isolé. On n'a pu préparer jusqu'ici que les dérivés hexahalogénés. Cette notion imprévue n'a rien cependant qui doive nous surprendre; en effet, nous avons vu que le noyau n'existe qu'en tant que combinaison non saturée; sitôt que les valences d'une liaison éthylique sont satisfaites, il retourne au type carbure gras, et celui-ci, infiniment plus apte à réagir, se sature, avant qu'une

nouvelle portion de carbure benzénique ait fixé l'élément halogène.

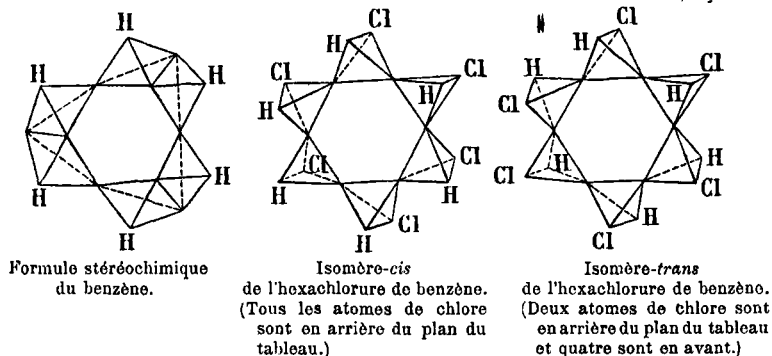
On ne connaît, à part un produit d'addition du toluène dichloré ($C^6H^3Cl^2CH^3Cl^1$), que des dérivés hexahalogénés du benzène ou des benzènes halogénés.

Préparations. — On obtient ces dérivés hexahalogénés en faisant réagir l'élément halogène sur le carbure, en présence de la lumière solaire.

Hexachlorure de benzène $C^6H^0Cl^6$.

Ce corps présente un certain intérêt, car il offre deux isomères qui sont d'ordre stéréochimique. On les obtient tous deux en faisant agir le chlore sur le benzène, au soleil ; on les sépare au moyen du chloroforme.

Si l'on considère la formule stéréochimique du benzène, on voit que, par rupture des doubles liaisons, on peut obtenir deux isomères, l'un possédant six atomes de chlore en avant ou en arrière du plan du tableau (*isomère-cis*), et l'autre ayant deux atomes de chlore en avant et quatre en arrière ou réciproquement (*isomère-trans*) :



Si l'on considère ces deux formules, on voit que celle de l'isomère *cis* a une symétrie hexagonale, l'autre au contraire n'admet qu'un plan α qu'un axe de symétrie (symétrie clinorhombique). Or, la forme cristalline d'un des isomères est précisément clinorhombique et celle de l'autre est cubique.

D'autre part, si on admet que les ruptures des liaisons éthyléniques se font aussi facilement des deux manières pos-

sibles, c'est-à-dire en avant et en arrière du plan du tableau, on voit qu'il doit se faire trois parties de l'isomère *trans* pour une partie de l'isomère *cis*. Or M. Méunier a séparé au moyen du chloroforme une partie d'hexachlorure octaédrique pour 3,5 parties d'hexachlorure clinorhombique. Tout porte donc à attribuer la formule *cis* au composé octaédrique et la formule *trans* au clinorhombique (Friedel).

L'hexachlorure octaédrique fond à 310°.

Il n'est pas attaqué par le cyanure de potassium, en solution alcoolique chaude, tandis que son isomère est transformé dans ces conditions en benzène trichloré; chauffé avec de l'eau à 200°, il donne de la pyrocatechine et du phénol (Meunier).

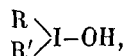
L'hexachlorure clinorhombique fond à 157°.

DÉRIVÉS IODOSÉS, IODYLÉS ET BASES IODONIUM

On désigne sous le nom de *dérivés iodosés* les corps qui renferment le résidu : $-I=O$, sous le nom de *dérivés iodylés* ceux qui possèdent le groupement :



et sous celui de *bases iodoniums* les corps qui répondent au schéma :



dans lequel R' peut être semblable à R.

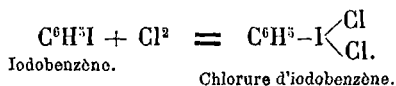
On voit que dans ces combinaisons l'iode est tri-ou quintivalent.

Ce sujet est certainement l'un des plus curieux de la chimie, car, comme nous le verrons, il conduit à établir des analogies entre l'azote, le soufre et l'iode.

Les travaux qui ont servi à créer ce groupe de composés sont dus à M. Wilgerodt, à M. V. Meyer et à ses élèves.

DÉRIVÉS IODOSÉS R-I=O

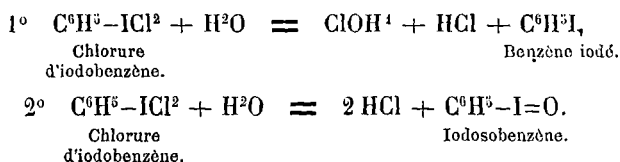
Préparations. — 1° *Au moyen des iodochlorures.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution chloroformique d'un dérivé iodé du noyau, dissous dans le chloroforme, on obtient des iodochlorures; ainsi, l'iodobenzène donne le chlorure d'iodobenzène :



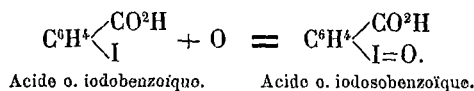
Le chlore se fixe sur l'atome d'iode qui devient trivalent.

Si le corps renferme deux ou trois atomes d'iode phénoliques, la réaction peut se répéter deux ou trois fois

Ces iodochlorures, traités par l'eau ou par la potasse, donnent naissance, principalement, aux deux réactions suivantes :



2° *Par oxydation des dérivés iodés.* — Les dérivés iodés, traités par l'acide nitrique fumant ou encore par le permanganate de potassium donnent une certaine quantité de dérivé iodosé :



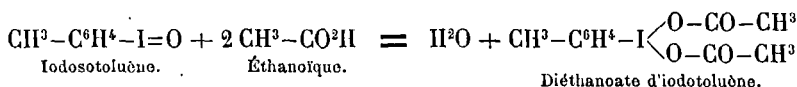
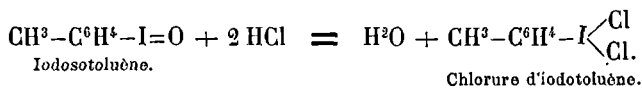
Propriétés physiques. — Les dérivés iodosés sont généralement jaunâtres; ils sont solides, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, presque insolubles dans les autres dissolvants organiques. Chauffés, ils se décomposent le plus souvent avec explosion.

Propriétés chimiques. — Les dérivés iodosés sont neutres au tournesol, mais se comportent vis-à-vis des acides comme des bases diacides; ils ont, en même temps, conservé leur caractère oxydant de dérivés oxygénés de l'iode.

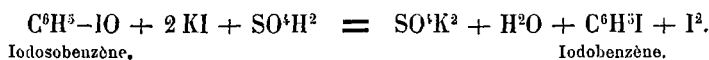
1. L'acide hypochloreux formé dans cette réaction se détruit au contact de l'acide chlorhydrique en donnant du chlore et de l'eau.

Leur caractère basique est affirmé par leur action sur les acides.

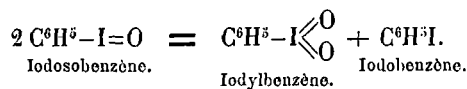
Ils donnent, en effet, aussi bien avec les acides organiques qu'avec les acides minéraux, des composés solides résultant de l'union de deux molécules acides avec une molécule du dérivé iodisé :



Action oxydante. — En présence d'iodure de potassium et d'un acide, ils mettent en liberté une molécule d'iode, en régénérant le dérivé iodé primitif :



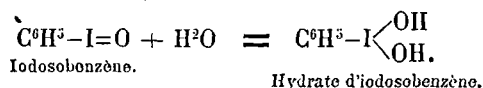
Action de l'oxygène. — Si l'on fait passer un courant d'air dans leur solution aqueuse soumise à l'ébullition, ils s'oxydent aux dépens d'une molécule de dérivé iodisé et donnent naissance aux *dérivés iodylés* :



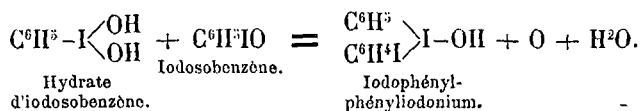
Les dérivés iodés sont entraînés par la vapeur d'eau et le dérivé iodylé fixe reste en solution. A froid et en l'absence de l'eau, cette même réaction s'effectue au bout d'un temps très long.

Action de l'acide sulfurique. — Si l'on dissout une partie de dérivé iodisé dans quinze parties d'acide sulfurique, on obtient une solution brune qui contient le sel d'une *base iodonium*.

Dans une première phase, l'acide sulfurique agit comme hydratant et transforme le dérivé iodisé en hydrate :

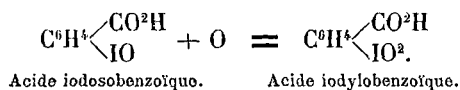


Dans une seconde phase, cet hydrate réagit sur une molécule de dérivé iodosé, élimine de l'eau et de l'oxygène et donne la base iodonium :



DÉRIVÉS IODYLÉS $\text{R}-\text{I} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

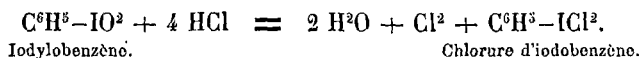
Les dérivés iodylés sont obtenus, comme nous venons de le dire, au moyen des dérivés iodosés. On a réussi à préparer quelques dérivés iodylés à fonction acide, en oxydant les dérivés iodosés, en liqueur alcaline, par le permanganate de potassium :



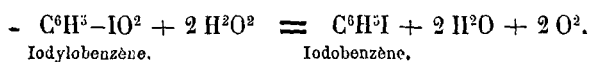
Propriétés physiques. — Les dérivés iodylés sont solides, solubles dans l'eau et à peu près insolubles dans tous les dissolvants organiques. Chauffés à sec, ils détonent avec violence.

Propriétés chimiques. — Ce sont des corps neutres qui se conduisent comme des agents d'oxydation énergiques et la plupart de leurs caractères les rapprochent des peroxydes.

1° *Action de l'acide chlorhydrique.* — Traités par l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore en même temps qu'il se forme le chlorure correspondant au chlorure iodosé :

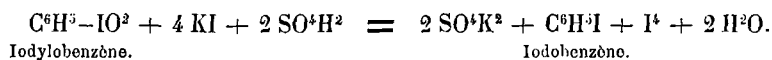


2° *Action de l'eau oxygénée.* — La réaction précédente permet de comparer l'iodylobenzène à un peroxyde, le peroxyde de plomb, par exemple; celle-ci est du même ordre; il y a, en effet, décomposition simultanée des deux corps mis en présence avec formation d'oxygène et d'un dérivé iodé :

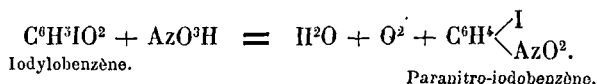


3° *Action de l'iodure de potassium.* — Mis en présence de

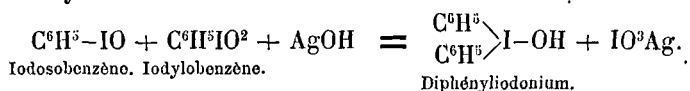
l'iodure de potassium en solution aqueuse acide, ils mettent en liberté quatre atomes (deux molécules) d'iode :



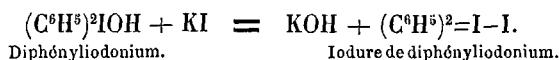
4° *Action de l'acide nitrique.* — L'acide nitrique fumant réagit avec énergie et l'on obtient en même temps qu'un dégagement d'oxygène un dérivé à la fois nitré et iodé :



Nous avons vu que l'action de l'acide sulfurique sur les dérivés iodés conduisait à l'obtention de *bases iodonioms*, mais celles-ci renferment dans le noyau de l'iode qu'il n'est pas possible d'enlever. On arrive, au contraire, à obtenir des bases iodonium en faisant réagir, en milieu aqueux, l'oxyde d'argent humide, sur un mélange à molécules égales d'iodosobenzène et d'iodylobenzène.

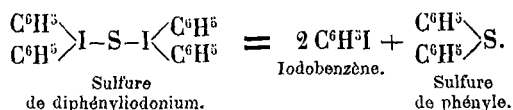


On agite vigoureusement le mélange pendant trois à quatre heures et on filtre. Pour avoir la base à l'état de pureté, on la transforme en iodure, au moyen de l'iodure de potassium :



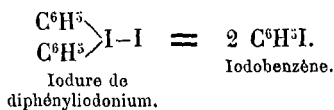
L'iodure, presque insoluble dans l'eau froide, est recueilli et traité par l'oxyde d'argent humide. On obtient ainsi une solution qui possède les propriétés d'une base forte. Jusqu'ici, cette base n'a pas pu être isolée de sa solution. Elle bleuit le tournesol et donne des sels cristallisés avec la plupart des acides.

Le sulfhydrate d'ammoniaque la précipite en jaune, mais le précipité se détruit rapidement en donnant de l'iodure et du sulfure de phényle :



DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES BASES IODONIUM

Ces corps, qui ne sont autres que les sels halogénés des bases iodoniums, cristallisent très bien dans l'eau, où ils sont très peu solubles à froid. Leur solubilité va en décroissant du chlorure à l'iodure. Soumis à l'action de la chaleur, ils se dédoublent en deux molécules de dérivés halogénés du noyau :

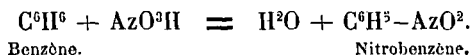


Il est remarquable de voir l'iode, élément électronégatif (acide) par excellence, devenir électropositif (basique) par l'adjonction de groupements eux-mêmes électronégatifs. On conçoit facilement que l'azote, élément neutre, puisse donner avec l'oxygène, corps électronégatif, des composés électronégatifs; qu'il puisse de même former avec l'hydrogène, essentiellement électropositif, des corps électropositifs; mais ici, c'est l'adjonction de groupements acides comme les phényles qui vient apporter une propriété basique à un élément acide lui-même. On savait bien, il est vrai, que le soufre dans les sulfoniums est basique, mais il est dans ce cas réuni à des restes de carbures gras, à des groupements électropositifs, qui peuvent en atténuer l'acidité, et le fait en lui-même n'avait rien de trop singulier; il en est autrement ici, et les corps que nous venons d'étudier sont à ce point de vue à rapprocher et à mettre en opposition avec l'acide azothydrique, corps éminemment acide, formé avec les éléments d'un corps neutre et d'un corps électronégatif, l'hydrogène.

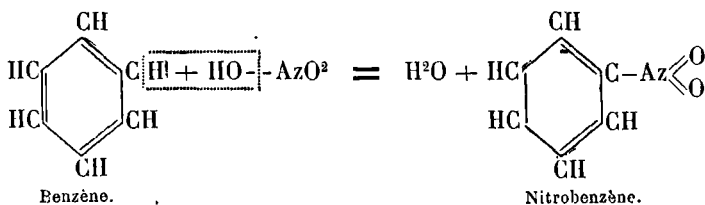
DÉRIVÉS NITRÉS DU NOYAU

Nous avons vu que les fonctions carbure saturé de la série grasse présentent, vis-à-vis de l'acide nitrique, une certaine résistance et qu'il faut les chauffer sous pression avec de l'acide nitrique de concentration déterminée, pour arriver à y introduire un reste de molécule nitrique AzO^2 . Les fonctions carbure phénolique, si l'on désigne sous ce nom les groupements $-CH=$ du noyau, réagissent, au contraire, avec facilité sur l'acide nitrique concentré pour donner, avec un rendement voisin de celui que prévoit la théorie, les dérivés mononitrés. Cette réaction, pendant longtemps, a même été considérée comme spéciale à la série aromatique.

Préparations. — 1° *Au moyen des carbures et de l'acide nitrique fumant.* — L'acide nitrique fumant réagit à froid sur les carbures cycliques en donnant naissance à des dérivés mononitrés :



L'oxyhydre de la molécule acide s'élimine avec un atome d'hydrogène du noyau en donnant de l'eau, et le reste $-AzO^2$ univalent sature la valence libre du noyau :

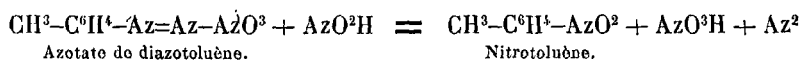


Pour effectuer cette réaction, on opère de la façon suivante : on verse, peu à peu, dans l'acide nitrique fumant, le carbure sur lequel on opère et on agite à chaque addition ; on refroidit le mélange, car si la température s'élève trop, la solution acide se colore. On est averti que la réaction s'effectue bien quand il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses qui ne pourraient être produites que par une oxydation. Une fois l'addition ter-

minée, on laisse en contact quelque temps, on verse le produit dans l'eau et on décante la couche inférieure. On la lave avec de l'eau distillée, et l'on rectifie à l'air ou dans le vide suivant la stabilité du dérivé formé. On peut effectuer cette même réaction en solution acétique, ou encore verser, peu à peu, dans le carbure un mélange d'une partie d'acide nitrique ordinaire et d'une partie à une partie et demie d'acide sulfurique; le reste de l'opération s'effectue comme il vient d'être dit. Il est rare qu'on obtienne par l'action de l'acide nitrique froid des dérivés dinitrés; mais, si l'on opère avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, suivant la proportion du mélange, la température et la durée de la nitration, on obtient des dérivés di-et trinitrés; la nitration ne va généralement pas au delà. On emploie, pour ces réactions, un mélange de deux parties d'acide sulfurique pour une partie d'acide nitrique.

Avec les dérivés monosubstitués du benzène, il se fait habituellement un mélange de dérivés ortho et para.

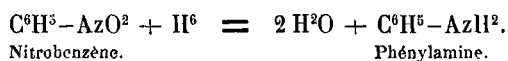
2° *Au moyen des diazoïques.* — Lorsqu'on traite un sel de diazoïque, en solution aqueuse, par la quantité théorique d'acide nitreux ou d'un nitrite, en présence de poudre de cuivre ou d'un sel de cuivre, il y a dégagement de l'azote et formation du dérivé nitré correspondant à l'azoïque (voy. Azoïques) :



Il est bon de mentionner que les azoïques sont préparés avec les amines, lesquelles sont obtenues le plus souvent au moyen des dérivés nitrés.

Propriétés physiques. — Les dérivés mononitrés des carbures benzéniques sont généralement liquides. Ils sont incolores ou faiblement jaunâtres. Ils possèdent une odeur analogue à celle de l'essence d'amandes amères, et sont plus lourds que l'eau et entraînés par sa vapeur. La plupart sont susceptibles de distiller à la pression ordinaire sans altération. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans les dissolvants organiques. Les dérivés nitrés naphthaléniques et anthracéniques sont jaunâtres et généralement solides.

Propriétés chimiques. — Les dérivés nitrés sont plus aptes à réagir que les carbures correspondants. Leur propriété capitale est de donner, sous l'influence des réducteurs, naissance aux amines phénoliques (voy. ce mot) :



Mais cette réaction n'est pas aussi simple qu'elle le paraît ; il se forme, en effet, entre le terme initial et le terme final toute une série de produits intermédiaires (voy. Azoïques phénoliques).

NITROBENZÈNE $\text{C}^6\text{H}^5\text{-AzO}^2$

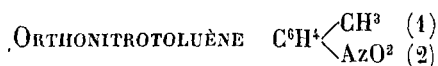
Syn. : Essence de mirbane, nitrobenzol, nitrophène, benzène nitré.

Le nitrobenzène se prépare en mélangeant, peu à peu, et en agitant à chaque affusion de benzène, 80 grammes d'acide azotique fumant et 25 grammes de benzène. Il faut avoir soin de refroidir, car la réaction dégage beaucoup de chaleur. On additionne le mélange de plusieurs fois son volume d'eau ; le nitrobenzène se rassemble au fond sous forme d'une couche huileuse plus dense que l'eau ; on le purifie par distillation fractionnée.

C'est un liquide de densité égale à 1,20, cristallisant à + 3° et bouillant à 205°.

NITROTOLUÈNES $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-AzO}^2$

Les trois nitrotoluènes prévus par la théorie sont connus. Le dérivé para et le dérivé ortho présentent une grande importance industrielle, car ils servent à la préparation des toluidines utilisées pour la fabrication des matières colorantes. On obtient par nitration directe du toluène un mélange d'ortho et de para ; l'ortho est produit en plus grande quantité quand la nitration est faite à basse température et au moyen des acides sulfurique et nitrique ; au contraire, il se forme surtout du para, quand on opère à chaud et en présence d'acide nitrique fumant.



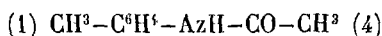
Syn. : *o.* nitrométhylphène.

c'est un liquide bouillant à 223°.

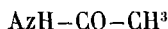


Syn. : *m.* nitrométhylphène.

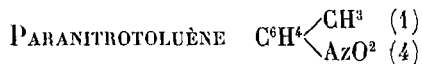
ce corps s'obtient au moyen de l'acétoparatoluidine :



On la nitre; le groupement AzO^2 vient en méta par rapport au groupement CH^3 , il ne reste plus qu'à enlever le reste :



par saponification et diazotation en liqueur alcoolique (voy. Diazoïques).



Syn. : *p.* nitrométhylphène.

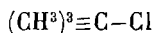
Cristallisé en larges prismes; il fond à 54° et bout à 237°.

Ces trois dérivés nitrés, réduits par l'hydrogène naissant, fournissent les amines phénoliques correspondantes : les trois toluidines.

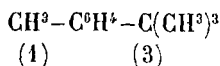


Syn. : Musc artificiel.

Pour obtenir ce composé on prépare d'abord le métapseudo-butyltoluène, en faisant réagir le chlorure de butyle tertiaire :



sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium; on obtient ainsi le corps :



Si l'on fait réagir sur le toluène le bromure d'isobutyle :



on obtient, par une transposition moléculaire, le même méta-pseudobutyltoluène (Baur).

Pour obtenir le dérivé trinitré correspondant à ce carbure, on emploie un mélange d'une partie d'acide nitrique de densité 1,5 et 2 parties d'acide sulfurique fumant, on opère à chaud et l'on prolonge suffisamment la réaction. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. C'est un corps cristallisé en aiguilles jaunâtres, fusibles à 96°-97°, et possédant une forte odeur de musc.

Ce n'est pas le seul dérivé nitré qui possède l'odeur de musc. Baur en a préparé plusieurs autres, parmi lesquels nous citerons les dérivés trinitrés du pseudobutylmétaxylène et du pseudobutyléthylbenzène. Le dérivé trinitré du pseudobutylmétaxylène est le véritable musc commercial; il fond à 140°. On le trouve dans le commerce mélangé, généralement, à l'acétanilide.

NITRONAPHTALÈNE- α $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AzO}^2$

On obtient ce dérivé en faisant réagir l'acide nitrique sur le naphthalène en solution acétique. Il cristallise en prismes jaunes, fond à 61° et bout à 304°.

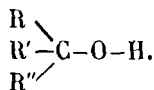
NITRONAPHTALÈNE- β $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AzO}^2$

Ce composé est obtenu en partant de l' α -naphthylamine β -nitrée : on enlève le groupe AzH^2 par l'action de l'acide azoteux en présence d'alcool absolu. Il cristallise en aiguilles jaunes fondant à 79°.

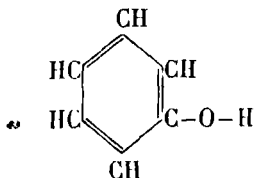
FONCTIONS DÉRIVÉES DU NOYAU

FONCTION PHÉNOLIQUE

On désigne sous le nom de *phénols* les corps qui résultent du remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'un noyau cyclique par un ou plusieurs oxhydyles -O-H. D'après cette définition même, les phénols doivent présenter une certaine analogie avec les alcools; ils ont, en effet, un oxhydyle fixé à un atome de carbone qui échange trois valences avec des carbones voisins $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Ils doivent se rapprocher des alcools tertiaires qui répondent à la formule :

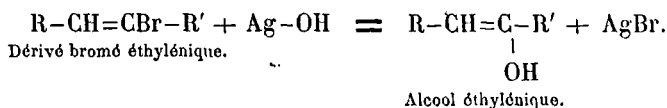


Cependant, on constate, *a priori*, une différence fondamentale entre ces deux fonctions; en effet, dans les phénols, l'oxhydyle est lié à un atome de carbone qui, échangeant deux valences avec un même atome de carbone, fait partie d'une fonction éthylénique comme le montre le schéma suivant :

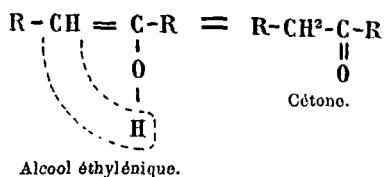


Pour avoir l'analogie la plus complète entre la fonction alcoolique et la fonction phénolique, il faudrait prendre un

corps de la série grasse ayant un oxhydryle situé sur une fonction éthylénique. On conçoit, théoriquement, que l'on puisse préparer de tels corps avec facilité. En effet, les dérivés monobromés éthyléniques sont les éthers bromhydriques correspondant à ces alcools, et on peut, par l'action de l'acétate d'argent et saponification ultérieure, ou directement au moyen de l'oxyde d'argent humide, remplacer l'atome de brome par un reste oxhydryle comme le montre l'équation ci-dessous :



Mais quand on tente cette réaction on n'obtient pas l'alcool cherché; il se produit une migration moléculaire et il se forme une cétone :



Une fonction analogue à la fonction phénol n'existe donc pas dans la série grasse et nous devons conclure que la stabilité que présente la fonction phénolique est due à l'influence du noyau.

On peut cependant, à défaut de fonction analogue, chercher s'il n'est pas possible d'établir quelques rapprochements entre la fonction alcool tertiaire et la fonction phénol et, pour cela, examiner les vitesses et les limites d'éthérification (voy. ce mot) qui ont été déterminées par Mentschoutkine.

La vitesse d'éthérification, pour les phénols, est de 0,55 à 1,45 et la limite est de 8,64 à 9,46, chiffres tout à fait comparables à ceux que donnent les alcools tertiaires; mais le caractère plus acide des phénols, leur stabilité opposée à celle des alcools tertiaires, qui perdent de l'eau avec la plus grande facilité pour donner des carbures éthyléniques, ne permettent pas de pousser plus loin l'analogie.

C'est bien à l'influence du noyau plutôt qu'à la fonction elle-même qu'il faut attribuer ces divergences, car les dérivés chlorés et bromés correspondant aux phénols et qui ont, par conséquent, leurs analogues dans la série grasse (dérivés halogénés de la fonction éthylénique), par exemple, les monochloro- et monobromobenzènes, n'échangent pas leur atome de brome contre un reste oxhydryle, même par fusion avec un alcali. Il faut, pour qu'une telle réaction puisse se faire, changer le caractère du noyau par l'introduction de certains éléments ou de certains radicaux comme des groupements nitrés ou des restes électro-négatifs : CO^2H , OH , SO^3H , Br .

Nomenclature. — Les phénols n'ont pas eu jusqu'ici de nomenclature rationnelle, on leur a donné des noms rappelant tantôt une de leurs propriétés, tantôt leur origine.

Nous ne donnerons que le nom des premiers termes de la série benzénique.

Phénol $\text{C}^6\text{H}^5\text{-OH}$.

Crésylols (3 isomères) $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-OH}$

Éthylphénols (3 isomères) $\text{C}^2\text{H}^5\text{-C}^6\text{H}^4\text{-OH}$

Xylénols (6 isomères) $(\text{CH}^3)^2\text{-C}^6\text{H}^3\text{-OH}$

Propylphénols (3 isomères) $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-OH}$

Thymol (4) $\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{>CH-C}^6\text{H}^3\text{-OH} (3)$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}^3 (1)$

Carvacrol (cymophénol) $\begin{array}{l} (4)\text{C}^3\text{H}^7 \\ \diagdown \\ (1)\text{CH}^3 \end{array} \text{>C}^6\text{H}^3\text{-OH} (2)$

Série naphthalénique

Naphtol- α $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OH } \alpha$

Naphtol- β $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OH } \beta$

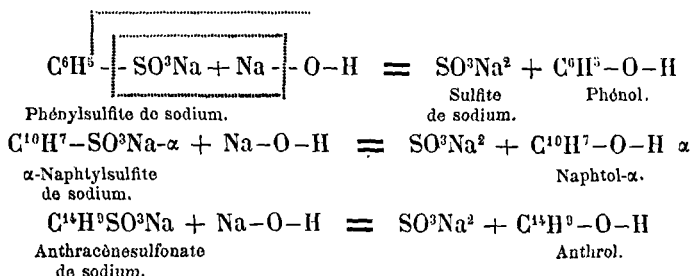
Série anthracénique

*Anthrol- α $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{OH } \alpha$

Anthrol- β $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{OH } \beta$

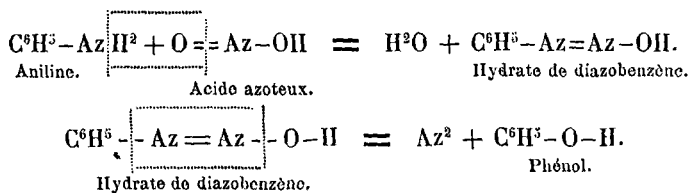
Méthodes de préparation.

1° *Au moyen des dérivés sulfonés.* — On prépare les phénols en fondant les sels de sodium des dérivés sulfonés des carbures aromatiques avec de la soude ou de la potasse :



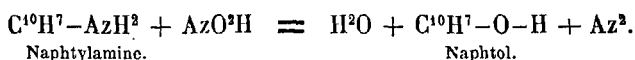
On fond, dans une capsule de fer, de nickel ou d'argent, le dérivé sulfoné avec dix fois environ la quantité théorique de soude ¹; on élève la température jusqu'à la fusion ignée (260° à 300°) et on maintient quelque temps cette température. On laisse refroidir et on traite par de l'eau acidulée au moyen de l'acide chlorhydrique. Si le phénol est soluble dans l'eau, on épuise ce véhicule au moyen de l'éther, sinon on recueille le phénol insoluble et on le purifie par distillation ou par cristallisation dans un solvant approprié.

2° *Au moyen des amines phénoliques et de l'acide azoteux.* — Les amines phénoliques, c'est-à-dire celles qui résultent du remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau par un groupe AzH², traitées à froid par l'acide azoteux, en présence d'acide sulfurique, fournissent d'abord un composé diazoïque qui se détruit en solution aqueuse, sous l'influence d'une faible élévation de température, pour donner naissance à un phénol; ainsi, l'aniline (phénylamine) donne le phénol :



1. Dans l'industrie, cette proportion peut s'abaisser beaucoup.

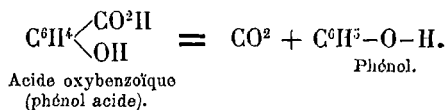
Les α -et β -naphtylamines donnent ainsi les α -et β -naphtois :



On dissout l'amine dans de l'acide sulfurique employé en léger excès et on ajoute de l'eau de façon que la solution représente au moins dix fois le poids de l'amine employée. On refroidit au moyen de glace, on ajoute, peu à peu, une solution d'azotite de soude employée en quantité théorique, on agite le mélange, puis on laisse en contact une heure. On verse lentement dans la liqueur un excès d'acide sulfurique (environ cinq fois le poids de l'amine), puis l'on chauffe jusqu'à ce que l'azote se soit complètement dégagé. Si le phénol est volatil avec la vapeur d'eau, on l'entraîne par un courant de cette vapeur; sinon, on le recueille et on le purifie par cristallisation ou par dissolution dans un alcali et précipitations fractionnées par addition d'un acide. Les deux méthodes précédentes sont d'une application très générale; à côté de celles-là, il en est quelques-unes qui sont applicables surtout aux dérivés benzéniques.

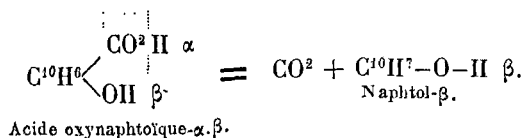
3° *Par la distillation des acides à fonction phénolique.* — La plupart des acides aromatiques à fonction phénolique perdent, sous l'influence de la chaleur seule, de l'acide carbonique et donnent naissance à des phénols. Cependant, on est parfois obligé d'opérer en présence de chaux.

Les trois acides oxybenzoïques donnent ainsi du phénol :



Le groupement acide est détruit, l'acide carbonique se dégage et l'atome d'hydrogène de ce groupement sature la valence libre du noyau.

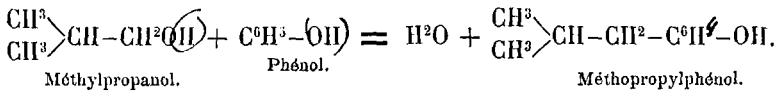
De même, les acides oxynaphtoïques donnent de l'acide carbonique et des naphtois :



Cette réaction s'effectue facilement par ébullition des acides phénols avec l'aniline.

4° *Préparation des homologues du phénol par l'action des alcools gras sur le phénol en présence du chlorure de zinc.* — Lorsqu'on chauffe, en vase clos, vers 200°, les phénols avec les alcools de la série grasse en présence de chlorure de zinc, on détermine la fixation du reste de l'alcool gras sur le noyau benzénique. Nous avons déjà employé cette méthode pour la préparation des homologues du benzène; ici, partant d'un phénol, le corps conserve sa fonction phénolique.

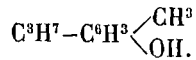
Le phénol et l'alcool isobutylique donnent de l'isobutylphénol :



5° *Réactions pyrogénées.* — Les phénols se forment dans la distillation sèche des matières organiques renfermant de l'oxygène. Ainsi, dans la distillation de la houille, à côté du phénol, on trouve les trois méthylphénols (crésylols), des xylénols, des phénols à points d'ébullition plus élevés et indéterminés; enfin, les α -et β -naphthols.

La distillation du bois donne aussi naissance à un grand nombre de phénols.

État naturel. — Les phénols existent dans un certain nombre de plantes; c'est ainsi que, dans l'essence de thym, on trouve le thymol :



De plus, les produits naturels renfermant des corps à fonction phénolique sont très nombreux; tels sont : l'essence de girofle qui contient de l'eugénol, la vanille qui renferme la vanilline, l'écorce de saule qui renferme la salicine; enfin, il faut citer les tanins, si abondants dans la nature, et qui possèdent des fonctions phénoliques.

Propriétés physiques. — Les phénols sont généralement solides; cependant, le méta-crésylol est liquide à la température

ordinaire; ils ont des odeurs le plus souvent désagréables; il faut en excepter le paraxylénol, dont l'odeur est analogue à celle de l'essence d'amandes amères, et le thymol, qui possède une odeur agréable de thym. Les naphthols et les anthrols sont solides et inodores.

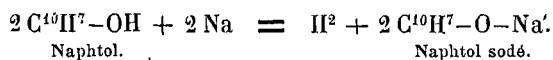
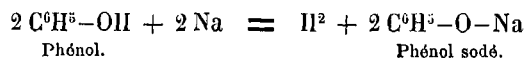
Les phénols benzéniques sont facilement entraînés par la vapeur d'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau, si ce n'est le phénol lui-même, dont la solubilité est voisine de 5 p. 100 à la température ordinaire, mais sont solubles dans la plupart des solvants organiques.

Les phénols benzéniques sont généralement caustiques; les naphthols le sont moins, mais les phénols appartenant à ces deux classes sont toxiques à petite dose.

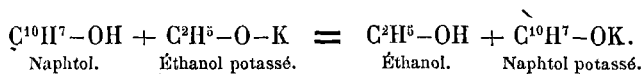
RÉACTIONS DE LA FONCTION PHÉNOLIQUE

Les phénols se comportent dans un grand nombre de réactions comme les alcools; ainsi, l'atome d'hydrogène phénolique, c'est-à-dire celui qui est lié à l'oxygène, est remplaçable soit par un atome de métal univalent, soit par des restes de carbures, soit enfin par des restes de molécules acides.

1° *Action du sodium, du potassium ou des alcalis.* — Les phénols, traités par le sodium ou le potassium, donnent des phénols sodés ou potassés en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène :



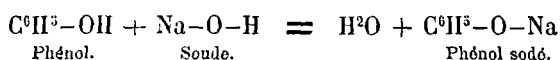
On effectue la réaction de la façon suivante : on dissout du sodium ou du potassium dans de l'alcool absolu employé en excès et on y ajoute le phénol; celui-ci déplace l'alcool de l'éthylate formé :



On distille, puis on chauffe finalement dans un courant

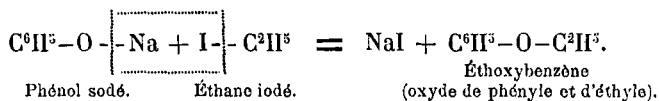
d'hydrogène sec et pur en élevant la température jusque vers 200°. Le résidu constitue le dérivé cherché.

L'industrie, qui utilise ces dérivés sodés ou potassés pour préparer les acides oxybenzoïques ou oxynaphtoïques, opère plus simplement : on dissout le phénol dans une solution de soude ou dans la soude fondue, et l'on chauffe la solution dans un courant d'hydrogène de façon à lui faire perdre son eau ; dans l'un et l'autre cas, le dérivé est le même au point de vue chimique :



Il s'élimine, dans ce dernier cas, une molécule d'eau.

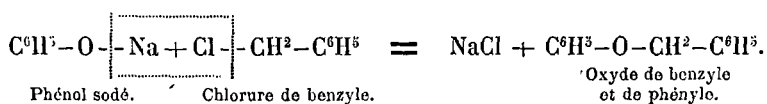
2° *Action des dérivés halogénés d'une fonction carbure sur les dérivés sodés ou potassés des phénols.* — Les iodures ou les bromures alcooliques, chauffés en solution alcoolique avec ces dérivés sodés, donnent, comme cela se passe du reste dans la série grasse avec les alcools, des éthers oxydes ; ainsi, l'éthylate de sodium et l'iode d'éthyle donnent l'oxyde d'éthyle, de même, le phénate de sodium et l'iode d'éthyle donnent l'oxyde de phényle et d'éthyle (phénéthol) :



L'iode de méthyle donne l'anisol $\text{C}^6\text{H}^5\text{-O-CH}^3$. Les naph-
tols se comportent de même.

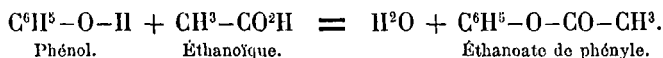
Les dérivés halogénés des chaînes latérales des composés aromatiques donnent, avec la plus grande facilité, naissance à la même réaction.

Ainsi, le chlorure de benzyle réagit sur le phénol sodé pour donner l'oxyde de phényle et de benzyle :

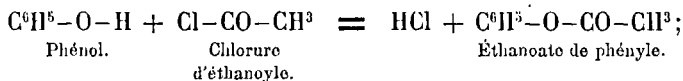


Mais les dérivés halogénés dans le noyau ne réagissent pas ; le bromobenzène ne donne rien avec le phénol sodé.

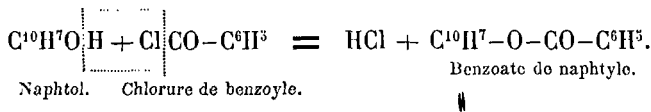
3° *Action des acides, chlorures d'acides ou anhydrides d'acides.* — Comme nous l'avons vu, les acides réagissent, sur les phénols pour donner naissance, à haute température, à des éthers sels; mais la proportion de phénol qui s'éthérifie ainsi ne dépasse pas 10 p. 100, pour un mélange fait à molécules égales :



Les chlorures d'acides et les anhydrides d'acides donnent, au contraire, à froid ou sous l'influence d'une légère élévation de température, une réaction intégrale; ainsi le chlorure d'acétyle et le phénol donnent l'acétate de phényle :



De même, le chlorure de benzoyle donne avec le β -naphtol le benzoate de naphtyle appelé improprement *benzonaphtol* :

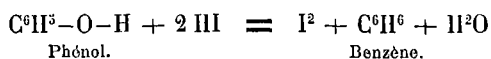


Avec le chlorure de benzoyle, on peut opérer à froid; on dissout le phénol dans la lessive de soude étendue au quart et l'on met en présence la quantité suffisante de chlorure d'acide; on agite de temps en temps. Au bout de vingt-quatre heures, quand l'odeur du chlorure de benzoyle a disparu, la réaction est terminée. On recueille le produit, on le lave à l'eau légèrement alcaline, puis à l'eau pure; finalement on le fait cristalliser dans un dissolvant convenable.

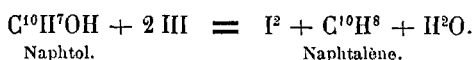
RÉACTIFS DÉTRUISANT LA FONCTION PHÉNOLIQUE

1° *Action de l'acide iodhydrique.* — L'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée et en tube scellé, réagit d'abord en remplaçant l'oxhydroyle par un atome d'hydrogène; cette réaction s'effectue à une température voisine de 200°; puis il fixe de l'hydrogène sur le noyau, en donnant les mêmes pro-

duits que l'on obtient avec les carbures correspondant aux phénols; ainsi, le phénol engendre le benzène, puis l'hexahydrure de benzène et finalement l'hexane (voy. Carbures); mais cette réaction exige, pour être complète, une température voisine de 280° et un grand excès de solution iodhydrique :



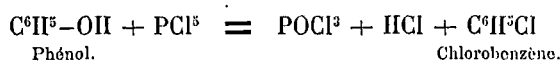
Les naphols α et β fournissent le naphtalène :



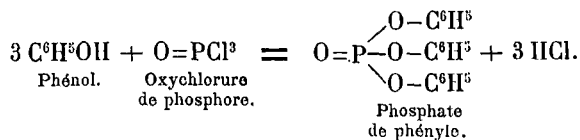
2° *Action des chlorures, bromures et iodures de phosphore.* — Dans la série grasse, les dérivés halogénés du phosphore remplacent avec facilité l'oxyhydryle alcoolique par un atome d'halogène : l'éthanol donne avec le perchlorure de phosphore l'éthane chloré $\text{C}^2\text{H}^5-\text{Cl}$.

Les phénols ont bien une réaction du même ordre, c'est-à-dire qu'ils donnent naissance à des dérivés halogénés du noyau, mais la réaction dominante est la formation d'éthers phosphoriques :

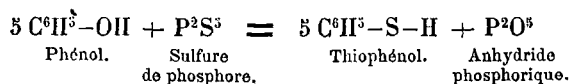
Réaction accessoire



Réaction principale.

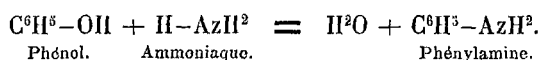


3° *Action du sulfure de phosphore.* — Le sulfure de phosphore réagit sur les phénols en remplaçant l'atome d'oxygène par un atome de soufre. Les corps qui se forment ainsi ont reçu le nom de *thiophénols* :



mais là encore ce n'est qu'une réaction accessoire, la réaction principale donne, en effet, naissance à l'éther phosphorique.

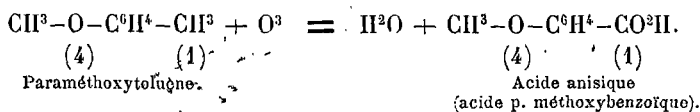
4° *Action de l'ammoniaque et des amines primaires ou secondaires.* — L'ammoniaque réagit, à haute température, sur les phénols, en présence des agents de déshydratation, en particulier du chlorure de zinc, pour remplacer l'oxhydryle par un reste —AzH² :



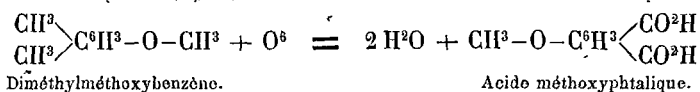
Cette réaction s'effectue plus facilement avec les naphthols et mieux encore avec les anthrols; il n'y a plus besoin ici de faire intervenir d'agent de condensation.

RÉACTIONS DE DIVERS AGENTS DONT L'ACTION PORTE SUR LE NOYAU

1° *Action des divers agents d'oxydation sur les homologues du phénol.* — Si l'on protège la fonction phénolique, par exemple en la transformant en éther sel ou en éther oxyde, et que l'on oxyde le composé ainsi obtenu, ce sont les chaînes latérales qui s'oxydent et qui donnent naissance, comme cela a lieu avec les carbures, à autant de fonctions acide qu'il y a de chaînes latérales. Ainsi, l'éther méthylique du paracrésol donne par oxydation l'*acide anisique* :

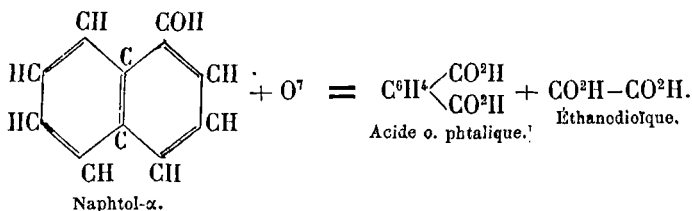


Les xylénols, à l'état d'éthers méthyliques, donnent ainsi des dérivés des acides phtaliques :

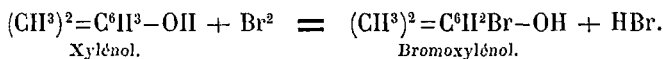


Si l'on ne protège pas la fonction phénolique, le noyau qui la

contient est détruit; ainsi, les naphthols α et β donnent de l'acide phtalique :



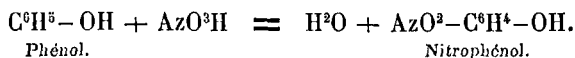
2° *Action des éléments halogènes.* — Les éléments halogènes réagissent avec plus de facilité sur les phénols que sur les carbures. Ils donnent naissance, à froid, à des dérivés de substitution dans le noyau. On obtient avec le brome, suivant la proportion de cet élément, successivement des dérivés, mono-, di-, tribromés :



La réaction est encore activée quand on opère sur le phénol dissous dans une liqueur alcaline employée en excès.

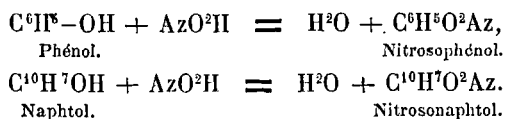
3° *Action de l'acide azotique fumant.* — L'acide nitrique agit sur les phénols en donnant des dérivés nitrés. Ceux-ci se forment plus facilement que lorsqu'on opère avec les carbures correspondant aux phénols.

Ainsi, le phénol ordinaire donne, à froid, avec l'acide azotique étendu, un mélange d'ortho- et de paranitrophénol, les carbures exigeant dans ces conditions de l'acide azotique fumant :



On obtient facilement le trinitrophénol (*acide picrique*), en traitant le phénol ordinaire par un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

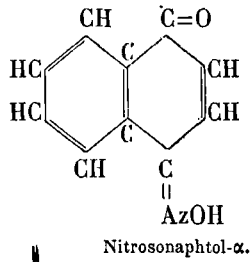
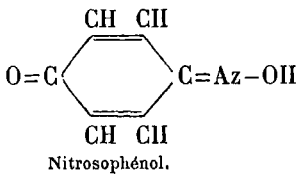
Action de l'acide azoteux. — L'acide azoteux réagit sur les phénols en donnant naissance à des nitrosophénols :



On traite le phénol dissous dans la soude et additionné d'une molécule de nitrite de sodium par l'acide sulfurique étendu (une molécule). On opère dans la glace et l'addition d'acide se fait goutte à goutte. La liqueur acide est essorée; les dérivés nitrosés, insolubles dans l'eau, sont recueillis et purifiés par des moyens appropriés.

Le reste de la molécule nitreuse se place, quand cela est possible, en position para relativement à l'oxyhydre; quand cette place est prise, le reste nitreux se place en position ortho. Le corps qui se forme est non pas un dérivé nitrosé vrai, mais la monoxime d'une quinone (voy. ce mot).

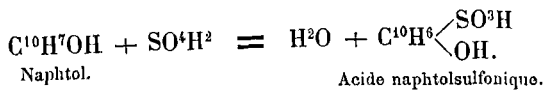
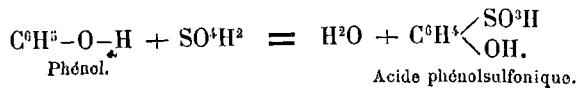
Ainsi, le nitrosophénol et le paranitrosonaphtol- α répondent aux formules suivantes :



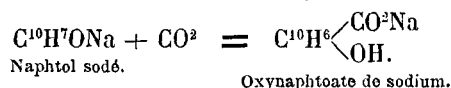
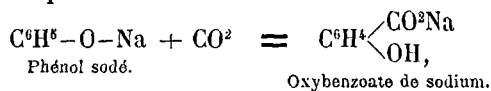
Il est facile de démontrer que ces corps répondent bien à la constitution ci-dessus, car ils sont identiques avec ceux que l'on obtient en traitant les quinones correspondantes par l'hydroxylamine, en proportion ménagée.

4^o Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique réagit sur les phénols en donnant d'abord naissance à des dérivés monosulfonés. Comme celle de l'acide nitrique, cette réaction se fait plus facilement qu'avec les carbures correspondants.

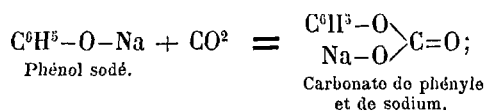
A froid, il se forme surtout le dérivé ortho; à chaud, on obtient le dérivé para :



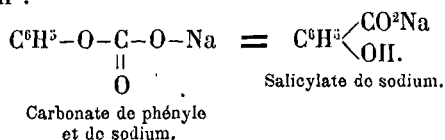
5° *Action de l'acide carbonique sur les dérivés sodés des phénols.* — L'acide carbonique réagit sur les dérivés sodés des phénols pour donner, par action ultérieure de la chaleur, naissance à un acide phénol :



Le mécanisme de la réaction, qui a été étudié avec le phénol ordinaire, est le suivant : à froid ou à température peu élevée (au-dessous de 100°), le phénol sodé fixe l'acide carbonique et donne naissance à un carbonate double de phényle et de sodium :



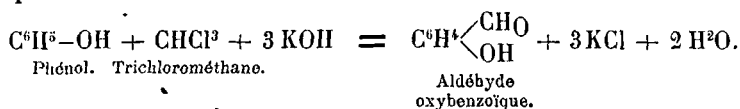
puis, cet éther sel de l'acide carbonique subit, sous l'influence de la chaleur, une transposition moléculaire et donne du salicylate de sodium :



La potasse, à basse température, donne également du salicylate de potassium, mais vers 300° il se forme surtout du paraoxybenzoate de potassium. C'est-à-dire que le dérivé ortho se transforme en dérivé para.

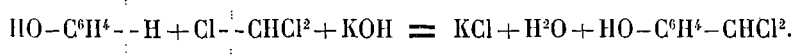
6° *Action du chloroforme en présence des alcalis.* — Le chloroforme réagit sur les phénols, en présence des alcalis, en donnant des corps à la fois aldéhyde et phénol (Reimer et Tiemann).

Ainsi, le phénol ordinaire donne de l'aldéhyde oxybenzoïque :

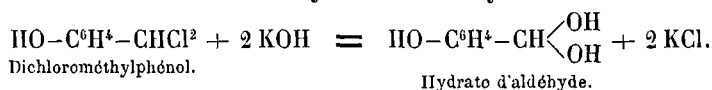


Le mécanisme de la réaction est le suivant : un atome de

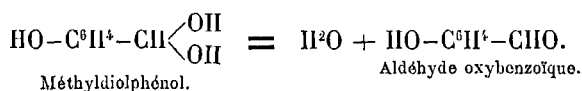
chlore du chloroforme s'élimine avec un atome d'hydrogène du noyau, pour donner de l'acide chlorhydrique qui est absorbé par l'alcali :



puis, ce dérivé dichloré gras réagit sur la potasse à la façon ordinaire, en donnant un hydrate d'aldéhyde :



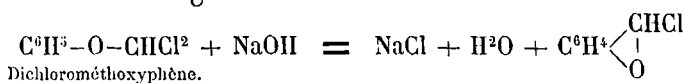
qui perd ensuite de l'eau en donnant l'aldéhyde :



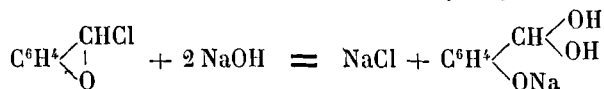
Il est possible encore que le chloroforme réagisse dans une première phase sur l'oxyhydre phénolique et fournisse un éther oxyde dichloré :



puis l'alcali enleverait une molécule d'hydracide entre le noyau et le dérivé halogéné :



enfin la saponification conduirait à l'aldéhyde phénol



Cette dernière interprétation est la plus vraisemblable, car les éthers oxydes des phénols ne donnent pas naissance dans cette réaction à l'aldéhyde homologue supérieur; ce qui tend à démontrer que l'hydrogène phénolique entre en réaction.

1° Réactions colorées des phénols. — Presque tous les phénols, ou les corps à fonction phénolique, réagissent sur le perchlorure de fer, en solution neutre, pour donner des colorations variées: verte, bleue, violette, noire ou rouge. Le phénol ordinaire donne du bleu. Mais ce n'est pas là une règle absolue; ainsi, le mé-taxylénol 1.3.5 ne donne aucune coloration. Il convient, pour

faire ces réactions d'employer une solution de perchlorure de fer très étendue, deux gouttes de solution officinale dans 20 grammes d'eau, sans quoi, les teintes obtenues ne peuvent pas toujours être observées, soit que la teinte jaune du perchlorure de fer les masque, soit qu'un excès de réactif les détruise.

2° *Action sur le collodion.* — Tous les monophénols de la série benzénique coagulent le collodion, mais certains corps s'opposent à cette réaction : tels sont le gaiacol et le créosol quand ils sont en quantité suffisante.

3° *Action de la potasse et du chloroforme.* — Le chloroforme réagit sur les phénols, en présence de potasse sèche, pour donner des colorations très vives variant du rouge au bleu foncé, parfois même jaunes.

Le phénol donne du rouge, les naphhtols du bleu.

On met une trace de phénol dans un tube à essai avec un centimètre cube de chloroforme et deux pastilles de potasse ; on attend quelque temps ou l'on chauffe légèrement et les pastilles se colorent. On ne sait pas encore d'une façon certaine à quoi attribuer ces colorations, mais on suppose qu'il se forme des *aurines*.

4° *Réaction de Liebermann.* — L'acide sulfurique chargé d'acide nitreux donne avec les phénols des colorations très intenses variant du bleu au brun jaunâtre.

On dissout dans l'acide sulfurique froid 5 p. 100 de nitrite de potassium et l'on se sert de cette solution sulfurique. On ajoute un peu de phénol, un ou deux centigrammes, à deux centimètres cubes du mélange acide et l'on chauffe doucement : il se développe rapidement des colorations intenses.

Le phénol ordinaire, brun jaune, à chaud, devient vert bleu à froid. Étendue d'eau, la solution reste rouge. Ces matières colorantes sont peu connues et désignées sous le nom de *dichroïnes*.

PHÉNOL C⁶H⁵-OH

Syn. : Oxybenzène, acide carbolique, acide phénique, hydrate de phényle, carbol.

Le phénol est aujourd'hui préparé industriellement en fondant avec de la soude l'acide benzènesulfonique, synthèse qui

a été effectuée simultanément par MM. Wurtz, Kékulé, et Dusart; mais la source véritable de ce produit est le goudron de houille.

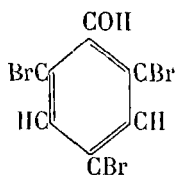
Il se forme dans un grand nombre de réactions pyrogénées; on le trouve, de plus, à l'état normal dans l'urine de l'homme où il existe sous forme d'éther sulfurique acide $C^6H^5-O-SO^3H$; on le trouve également dans l'urine de bœuf. Il se forme aussi dans la putréfaction des matières albuminoïdes.

On l'extrait des huiles légères de goudron de houille. On les traite par une lessive alcaline, qui entraîne en dissolution les phénols et une certaine quantité de carbures. On étend d'eau la liqueur alcaline, puis, lorsqu'elle est devenue limpide, on la neutralise par le sixième de la quantité d'acide nécessaire pour la saturation totale. La majeure partie des goudrons est ainsi éliminée. On acidule alors franchement et le liquide sur-nageant est fractionné. La portion passant vers 180° est essorée après cristallisation. Le phénol est ensuite rectifié par distillation sur un peu d'oxyde de plomb, pour détruire les thio-phénols.

Le phénol fond à 41° et bout à $180^\circ-180^{\circ}5$. Il est soluble dans 15 parties d'eau à la température ordinaire; il est miscible à l'alcool et à l'éther.

Il donne avec l'eau, employée en petite quantité, un hydrate liquide $C^6H^5-OH + 1/2H^2O$ qui ne cristallise qu'à $+4^\circ$.

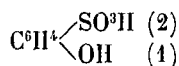
Le phénol donne avec un excès de brome, à froid et en liqueur alcaline, du tribromophénol :



C'est un dérivé symétrique.

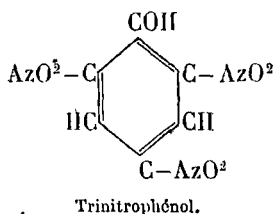
Cette réaction est utilisée souvent pour doser de petites quantités de phénol. Ce dérivé fond à 95° .

Le phénol se combine à froid à l'acide sulfurique ordinaire, pour donner un dérivé sulfoné en position ortho :



Ce dérivé, soluble dans l'eau en toutes proportions, est moins toxique que le phénol et a reçu le nom d'*aseptol*.

Le phénol donne naissance, sous l'influence d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, ou par l'action de l'acide nitrique, sur son dérivé sulfoné, à un dérivé trinitré de formule symétrique :



désigné sous le nom d'*acide picrique* à cause de son excessive amertume. Il a été autrefois employé en thérapeutique sous le nom d'*amer de Welter*; il sert dans les laboratoires comme réactif de la potasse et des cyanures et dans la recherche de l'albumine, mais il est utilisé surtout pour la fabrication d'explosifs et, parfois aussi, dans la teinture. Il fond à 122°5, est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et le benzène. Ses sels, chauffés, font explosion, et lui-même est susceptible de détoner quand on détermine sa combustion au moyen de certains agents.



Syn. : Crésols, méthylphénols.

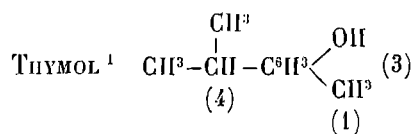
Les crésylols, à l'état de pureté, ne sont pas encore entrés dans la pratique courante. Les phénols retirés du goudron de houille ou de la créosote de bois renferment les trois isomères. C'est ce mélange qui, émulsionné au moyen d'un savon plus ou moins complexe à base de résine et d'huile, est préconisé comme antiseptique sous les noms de *lysol*, de *solvéol*, de *solutol*, etc. Les crésylols se préparent facilement à l'état de pureté par l'action de l'acide azoteux sur les toluidines correspondantes, ou en fondant avec la soude les dérivés sulfonés correspondants.

Le *orthocrésylol* fond à 30° et bout à 188°5.

Le *métacrésylol* fond à 4° et bout à 200°.

Le *paracrésylol* fond à 36°9 et bout à 199°.

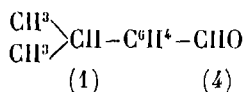
Nous passerons sous silence les phénols qui ne présentent rien de particulier et nous arriverons au thymol.



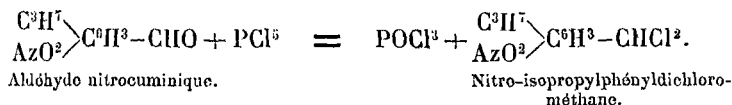
Syn. : Para-isopropylméta-crésol, acide thymique isopropylméthylphénol, paraméthoéthyl-méthylphénol.

Le thymol existe dans le thym (*thymus vulgaris*) à côté du thymène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ et du cymène $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$. On le trouve encore dans les semences du *ptychotis ajowan*, dans le *monarda punctata*, dans le *thymus serpyllum*, à côté d'un peu de *carvacrol*. Le thymol passe à la distillation avec les huiles essentielles de ces plantes. On peut le retirer de ces essences en les agitant avec une solution de soude étendue qui enlève le thymol, puis en traitant la solution alcaline par un acide qui met le phénol en liberté.

On l'obtient synthétiquement en partant de l'aldéhyde cuminique :



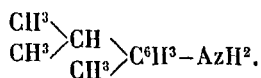
qui se trouve en abondance dans l'essence de cumin (*cuminum cyminum*). On le nitre et on traite cet aldéhyde nitré par le perchlorure de phosphore. Il se forme ainsi un dérivé dichloré que l'on sépare, au moyen de l'eau, de l'oxychlorure de phosphore engendré dans la réaction :



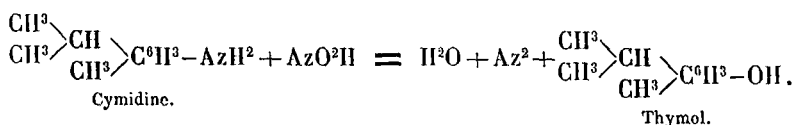
Le dérivé nitro-chloré est traité, à froid, par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. On transforme ainsi le

1. Nous avons considéré le thymol comme un isopropylméthylphénol, comme cela découle naturellement de la constitution du cymène établie par M. Widmann.

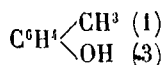
groupement nitré en groupement amine et l'on enlève en même temps les deux atomes de chlore; on se trouve donc en présence de la cymidine :



Celle-ci, traitée à la façon ordinaire par l'acide azoteux en solution sulfurique, donne le thymol :



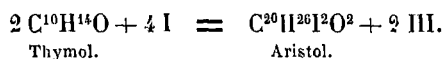
Le thymol est solide et fond vers 50°. Il possède une odeur spéciale qui est celle du thym. L'eau en dissout environ 3 grammes par litre et il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne donne pas de réaction colorée avec le perchlorure de fer en solution aqueuse. Quand on le dissout dans l'eau à saturation et qu'on additionne cette solution d'un demi-volume d'acide acétique, puis d'un volume d'acide sulfurique, il donne naissance à une coloration rouge violette. Sa constitution est établie par ce fait qu'il donne, sous l'influence de l'anhydride phosphorique, du métacrésol :



et du propène.

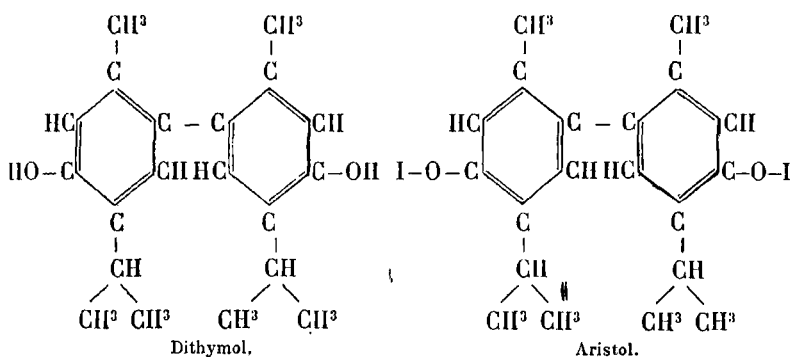
Le thymol, traité par l'iode en solution alcaline ou par l'iodure de potassium en présence des hypochlorites, donne naissance à un dérivé iodé que l'on a pris pour type d'une classe de corps désignés sous le nom d'*aristols*.

La réaction qui donne naissance à l'aristol est la suivante :



Il est facile d'établir la constitution de ce corps. En effet, traité par la poudre de zinc et la potasse alcoolique, il régénère

un dithymol $C^{20}H^{28}O^2$; contrairement au thymol, celui-ci ne donne pas de dérivé nitrosé, on en conclut que l'union des deux restes de molécules s'est faite à l'endroit même où se forme le dérivé nitrosé, et comme on connaît la position du groupement nitrosé dans le nitrosothymol, où elle est en position para relativement à l'oxyhydre, le point d'attache des deux noyaux phénoliques est donc en position para par rapport à l'oxyhydre. D'autre part, comme l'iode s'élimine avec la plus grande facilité, on admet qu'il est à l'état d'éther hypo-iodé; cela conduit à adopter pour le dithymol et le dithymol-iodé (aristol) les deux formules suivantes :

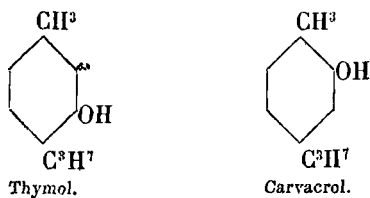


Chauffé, l'aristol dégage des vapeurs d'iode; il est employé comme antiseptique.

CARVACROL $C^{10}H^{14}O$

Syn. : Cymophénol, méthoéthylméthylphénol.

Le carvacrol est un isomère du thymol; ce serait un para-méthylisopropylphénol, le groupe OH étant voisin du méthyle au lieu de l'être du groupe isopropyle :



On le trouve dans l'origan (*Origanum hirtum*), la sarriette

(*Satureia hortensis*) et, en petite quantité, dans le serpolet, à côté du thymol; il était considéré jusque dans ces derniers temps comme un méthylpropylphénol, mais sa production à partir du camphre et du cymène, qui renferment non des groupes propyle, mais des groupes isopropyles, conduit à le considérer comme un méthylisopropylphénol.

On le prépare en fondant le cymènesulfonate de sodium avec trois parties de soude caustique.

Cinq parties de camphre chauffées avec une partie d'iode en fournissent une quantité notable.

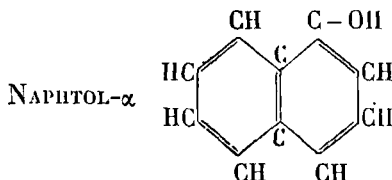
Il est liquide à la température ordinaire, il fond à 0° et bout à 236°S-237°. Le carvacrol, chauffé avec de l'anhydride phosphorique, donne de l'orthocrésylol et du propène.

Le *carvol* (C¹⁰H¹⁰O), cité parfois comme isomère du thymol, donne du carvacrol par action de l'anhydride phosphorique; ce corps n'est pas un phénol, mais une cétone, comme le montrent ses réactions avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine; on doit donc le désigner sous le nom de *carvone*.

PHÉNOLS DU GROUPE NAPHTALÉNIQUE

NAPHTOLS C¹⁰H⁸O

Les deux isomères α et β prévus par la théorie sont connus, et sont utilisés tant dans l'industrie des couleurs que pour l'usage thérapeutique.

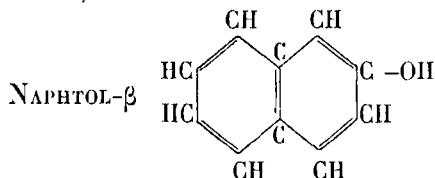


Le naphthol- α existe en très petite quantité dans le goudron de houille. On l'obtient, soit en partant de l' α -naphtylamine que l'on diazote en solution sulfurique, soit en fondant l' α -naphthalènesulfonate de sodium avec un alcali.

Il fond à 96° et bout à 278°-280°.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est, à poids égal, aussi antiseptique et moins toxique que le β -naphtol.

Il colore en bleu la potasse solide, en présence du chloroforme.

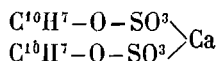


Le naphtol- β se trouve dans le goudron de houille; on le prépare par diazotation de la β -naphtylamine ou par la fusion du β -naphthalènesulfonaté de sodium avec un alcali.

Il fond à 122° et bout à 285°-286°.

Il est, comme son isomère, très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. En solution chloroformique, il colore en bleu la potasse solide.

L'industrie utilise sous le nom d'*abrustol*, pour la conservation des vins, le sel de calcium du sulfate acide de naphthyle- β :



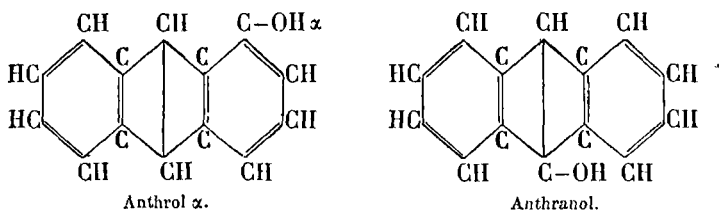
Le nom d'*asaprol* a été donné au même produit pur destiné à l'usage thérapeutique.

Les deux naphtols se distinguent par la différence de leurs points de fusion et encore par l'action des hypochlorites qui donnent avec l' α -naphtol une magnifique coloration violette et ne fournissent qu'une teinte jaunâtre avec le β .

ANTHROLS

L'anthracène, comme le naphthalène, ne donne naissance qu'à deux phénols dérivant d'une seule substitution effectuée dans les deux noyaux benzéniques. Si, en effet, on remplaçait

dans les carbones médians un atome d'hydrogène par un oxhydryle, on obtiendrait non pas un phénol, mais un véritable alcool tertiaire désigné sous le nom d'*anthranol* :



Dans le premier cas, en effet, l'oxhydryle est fixé sur un carbone faisant partie d'un noyau; dans le second, au contraire, il est attaché à un atome de carbone gras.

On voit facilement que, la molécule de l'anthracène étant symétrique, on ne peut obtenir que deux monodérivés phénoliques : les dérivés α et β .

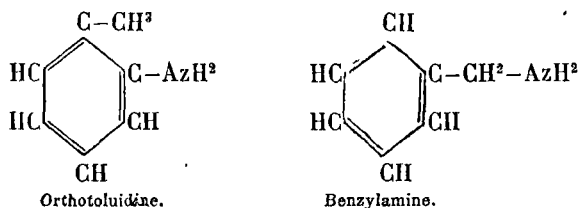
On obtient ces deux phénols en fondant avec un alcali les dérivés sulfonés correspondants.

L'*anthrol- α* , insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool et l'éther; il se décompose à 250° sans fondre.

Le β -*anthrol*, qui possède des propriétés analogues, se décompose également avant de fondre.

FONCTION AMINE PHÉNOLIQUE

NÉCESSITÉ DE LA CRÉATION DU TERME FONCTION AMINE PHÉNOLIQUE.
 — On désigne, sous le nom d'*amines phénoliques*, les corps qui résultent du remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau par un reste amidogène AzH². Ces corps, comme nous allons le voir, possèdent certaines propriétés des amines de la série grasse, mais s'en différencient par d'autres, et il suffit d'un exemple pour le montrer. Prenons le toluène et remplaçons soit un atome d'hydrogène du noyau, soit un atome d'hydrogène de la chaîne latérale par un groupe AzH². Nous pouvons avoir, si la substitution se fait dans le noyau, trois isomères, puisque c'est un dérivé bisubstitué du benzène; nous n'en avons qu'un seul si la substitution se fait dans la chaîne latérale. Les corps formés par substitution dans le noyau ont reçu le nom de *toluidines* et celui dont le groupe fonctionnel est en chaîne latérale correspond à l'alcool benzylique et a reçu le nom de *benzylamine* :



Ces deux sortes d'amines ont des propriétés bien différentes. Les toluidines ne peuvent pas être obtenues par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés halogénés dans le noyau; la benzylamine, au contraire, se prépare par cette méthode.

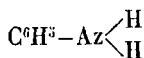
Les toluidines ne ramènent pas au bleu le tournesol rouge : la benzylamine, au contraire, le fait avec une grande facilité.

Il y a donc entre ces deux séries de dérivés une différence profonde et l'histoire entière des amines phénoliques établira la distinction entre ces deux classes de corps et justifiera la création du terme fonction amine phénolique.

DIVISION DES AMINES

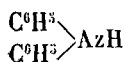
Les amines que l'on obtient par le remplacement d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque AzH^3 par un reste phénolique¹, résultent d'une première substitution et sont appelées pour cela *amines primaires*. Mais on conçoit facilement que l'on puisse remplacer encore dans cette ammoniaque monosubstituée les deux atomes d'hydrogène qui y sont attachés par des restes phénoliques. On aura ainsi trois classes d'amines et, en prenant pour type du résidu phénolique le phényle, nous aurons :

La phénylamine :



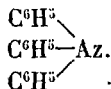
Amine phénolique primaire.

La diphénylamine :



Amine phénolique secondaire

La triphénylamine :



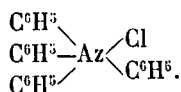
Amine phénolique tertiaire.

On voit que cette méthode théorique est identique à celle que nous avons employée pour les amines grasses, à cela près

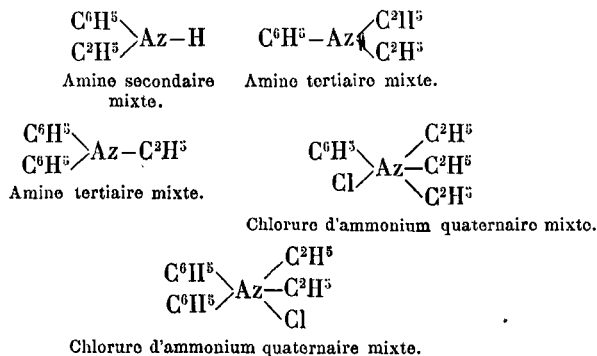
1. On désigne sous le nom de reste phénolique le résidu créé par l'enlèvement d'un atome d'hydrogène du noyau; si au benzène C^6H^6 nous enlevons un atome d'hydrogène, le reste C^6H^5 est un résidu phénolique.

que nous avons remplacé les résidus alcooliques par les résidus phénoliques.

Nous pouvons de même considérer le chlorure d'ammonium et effectuer le remplacement des atomes d'hydrogène par des restes phénoliques; nous aurons ainsi des sels d'ammonium primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires. Donnons la formule d'un sel d'ammonium quaternaire, le chlorure de tétraphénylammonium :



On peut concevoir aussi que, dans les amines phénoliques primaires et secondaires ou dans les ammoniums, les atomes d'hydrogène soient remplacés par des restes de carbures gras (alcoyles); on aura ainsi des *amines mixtes*, à la fois grasses et phénoliques, comme l'indiquent les formules ci-dessous où l'on a pris l'éthyle pour type de radical gras :



En réalité, ces deux classes de corps: *amines phénoliques* et *amines mixtes* existent, mais on ne connaît pas tous les types que nous avons mentionnés; en effet, les sels d'ammonium quaternaires exclusivement phénoliques, comme le chlorure de tétraphénylammonium, n'ont pas été et ne seront vraisemblablement pas préparés. La raison en est facile à comprendre; comme nous l'avons déjà vu dans la série grasse, les sels d'ammonium quaternaires se préparent par l'action des iodures

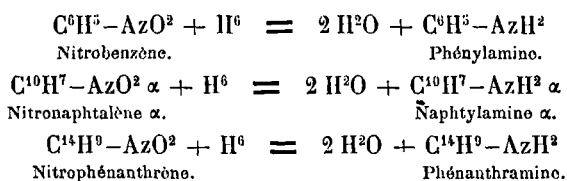
alcooliques sur les amines tertiaires; pour obtenir une amine phénolique quaternaire, il faudrait donc faire réagir un dérivé halogéné du noyau (dérivé phénolique) sur une amine tertiaire phénolique, or nous savons déjà que ces dérivés ne réagissent même pas sur la potasse en fusion, *a fortiori* ne doivent-ils pas réagir sur les amines tertiaires phénoliques qui ne sont plus du tout basiques, comme nous le verrons.

Nous allons étudier d'abord les amines primaires phénoliques, puis les amines secondaires, les amines tertiaires et enfin les amines mixtes.

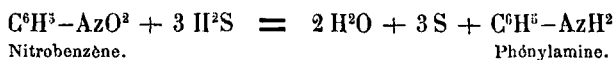
AMINES PHÉNOLIQUES PRIMAIRES

Il n'y a, en réalité, qu'un seul procédé de préparation des amines phénoliques; c'est celui qui consiste à réduire par l'hydrogène naissant les dérivés nitrés. Les autres méthodes doivent être envisagées comme des modes de formation, utiles pour fixer une formule de constitution, mais peu pratiques pour une préparation.

Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés nitrés du noyau.* — L'hydrogène naissant transforme le groupement nitré en groupement amine, en même temps qu'il se forme de l'eau :



Les agents producteurs d'hydrogène sont très nombreux. On a d'abord employé l'hydrogène sulfuré en solution ammoniacale (Zinin) :



On dissout le dérivé nitré dans l'alcool contenant en dissolution du gaz ammoniac et on y fait passer l'hydrogène sulfuré, à froid ou à une température peu élevée; le soufre se dépose. Quand il n'y a plus de réaction, on filtre; on distille une partie

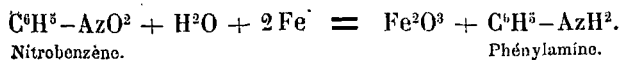
de l'alcool, on acidule au moyen d'un acide minéral, pour détruire les sulfures, on filtre de nouveau pour séparer le soufre précipité et l'on étend d'eau, on ajoute alors un excès d'alcali (soude) et l'on entraîne l'amine par la vapeur d'eau si elle est volatile; sinon, on peut évaporer à sec la solution acide, mettre l'amine en liberté par la soude et la décanter si elle est liquide, ou la recueillir si elle est solide. On purifie les amines par des méthodes appropriées.

L'hydrogène sulfuré est très incommode, il exige beaucoup de temps; mais néanmoins ce procédé est employé si le noyau renferme en même temps que le groupement nitré du brome ou un autre élément halogène qu'on ne veut pas enlever.

Il faut noter aussi que, dans le cas d'un dérivé dinitré, il n'y a souvent qu'un seul groupe AzO^2 réduit par l'hydrogène sulfuré. Le dinitrobenzène donne, par réduction au moyen de l'hydrogène sulfuré, une aniline nitrée, tandis que tout autre réducteur remplacerait les deux groupements nitrés par deux amidogènes.

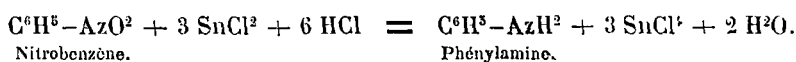
On se sert généralement du fer et de l'acide acétique (Béchamp). On peut du reste remplacer ce dernier par l'acide chlorhydrique.

On mélange le dérivé nitré avec trois fois son poids de limaille ou de tournure de fer et le mélange est introduit dans une capsule ou mieux dans un ballon; on ajoute très peu d'acide acétique, un peu d'eau et l'on chauffe; une fois la réaction commencée, elle continue d'elle-même. Il convient même, si elle s'accélérait trop, de refroidir; quand elle est calmée, on ajoute une nouvelle quantité d'eau et l'on chauffe de nouveau. La réaction recommence; quand l'odeur du dérivé nitré a disparu, on ajoute assez de soude pour mettre toute la base en liberté et l'on entraîne par la vapeur d'eau si l'amine est volatile; sinon, on épuise le résidu par un liquide convenablement choisi. On voit que l'acide acétique n'a servi que pour amorcer la réaction et c'est le fer seul, en présence de l'eau, qui opère la réduction :



En réalité, il se fait d'abord de l'oxyde ferreux qui passe ensuite à l'état d'oxyde ferrique.

On peut employer l'étain et l'acide chlorhydrique ou le protochlorure d'étain qui passe à l'état de chlorure stannique :



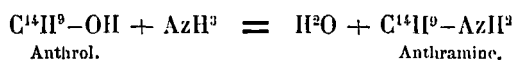
Ce réactif coûteux est utilisé quand on opère avec un dérivé nitré rare. Il a le grand inconvénient d'exiger l'action ultérieure de l'hydrogène sulfuré pour éliminer l'étain du chlorostannate formé.

En effet, dans cette opération, l'amine se combine avec le chlorure d'étain pour donner un chlorostannate que l'on s'applique à rendre insoluble, afin d'éviter la précipitation totale, par l'hydrogène sulfuré, de l'étain employé. Pour cela, on sature le produit de la réaction d'acide chlorhydrique; les chlorures doubles d'étain et d'amines peu solubles dans ces conditions cristallisent, on les recueille et ce sont eux seulement qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

On utilise aussi l'amalgame de sodium qui enlève en même temps les atomes d'halogène attachés au carbone et enfin l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée.

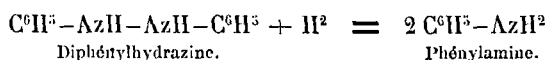
2° *Au moyen des phénols et de l'ammoniaque.* — On chauffe les phénols en présence d'ammoniaque et d'un corps avide d'eau, chlorure de calcium ou chlorure de zinc; cette réaction se fait en vase clos, vers 300°.

C'est la méthode de préparation de l'anthramine qui s'effectue même sans chlorure de zinc :

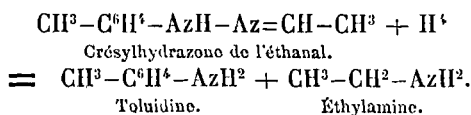


Cette réaction est encore utilisée pour établir la constitution d'un grand nombre de dérivés, le groupe —AzH² se prêtant par diazotation et réaction ultérieure à un grand nombre de substitutions. La réaction se fait plus facilement avec les anthrols et les naphthols qu'avec les phénols benzéniques qui exigent une température de 300°.

3° *Par la réduction des hydrazines et des hydrazones.* — Les hydrazines et les hydrazones (voy. ces mots), traitées par l'hydrogène naissant, se scindent en deux molécules d'amines ; ainsi, la diphenylhydrazine donne deux molécules d'aniline :

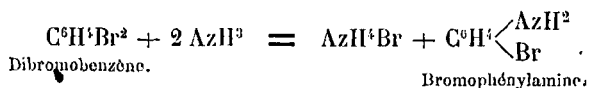


la crésylhydrazone de l'éthanal donne la crésylamine (toluidine) et de l'éthylamine :

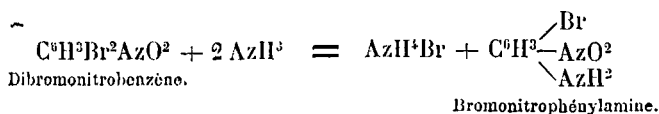


Il est bon de remarquer que les hydrazines sont préparées au moyen des amines phénoliques et que les hydrazones sont obtenues à l'aide des hydrazines primaires ; en somme, c'est partir d'une amine phénolique et revenir à la même amine.

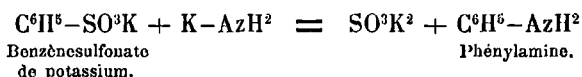
4° *Au moyen des dérivés halogénés dans le noyau.* — Les dérivés halogénés dont l'atome d'halogène est attaché à un atome de carbone du noyau ne réagissent pas sur l'ammoniaque, mais si l'on rend la molécule plus électro-négative par l'introduction de groupements bromés, nitrés, oxhydrylés ou acides, etc., la réaction est possible. C'est ainsi que les dérivés ortho et paradibromés du benzène réagissent sur l'ammoniaque, à haute température et en tube scellé, pour donner des amines primaires :



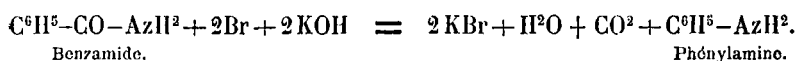
Les dérivés dibromés méta sont sans action, mais la réaction devient plus facile si la molécule renferme en même temps du brome et des groupements nitrés ; ainsi, les dibromonitrobenzènes donnent avec l'ammoniaque des bromonitroanilines :



5° *Par l'action des dérivés sulfonés sur l'amidure de potassium.* — Lorsqu'on chauffe les sels de potassium ou de sodium des acides sulfoniques avec de l'amidure de potassium, on obtient un sulfite neutre et une amine phénolique; ainsi, le benzène-sulfonate de potassium donne de l'aniline :

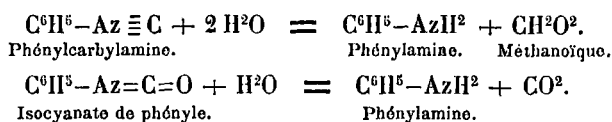


6° *Par l'action du brome et de la soude sur les amides.* — Les amides qui ont leur groupement fonctionnel fixé sur un noyau aromatique, traités par le brome et la soude, donnent naissance à l'amine phénolique renfermant un atome de carbone de moins; ainsi, la benzamide donne l'aniline :



Nous avons utilisé ce même procédé dans la série grasse.

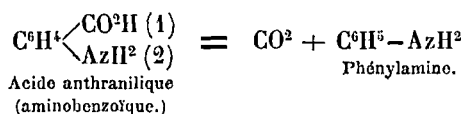
7° *Au moyen des carbylamines et des isocyanates phénoliques.* — Les carbylamines et les isocyanates phénoliques se dédoublent, comme dans la série grasse, pour donner des amines phénoliques :



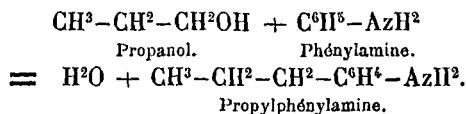
On peut encore obtenir les amines phénoliques par deux méthodes que nous avons déjà utilisées pour l'obtention des carbures et des phénols :

8° *Distillation des acides à fonction amine phénolique.* — Les acides qui renferment, en même temps que leur fonction acide, une fonction amine phénolique, distillés en présence de chaux, perdent de l'acide carbonique et donnent une amine phénolique.

Les trois acides aminobenzoïques donnent de l'aniline :

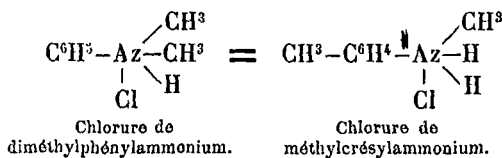


9° *Par l'action des alcools sur l'aniline, en présence du chlorure de zinc.* — Les alcools, chauffés avec de l'aniline, en présence du chlorure de zinc, qui se comporte comme un agent de déshydratation, donnent les homologues de l'aniline :

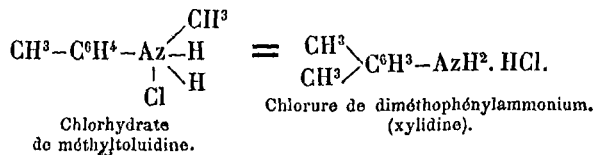


La réaction s'effectue comme nous l'avons dit à propos des carbures; la fixation du résidu alcoolique se fait en position para relativement au groupe AzH².

10° *Par la transposition moléculaire, sous l'influence de la chaleur, des amines phénoliques mixtes.* — Les sels des amines aromatiques tertiaires ou les iodures d'ammoniums quaternaires, chauffés en vase clos à haute température, 250° à 300°, donnent naissance à des amines résultant de la fixation dans le noyau, des résidus gras primitivement attachés à l'azote. Ainsi, le chlorhydrate de diméthylaniline donne le chlorhydrate de méthyltoluidine et ensuite le chlorhydrate de xylidine :



Un groupement méthyle se détache de l'azote pour se fixer dans le noyau benzénique et donner naissance à un crésyle, puis cette réaction s'effectue une seconde fois et l'on obtient du chlorhydrate de xylidine :



Il est facile de comprendre cette réaction : à haute température, le sel de l'amine tertiaire perd du chlorure de méthyle

qui réagit alors sur le noyau, en mettant en liberté de l'acide chlorhydrique. La première partie de cette réaction est effectuée, comme nous l'avons vu, par les sels d'ammoniums de la série grasse (préparation du chlorure de méthyle).

11° *Production générale.* — Certaines de ces bases se produisent dans les réactions pyrogénées; c'est ainsi que l'on trouve l'aniline et les toluidines dans les goudrons de houille et de bois; mais jusqu'ici aucune base de ce groupe n'a été trouvée à l'état de liberté dans un produit naturel.

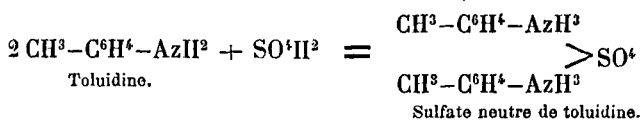
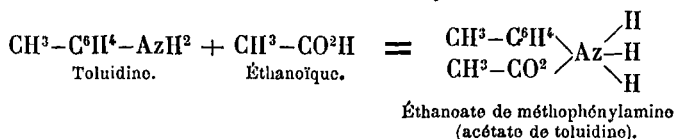
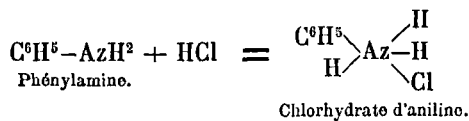
Propriétés physiques. — Les amines primaires phénoliques sont le plus souvent liquides, cependant un certain nombre d'entre elles sont solides; elles possèdent des odeurs généralement désagréables. Elles sont peu ou point solubles dans l'eau. Elles sont distillables, entraînaibles par la vapeur d'eau et possèdent, en général, un point d'ébullition voisin de celui du phénol correspondant; c'est encore là un caractère qui les différencie des amines grasses, celles-ci ayant un point d'ébullition toujours inférieur à celui de l'alcool correspondant.

Elles se colorent à l'air. Les amines phénoliques ne sont pas basiques au tournesol, mais l'aniline et les toluidines font encore virer au bleu la teinture de dahlia rouge par les acides; elles donnent cependant avec les acides des sels bien cristallisés. L'absence de réaction avec le tournesol rouge indique que leurs sels, en solution aqueuse, sont à l'état de dissociation plus ou moins complète. Aussi peut-on, par un titrage alcalimétrique déterminer directement, en se servant comme indicateur du tournesol ou de la phtaléine, la quantité d'acide qui leur est combinée.

Cette très faible basicité des amines phénoliques est plus manifeste encore quand elles renferment des groupements électro-négatifs, comme c'est le cas pour les anilines nitrées ou chlorées. C'est ainsi que les dinitranilines ne se combinent plus avec les acides.

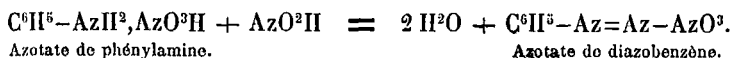
Propriétés chimiques. — 1° Les amines phénoliques primaires à fonction simple se comportent, règle générale, comme l'ammoniaque; elles s'additionnent, molécule à molécule, avec

les acides monobasiques, ou deux molécules avec une molécule d'acide bibasique pour donner des sels neutres :

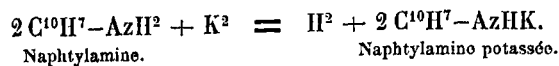
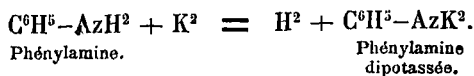
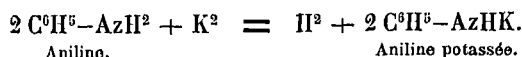


2° *Action des acides et des halogènes.* — Les acides nitrique et sulfurique, le chlore et le brome réagissent sur les amines en attaquant le noyau. On obtient ainsi des amines nitrées, sulfonées, chlorées et bromées. Cependant, en général, il vaut mieux, pour effectuer ces réactions, transformer auparavant la fonction amine en fonction amide à l'aide d'un acide organique; toutefois, cela peut être inutile lorsqu'on veut sulfoner l'amine.

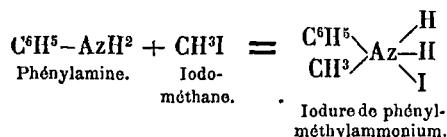
3° *Action de l'acide azoteux en liqueur acide.* — L'acide azoteux, en liqueur acide, donne naissance à des sels de diazoïques (voy. ce mot); ainsi, l'azotate d'aniline donne l'azotate de diazobenzène :



4° *Action des métaux.* — Les métaux, sodium et potassium, remplacent, à chaud, les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par un ou deux atomes de métal. L'aniline donne successivement avec le potassium de l'aniline monopotassée, puis de l'aniline dipotassée :

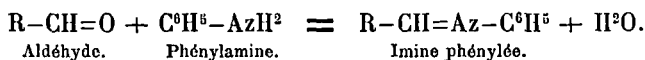


5° *Action des iodures d'alcyles.* — Les dérivés iodés des carbures saturés se fixent facilement sur les amines phénoliques primaires, pour donner naissance à des iodures d'ammoniums secondaires mixtes. Ainsi, l'iodure de méthyle donne avec l'aniline l'iodure de phénylméthylammonium :



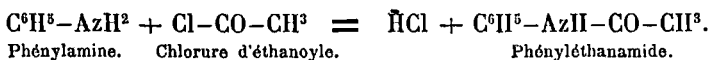
Les dérivés chlorés et bromés se comportent de même.

6° *Action des aldéhydes.* — Les aldéhydes réagissent à froid sur les amines phénoliques pour donner naissance à une imine substituée, en éliminant une molécule d'eau :

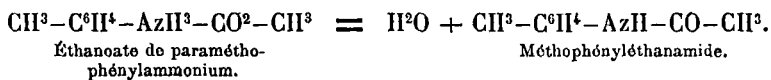


Si l'on opère en tube scellé, en présence d'acide chlorhydrique et en solution concentrée, on obtient des bases de la série quinoléique, des quinaldines (voy. ce mot).

7° *Action des chlorures d'acides monobasiques, des anhydrides d'acides ou des acides, à haute température.* — Les chlorures et les anhydrides d'acides réagissent, à froid, sur les amines primaires, comme dans la série grasse, en donnant naissance à des amides substitués (alcalamides); ainsi, l'aniline et le chlorure d'acétyle donnent de l'acétanilide et de l'acide chlorhydrique :

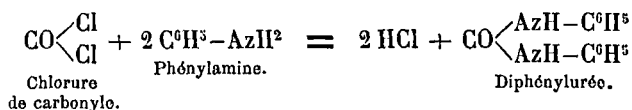


On effectue plus économiquement la même réaction, en chauffant les sels d'amines à acide organique en vase ouvert vers 180°; dans ces conditions, le sel de l'amine perd de l'eau qui distille et donne l'amide. L'acétate de paratoluidine donne ainsi l'acétoparatoluidine :

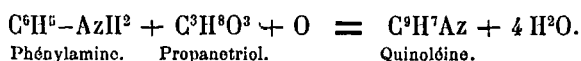


8° *Action du chlorure de carbonyle COCl².* — Le chlorure de

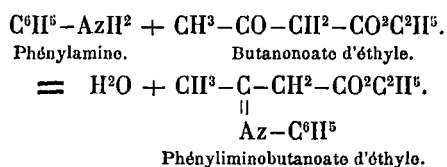
carbonyle donne naissance, comme dans la série grasse, à des urées; l'aniline donne la diphénylurée :



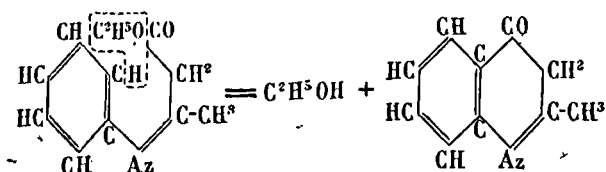
9° *Action de la glycérine en présence d'acide sulfurique* (Réaction de Skraup). — L'acide sulfurique réagit sur un mélange d'amine primaire phénolique et de glycérine, en présence de nitrobenzène, pour donner naissance à des bases quinoléiques. L'aniline donne le premier terme de la série, la quinoléine (voyez Quinoléine) :



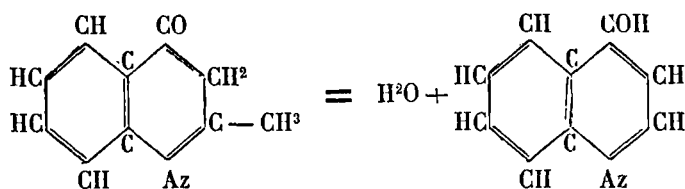
10° *Action des éthers β-cétoniques et des dicétones-β.* — Les amines phénoliques primaires réagissent sur l'éther acétylacétique (butanoate d'éthyle) ou sur l'acétylacétone (pentanedione) pour donner d'abord des imines qui, en présence d'acide sulfurique, se transforment dans le premier cas, en oxyquinoléines, et, dans le second cas, en quinoléines. Ainsi, l'aniline et l'acéto-acétate d'éthyle donnent d'abord l'imine correspondante, puis une méthoxyquinoléine :



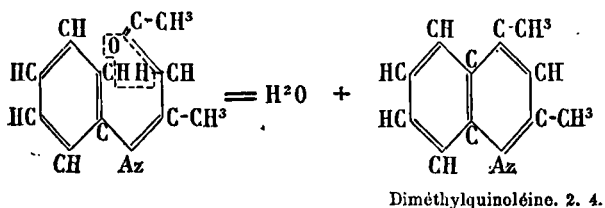
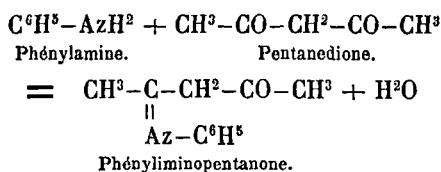
Cette imine perd, à son tour, une molécule d'alcool, formée en partie aux dépens de la fonction éther et en partie aux dépens du noyau benzénique, et donne ainsi une double chaîne fermée :



qui, par transposition moléculaire du groupement cétonique, donne une fonction analogue aux fonctions phénoliques en créant une double liaison :



de même, la pentanedione donne avec l'aniline une imine, puis par déshydratation une diméthylquinoléine (A. Combes) :



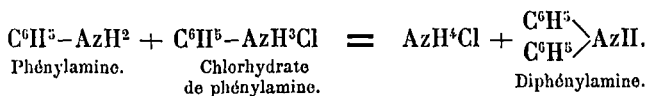
AMINES SECONDAIRES PHÉNOLIQUES

Nous les avons divisées en deux classes : les *amines secondaires phénoliques proprement dites* et les *amines phénoliques mixtes*; nous traiterons ces dernières à la fin de ce chapitre.

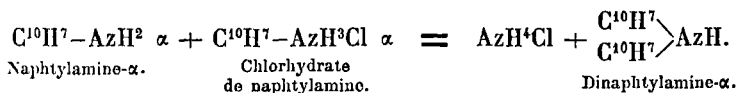
AMINES SECONDAIRES PHÉNOLIQUES RENFERMANT DEUX RÉSIDUS AROMATIQUES

Préparations. — 1° *Au moyen des amines primaires et de leurs chlorhydrates.* — On les prépare en faisant réagir sur une amine phénolique le chlorhydrate de l'amine correspondante. On emploie un peu plus de cette dernière que ne l'indique la

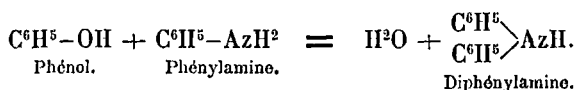
théorie et l'on chauffe à une température variant avec la constitution du radical de l'amine. Ainsi, l'aniline, chauffée à 210°-240°, en vase clos, avec son chlorhydrate, pendant trente à trente-cinq heures, donne la diphénylamine :



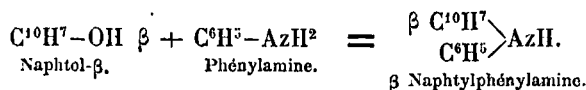
La dinaphtylamine- α n'exige qu'une température de 150° :



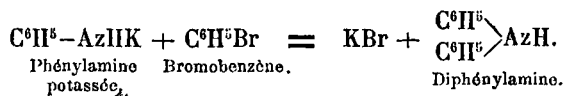
2° *Au moyen des amines primaires et des phénols.* — On fait réagir sur une amine primaire phénolique un phénol, en présence d'un agent de déshydratation. On emploie pour cela les chlorures de zinc, de calcium, etc. Ainsi, en chauffant en vase clos à 250°-260° le phénol avec l'aniline, en présence du chlorure de zinc, on obtient la diphénylamine :



On peut de même obtenir des amines avec deux résidus phénoliques différents; ainsi, le β -ou l' α -naphtol, chauffés à 180°-200° en présence d'aniline et de chlorure de zinc, donnent la phényl α -ou β -naphtylamine :

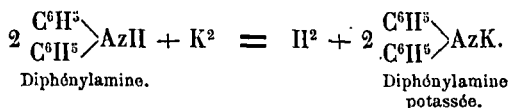


3° *Au moyen des dérivés potassés et des dérivés halogénés du noyau.* — L'aniline potassée réagit, à haute température, sur le bromobenzène, pour donner la diphénylamine :

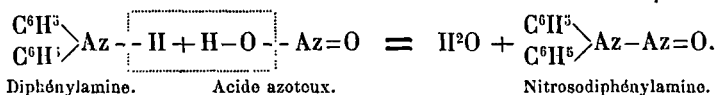


Propriétés physiques et chimiques. — Ce sont des corps cristallisés, insolubles dans l'eau, à point d'ébullition très

élevé, supérieur à 300°. Ils ne possèdent presque plus de propriétés basiques et, s'ils sont encore solubles dans les acides en présence de l'eau, ils ne donnent plus de sels bien cristallisés. Traités par le sodium ou le potassium, les amines secondaires donnent des dérivés sodés ou potassés résultant du remplacement de l'atome d'hydrogène fixé à l'azote par un atome de métal :



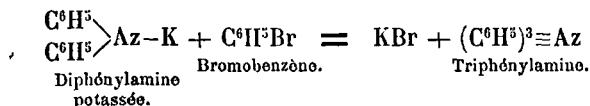
L'acide azoteux forme des dérivés nitrosés à l'azote; ainsi, la diphénylamino donne la nitroso-diphénylamino; c'est là une propriété commune avec les amines secondaires de la série acyclique :



Les amines secondaires se combinent aux sels de diazoïques (voy. Diazoïques) pour donner des dérivés diazoaminés.

AMINES PHÉNOLIQUES TERTIAIRES

Les amines phénoliques tertiaires ont été très peu étudiées. On ne connaît guère, jusqu'ici, que la triphénylamino qui est obtenue par l'action du benzène monobromé sur la diphénylamino potassée. Ce procédé paraît susceptible d'extension :



Cette amine, qui fond à 127°, est peu soluble dans l'alcool froid, mais se dissout bien dans le benzène.

Elle ne se combine plus aux acides, même à l'acide picrique.

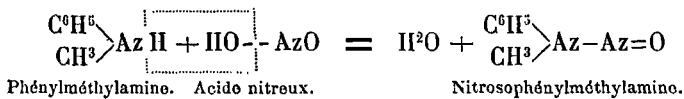
**AMINES PHÉNOLIQUES MIXTES, SECONDAIRES
ET TERTIAIRES**

On les obtient en faisant réagir les iodures, bromures ou chlorures alcooliques, sur les amines phénoliques primaires, et, comme dans la série grasse, on obtient simultanément les sels d'ammoniums des amines secondaires et tertiaires.

La combinaison des bases phénoliques avec les iodures alcooliques se fait même à froid, et avec un dégagement de chaleur.

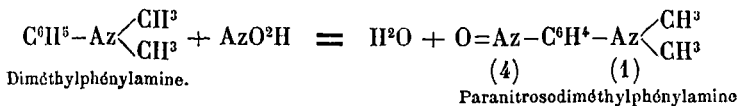
Les amines mixtes sont beaucoup plus basiques que les amines phénoliques, et par là se rapprochent des amines grasses.

Les amines secondaires donnent avec l'acide nitreux un dérivé nitrosé à l'azote, comme cela se passe dans la série acyclique avec les amines secondaires; ainsi, la méthylphénylamine (méthylaniline) donne le dérivé nitrosé correspondant :



Les dérivés nitrosés régénèrent l'amine secondaire à l'état de pureté sous l'influence des acides, en particulier de l'acide chlorhydrique concentré.

Les amines tertiaires donnent, elles aussi, un dérivé nitrosé, mais, dans ce cas, le groupement nitreux se trouve dans le noyau, en position para relativement au groupement azoté. La diméthylaniline donne ainsi la nitrosodiméthylaniline :

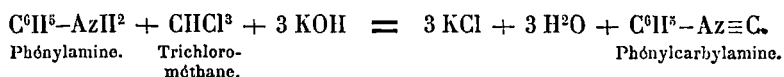


Nous avons vu que ces amines nitrosées (amines cycliques tertiaires) se scindaient, par ébullition en liqueur alcaline, en une amine grasse, diméthylamine dans le cas particulier, et en nitrosophénol.

**DIAGNOSE DES AMINES PRIMAIRES,
SECONDAIRES OU TERTIAIRES PHÉNOLIQUES
OU A FONCTION MIXTE**

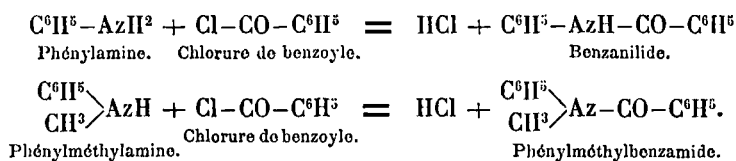
Les réactions qui permettent de caractériser les amines phénoliques et les amines mixtes sont les mêmes que celles déjà utilisées dans l'étude des amines grasses (voy. ce chapitre).

Ainsi, le chloroforme et la potasse en solution alcoolique donnent avec les amines primaires des carbylamines :



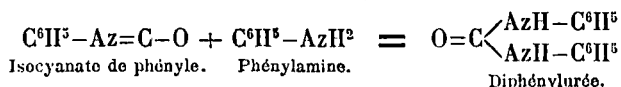
Les amines primaires donnent encore des sénévols, corps analogues à l'essence de moutarde, par l'action du sulfure de carbone et ultérieurement par celles du bichlorure de mercure ou du perchlorure de fer.

De même, le chlorure de benzoyle réagit sur les amines primaires et secondaires pour donner des amides; les amines tertiaires ne donnent rien :



Les amines primaires et secondaires se combinent à l'isocyanate de phényle pour donner les urées substitués.

Ainsi, l'aniline donne la diphénylurée :



Les amines primaires, secondaires et tertiaires fournissent des chloraurates et des chloroplatinates de formule B.HCl.AuCl^3 et $(\text{B.HCl})^2\text{PtCl}^4$.

En un mot, la diagnose est basée sur le nombre d'atomes d'hydrogène fixés à l'azote; il s'ensuit qu'il y a parallélisme complet entre les amines cycliques et les amines acycliques.

Les sels d'ammoniums quaternaires mixtes et les hydrates correspondants sont obtenus par les mêmes procédés et présentent les mêmes propriétés que les dérivés analogues de la série grasse. Les sels d'ammonium quaternaires phénoliques n'existent pas, comme nous l'avons déjà dit.

AMINES PRIMAIRES A FONCTION SIMPLE

ANILINE $C^6H^5-AzH^2$

Syn. : Phénylamine, aminobenzène, aminophène.

L'aniline tire son nom de l'indigo (*anil*, en portugais), qui la fournit par distillation sèche. Elle a été obtenue d'abord par Unverdorben en 1826 dans la distillation sèche de l'indigo, puis elle fut retrouvée en 1834 par Runge dans les produits de la distillation du goudron de houille. Mais sa véritable entrée dans l'industrie date de l'emploi du procédé Béchamp, encore utilisé aujourd'hui, et qui consiste dans la réduction du nitrobenzène par le fer et l'acide chlorhydrique¹.

L'aniline est un liquide incolore, qui prend rapidement à l'air ou au soleil une couleur jaune brunâtre. Elle reste tout à fait incolore si elle est pure (Bidet). Elle possède une odeur spéciale rappelant un peu celle des carbylamines. Elle bout à 183°. Refroidie, elle cristallise et fond à — 8°. L'eau en dissout à peu près 3 p. 100, à la température ordinaire. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Elle précipite les sels d'alumine, de sesquioxyde de fer et de zinc.

Elle donne avec les hypochlorites une coloration violet rouge.

Sa solution sulfurique, additionnée de bichromate de potassium, donne une coloration bleue très intense.

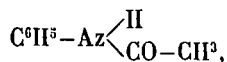
La réaction la plus sensible pour la caractériser est l'action successive des hypochlorites et du sulfhydrate d'ammonium :

Si à une solution très étendue d'aniline on ajoute une solu-

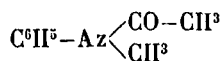
1. Le procédé primitif indiquait l'acide acétique.

tion d'hypochlorite de calcium, puis quelques gouttes de sulfhydrate d'ammonium, on obtient une coloration pourpre.

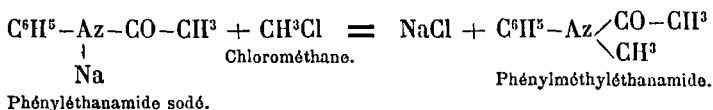
Le dérivé acétylé obtenu par l'action de la chaleur sur l'acétate d'aniline :



est désigné en thérapeutique sous le nom d'*antifébrine* ou acétanilide; c'est un analgésique et un antithermique; cet amide fond à 112°. Il est soluble dans environ 160 parties d'eau froide. Le dérivé acétylé de la méthylaniline :



que l'on obtient en faisant réagir, à chaud, l'iodure ou le chlorure de méthyle sur l'acétanilide sodé a reçu le nom d'*exalgine* :



Cet amide fond à 101°, est très peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'alcool, le chloroforme et le benzène; il est antithermique et analgésique.

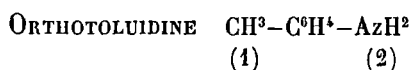
TOLUIDINES $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{AzH}^2$

Syn. : Crésylamines, méthophénylamines.

Les trois isomères sont connus, on les obtient par la réduction des dérivés nitrés correspondants (nitrotoluènes).

L'industrie utilise rarement les toluidines à l'état de pureté; elle se sert généralement de mélanges qu'elle désigne sous le nom d'*huile d'aniline*. Les *huiles pour rouge* renferment à peu près des proportions égales d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine.

Les *huiles pour bleu* sont constituées par de l'aniline pure, les *huiles pour safranines* renferment de l'aniline et de l'orthotoluidine.

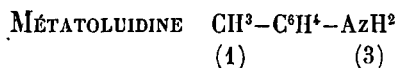


Syn.: O. crésylamine.

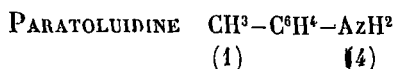
L'orthotoluidine se prépare par la réduction du nitrotoluène correspondant.

On obtient ce corps à l'état de pureté, en purifiant son chlorhydrate par cristallisation et en régénérant la base par la soude; si l'on se trouve en présence d'une quantité assez considérable de paratoluidine, on sature partiellement, au moyen de l'acide sulfurique, le mélange des bases et on entraîne par la vapeur d'eau; la paratoluidine, plus basique, reste combinée à l'acide sulfurique et l'ortho distille. On la purifie comme il a été dit.

Elle bout à 197° et cristallise à — 20°; son dérivé acétylé fond à 107°.



Elle est obtenue par réduction du métanitrotoluène; elle est liquide et bout à 202°; son dérivé acétylé fond à 65°.

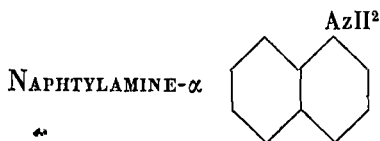


Elle est solide, fond à 45° et bout à 198°; elle ne se colore pas par l'hypochlorite de calcium. Son dérivé acétylé fond à 147°.



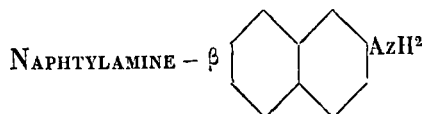
Syn.: Naphtalidine, aminonaphtalène.

Les deux naphtylamines α et β s'obtiennent en traitant les naphthols correspondants par l'ammoniaque.



La naphtylamine α que l'on prépare par la réduction du dérivé nitré correspondant est cristallisée en aiguilles fusibles à 50°.

Elle bout à 300°. Les oxydants donnent avec elle un précipité bleu de *naphtaméine*.



Elle forme des aiguilles nacrées fusibles à 112°; elle ne donne pas de bleu par oxydation.



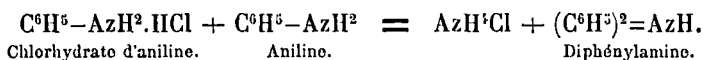
On ne connaît que l'anthramine β obtenue par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'anthrol β , à la température de 170°; ce sont des feuilles jaunes fusibles à 237°.

AMINES SECONDAIRES

Amines secondaires phénoliques.



Elle se prépare, comme on l'a vu, en chauffant à 340° l'aniline avec son chlorhydrate :



On l'obtient encore en chauffant à 260° l'aniline avec le phénol et le chlorure de zinc.

C'est un corps cristallisé, d'odeur agréable, fondant à 54° et bouillant à 310°. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther; c'est une base faible. Elle sert à préparer de nombreuses matières colorantes. Chauffée à 300° avec les acides gras, elle donne naissance aux *acridines* (voy. ce mot).



Syn. : Naphtylphénylamine.

Il peut exister deux isomères de ce corps, suivant que l'at-tache du noyau naphthalénique avec l'azote se fait en α ou en β ; ces deux isomères sont connus.

L'*α naphtylphénylamine* est obtenue en chauffant l'*α naphtylamine* avec le chlorhydrate d'aniline, ou encore en chauffant à 280° le naphtol *α* avec de l'aniline en présence du chlorure de calcium.

Elle forme des prismes ou des lamelles fusibles à 62°.

Elle est insoluble dans les acides étendus.

La *β naphtylphénylamine* est préparée par les mêmes procédés que ceux que nous venons d'indiquer; on remplace seulement les dérivés du naphtalène en position *α* par leurs isomères en position *β*.

Elle fond à 108° et bout à 305°.



Les dinaphtylamines peuvent présenter trois isomères, suivant que les deux naphtyles sont attachés en *α* ou en *β*, ou suivant qu'ils sont attachés en *α* et en *β*: de là, la dinaphtylamine *αα*, la dinaphtylamine *ββ*, et la dinaphtylamine *αβ*. Ces trois isomères sont connus.

Ils sont obtenus par les procédés généraux que nous avons mentionnés.

La *dinaphtylamine α* fond à 113° et donne un précipité vert avec le perchlorure de fer.

La *dinaphtylamine β* fond à 170°³ et donne des solutions fluorescentes.

La *dinaphtylamine α β* fond à 111°; elle est très soluble à chaud dans le benzène.

AMINES SECONDAIRES MIXTES

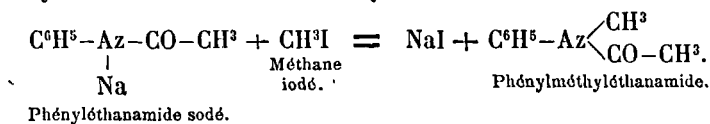
Nous ne prendrons comme exemple que la phénylméthylamine.



Syn. : Méthylaniline.

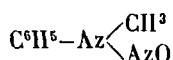
On l'obtient par saponification de son dérivé acétylé

Celui-ci est lui-même préparé en faisant réagir l'iodure de méthyle ou le chlorure de méthyle sur l'acétanilide sodé :



C'est un liquide bouillant à 190°-191°.

Chauffée à 330°, la méthylphénylamine subit une transposition moléculaire et se transforme en paratoluidine; elle donne avec l'acide azoteux un dérivé nitrosé fusible à 150° :

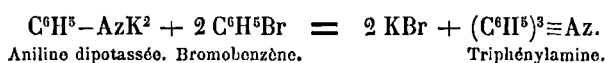


qui ne distille pas sans décomposition et d'où il est facile de la régénérer.

AMINES TERTIAIRES PHÉNOLIQUES

TRIPHÉNYLAMINE $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$

On l'obtient en chauffant l'aniline dipotassée ou la diphénylamine potassée avec le bromobenzène :



C'est un corps solide fondant à 127°; il n'est plus du tout basique et ne se combine pas aux acides.

AMINES TERTIAIRES MIXTES



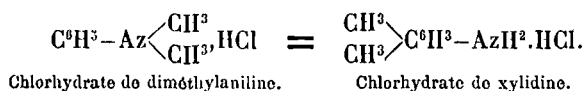
Syn. : Diméthylaniline.

La préparation industrielle de ce corps, qui est très importante, s'effectue de la manière suivante : on chauffe en autoclave à 320°-350°, pendant dix heures, un mélange d'aniline, de chlorhydrate d'aniline et d'alcool méthylique en proportions conve-

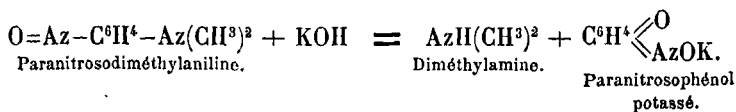
nables. L'opération terminée, on ajoute un lait de chaux et on entraîne par la vapeur d'eau; on obtient ainsi un mélange de méthylaniline et de diméthylaniline. On ne peut les séparer par fractionnement, car leurs points d'ébullition sont très voisins. Il n'y a généralement pas d'intérêt, du reste, au point de vue industriel, à effectuer cette opération. On les séparera facilement en traitant le mélange par l'anhydride acétique, ou en le chauffant avec l'acide acétique; la méthylaniline donnera un dérivé acétylé, tandis que la diméthylaniline, base tertiaire, ne réagira pas.

La diméthylaniline est un liquide incolore bouillant à 192° et se solidifiant à 0°.

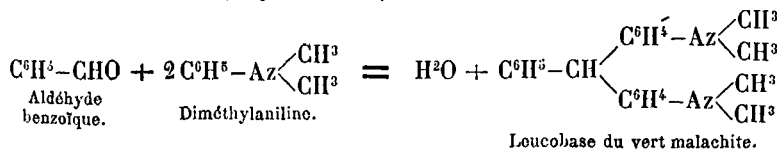
Nous verrons plus tard quel rôle important elle joue dans la préparation des couleurs dérivées du triphénylméthane et du diphénylméthane. Citons quelques-unes de ses propriétés chimiques. Quand on chauffe son chlorhydrate vers 300°, il se transforme, par transposition moléculaire, en chlorhydrate de xylidine :



L'acide azoteux réagit sur la diméthylaniline, en donnant naissance à un dérivé nitrosé dans le noyau, la paranitrosodiméthylaniline, que la potasse dédouble en diméthylamine et paranitrosophénol¹ (Voy. Réactions des amines) :



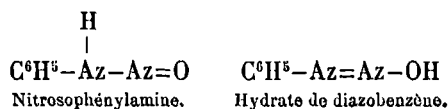
Enfin, la diméthylaniline réagit sur l'aldéhyde benzoïque, en présence des agents de déshydratation, pour donner la leucobase du vert malachite (voy. ce mot) :



1. C'est en réalité le dérivé potassé de la monoxime de la quinone.

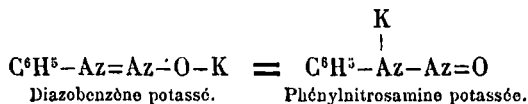
AMINES PHÉNOLIQUES NITROSÉES

On désigne sous le nom de *composés isodiazoïques* les dérivés nitrosés des amines primaires. Ces corps renferment les mêmes éléments que les hydrates de diazoïques correspondants. Ainsi, la nitrosophénylamine (isodiazoïque) est isomérique de l'hydrate de diazobenzène (diazoïque) et cette isométrie peut être représentée par les deux formules suivantes :



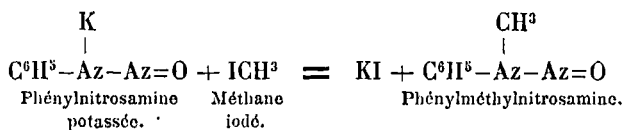
Ces corps, découverts par MM. Schraube, furent étudiés d'abord par lui en collaboration avec M. O. Bæcking, mais c'est surtout M. Bamberger qui en fit une étude complète.

Tandis que l'on obtient avec facilité, par action de l'acide azotéux, les dérivés nitrosés des amines secondaires (voy. Sép. des amines) et que le même réactif donne avec les amines tertiaires des dérivés nitrosés dans le noyau, au contraire, l'action directe de cet acide donne des phénols avec les amines primaires. Aussi ne peut-on les préparer par cette méthode. Mais on les obtient par une transposition moléculaire des sels potassés des diazoïques. Ainsi, le diazobenzène potassé, chauffé pendant quelque temps, à 130°-135°, avec une solution concentrée de potasse, donne naissance au dérivé potassé de la nitroso-amine, comme le montre l'équation suivante :

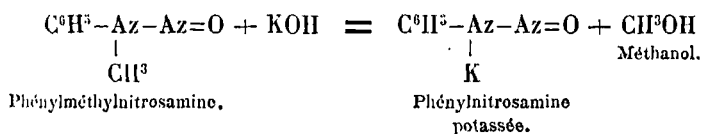


Le potassium émigre sur l'atome d'azote voisin, en même temps qu'il se fait un dérivé nitrosé. C'est bien ainsi que la réaction se passe, car si l'on chauffe le dérivé nitrosé avec de l'iodure de méthyle, on obtient le même dérivé nitrosé que

celui préparé par l'action de l'acide azoteux sur la méthylphénylamine :

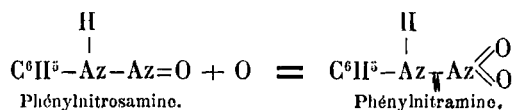


On les obtient encore en fondant avec un alcali les dérivés nitrosés des amines secondaires; ainsi, la phénylméthylnitrosamine donne, par fusion avec la potasse, la phénylnitrosamine potassée et du méthanol :



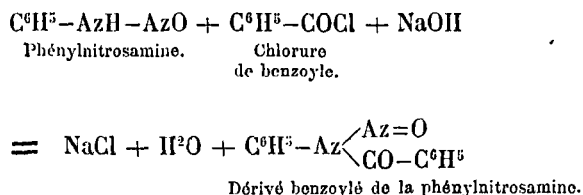
Enfin, la réduction ménagée des amines nitrées (acides diazobenzéniques) en fournit une petite quantité.

Ces dérivés nitrosés primaires sont oxydés par le ferricyanure de potassium, en donnant le dérivé nitré correspondant :



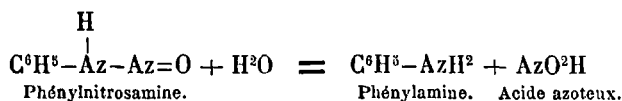
Ces amines nitrées ont été désignées sous le nom d'*acides diazobenzéniques*.

Les dérivés sodés ou potassés des nitrosamines, traités par les chlorures d'acides, donnent des amides (Pechmann et Frobenius) :

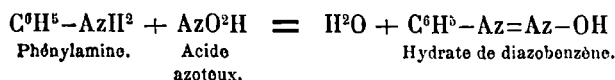


Pour préparer ces amides, on peut employer, au lieu de l'isodiazoïque, le composé diazoïque correspondant qui, en liqueur alcaline, conduit au même résultat.

Soumis à l'action des acides à froid, les isodiazoïques se transforment de nouveau en diazoïques. Il est vraisemblable que l'acide, agissant comme hydratant, transforme la nitrosamine en acide nitreux et amine :

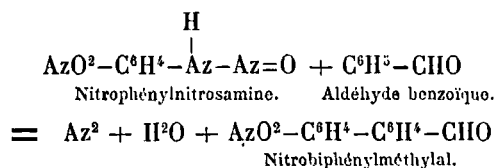


Puis celui-ci réagit, à la façon ordinaire, sur l'amine en la diazotant (Bamberger) :

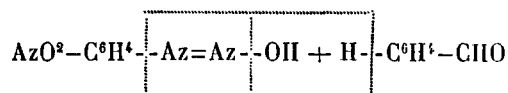


Les dérivés sodés des nitrosamines, traités, à froid, par l'acide acétique et le chlorure d'acétyle, en présence d'un grand excès de composé cyclique ou de base pyridique, donnent naissance au départ d'un groupement isodiazoïque et à son remplacement par le reste de la molécule qui est en présence (Kuhling).

Ainsi, la paranitrophénylnitrosamine donne avec l'aldéhyde benzoïque la réaction suivante :



La réaction peut s'expliquer simplement, en admettant que le dérivé isodiazoïque se transforme en dérivé diazoïque et réagit sur le noyau aromatique, en perdant de l'azote et en donnant naissance à une molécule d'eau, comme le montre le schéma suivant :



Les isodiazoïques réagissent le plus généralement sur les amines phénoliques, en présence d'éthanoate de sodium, ou sur

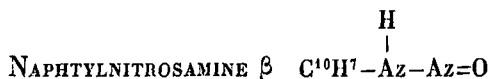
Les phénols en liqueur alcaline, pour donner naissance aux mêmes combinaisons diazoaminées et azophénolées que les diazoïques correspondants (Bamberger).



Syn. : Isodiazobenzène.

On obtient le sel de potassium correspondant, en versant à 0°, dans une solution de potasse à 75 p. 100 une solution de chlorure de diazobenzène à 15 p. 100 et en chauffant rapidement à 130°. Par refroidissement, le dérivé potassé cristallise.

La nitroso-amine libre n'est pas stable.

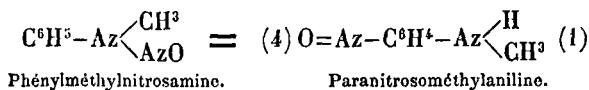


Obtenu par l'action de la lessive de soude sur le β -diazonaphtalène, elle se présente sous forme de flocons cristallins blancs et brillants. Ce corps est extrêmement instable à l'état de liberté, mais ses sels et ses dérivés sont stables.

NITROSAMINES SECONDAIRES

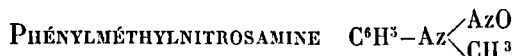
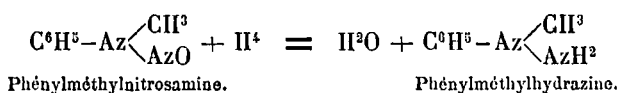
Les nitrosamines secondaires, que l'on obtient facilement par l'action de l'acide nitreux sur les amines secondaires sont stables, neutres et volatiles avec la vapeur d'eau.

Chauffées avec l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, elles se transforment en amines nitrosées en position para; ainsi, la nitrosométhylaniline donne la p. nitrosométhylaniline :



Dans une première phase, la base nitrosée donne vraisemblablement avec l'alcool un nitrite, puis celui-ci réagit en solution chlorhydrique en attaquant le noyau.

Les nitrosamines, hydrogénées avec précaution, donnent naissance aux hydrazines correspondantes :



Elle fond vers 45°. L'action des alcalis en fusion lui fait perdre son groupe méthyle et donne la phénylnitrosamine (isodiazobenzène).



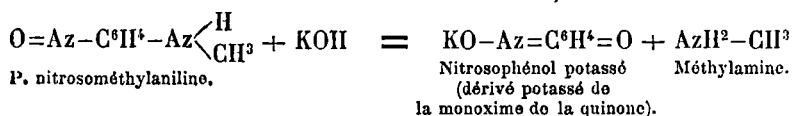
Elle se présente sous forme d'une huile jaune, à odeur d'essence d'amandes amères.



On l'obtient en nitrosant la diphenylamine; elle se présente sous forme de tables jaunes fusibles à 66°.

DÉRIVÉS NITROSÉS DU NOYAU DES AMINES

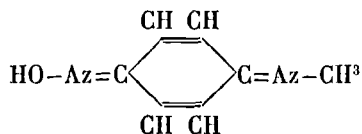
Les dérivés nitrosés des amines phénoliques secondaires et tertiaires, qui possèdent le groupement nitrosé dans le noyau en position para relativement au groupement amine, s'obtiennent, les premiers, comme nous l'avons vu, par l'action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, sur l'amine secondaire nitrosée à l'azote, et les seconds, par l'action directe de l'acide nitreux sur les amines tertiaires. Ces composés présentent une réaction remarquable; en effet, ils se dédoublent, sous l'influence des alcalis en solution concentrée, en une molécule d'une amine acyclique et une molécule de nitrosophénol :



Les amines secondaires donnent ainsi naissance à des

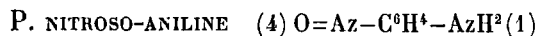
amines grasses primaires, les amines tertiaires à des amines grasses secondaires.

Il est possible que les composés dérivés des amines primaires et secondaires puissent exister sous la forme tautomérique imine-oxime et que la paranitrosométhylaniline puisse être représentée par la formule :

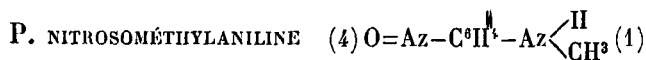


En effet, elle est soluble dans les alcalis et reprécipitable de ses solutions par l'anhydride carbonique. Cette formule expliquerait, de plus, son dédoublement sous l'influence des alcalis.

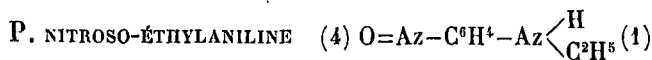
L'oxydation, au moyen du permanganate ou du ferricyanure de potassium, transforme le groupement nitrosé en groupement nitré.



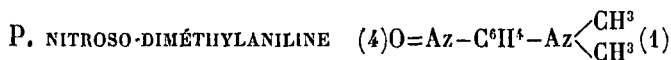
Aiguilles d'un bleu d'acier, fusibles à 173°.



Paillettes fusibles à 118°, solubles dans la soude étendue, et reprécipitables par l'acide carbonique.



Fond à 78°.



Lamelles vertes fusibles à 85°.

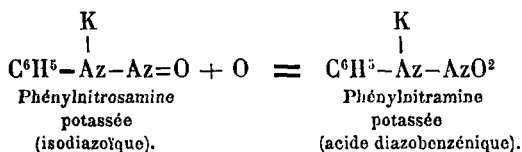
La *p. nitrosodiéthylaniline* fond à 84° et la *p. nitrosodiphénylamine* à 143°.

NITRAMINES

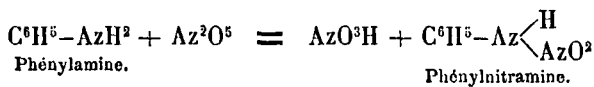
Les amines phénoliques peuvent être nitrées soit dans le noyau, soit à l'azote ; dans le premier cas, elles possèdent les propriétés des deux groupements qu'elles renferment ; dans le second, le retentissement du groupement nitré sur la fonction amine en fait presque une fonction spéciale et mérite de nous arrêter. C'est surtout l'aniline nitrée à l'azote qui est bien connue. On l'a désignée sous le nom d'*acide diazobenzénique*.

On obtient ces corps :

1° En oxydant au moyen du ferricyanure ou du permanganate de potassium les sels de potassium des diazoïques, ou plutôt des isodiazoïques :

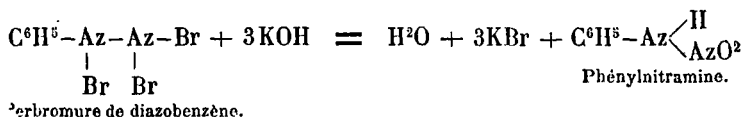


2° En traitant les amines phénoliques par l'anhydride azotique :

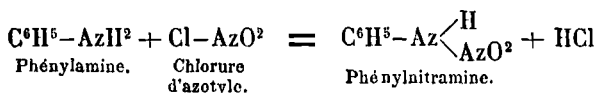


3° En décomposant par les alcalis les perbromures de diazoïques.

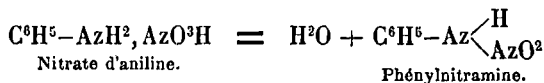
Il se forme, en même temps, dans cette réaction, le dérivé nitrosé correspondant :



4° En faisant réagir le chlorure d'azotyle sur les amines :

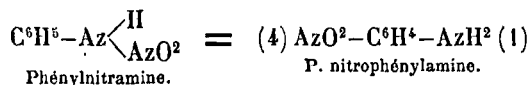


5° En déshydratant les nitrates des bases primaires, au moyen de l'anhydride acétique :

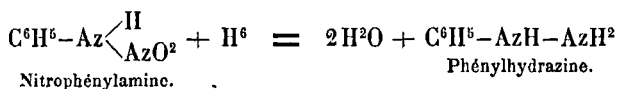


Ces deux dernières réactions conduisent à envisager les nitramines comme les amides phénoliques de l'acide nitrique.

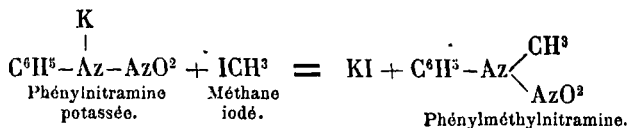
Propriétés. — Abandonnés à la lumière, ou chauffés et de préférence avec un acide minéral, les acides diazobenzéniques donnent naissance à des amines nitrées dans le noyau, le plus souvent en position para ou ortho. La phénylnitramine donne de la para et de l'orthonitraniline :



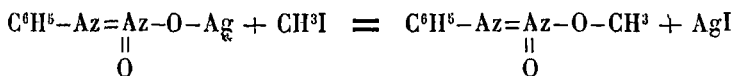
Réduites avec précaution, au moyen de l'amalgame de sodium, les nitramines donnent d'abord le dérivé nitrosé correspondant (isodiazoïque), puis l'hydrazine :



Mises en présence des alcalis, elles fournissent des sels cristallisables qui réagissent avec facilité sur les iodures d'alcoyles, pour donner des dérivés où le groupement alcoolique est fixé à l'azote :

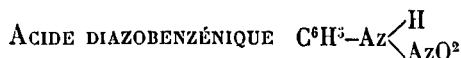


Si on opère, au contraire, avec le sel d'argent, on obtient avec les iodures alcooliques, des dérivés isomériques, le groupement alcoolique étant fixé à l'oxygène. Dans ce cas, le dérivé nitré agit sous une forme tautomère :



Ces corps que l'on désigne sous le nom d'*éthers à l'oxygène*

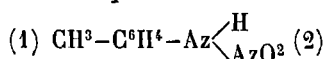
sont faciles à distinguer de leurs isomères, car ils donnent, à froid, la réaction des diazoïques avec l' α -naphtylamine, ce que ne font pas les nitramines ni les dérivés à l'azote que l'on peut préparer avec elles.



Syn. : Phénylnitramine.

Ce corps se présente en cristaux incolores fusibles à 46°.

L'acide o. diazotoluénique :

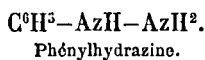
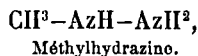


est liquide; l'acide *p. diazotoluénique* fond à 52°. On a préparé un nombre assez considérable de ces dérivés, renfermant dans le noyau du chlore, du brome ou un groupement nitré.

DÉRIVÉS AZOÏQUES

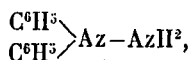
On désigne sous le nom de dérivés azoïques les corps qui ont pour caractère constitutif de posséder deux atomes d'azote échangeant entre eux deux valences -Az=Az- .

Si, à l'ammoniaque AzH^3 , on enlève par la pensée un atome d'hydrogène, le résidu univalent ainsi formé, l'amidogène -AzH^2 , ne pourra pas exister à l'état de liberté et doublera sa molécule. On obtiendra ainsi le diamidogène $\text{H}^2\text{Az-AzH}^2$; ce corps n'est autre chose que l'hydrazine de Curtius. Si l'on remplace un atome d'hydrogène de cette hydrazine par un reste de carbure gras ou un reste de carbure benzénique (phénolique), on obtient une hydrazine primaire : elle sera grasse dans le premier cas, phénolique dans le second :

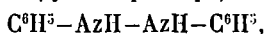


On conçoit facilement que l'on puisse remplacer successivement tous les atomes d'hydrogène de cette hydrazine par des

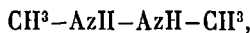
restes de carbures gras ou aromatiques, et obtenir ainsi des hydrazines primaires, secondaires, tertiaires, quaternaires; celles-ci peuvent ne renfermer que des résidus de carbures gras, ce sont des *hydrazines grasses*; ou bien ne contenir que des résidus phénoliques, ce sont des *hydrazines phénoliques*; enfin, elles peuvent renfermer des résidus gras et des résidus aromatiques : ce sont alors des *hydrazines mixtes* :



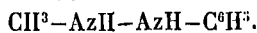
Diphénylhydrazine dissymétrique ou 1.1
(hydrazine phénolique).



Diphénylhydrazine symétrique ou 1.2
(hydrazine phénolique).

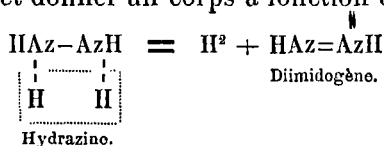


Diméthylhydrazine symétrique ou 1.2
(hydrazine grasse).

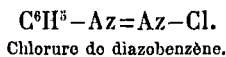


Phénylméthylhydrazine symétrique ou 1.2¹
(hydrazine mixte).

Si, à l'hydrazine primitive, on enlève simultanément un atome d'hydrogène aux deux atomes d'azote, on conçoit que ceux-ci puissent, à la façon du carbone, échanger leurs valences devenues libres et donner un corps à fonction éthylique :



En réalité, le diimidogène ainsi formé n'a pas été isolé, mais il est le type fondamental des composés azoïques. Si l'on remplace l'un de ses atomes d'hydrogène par un phényle, par exemple, et l'autre par un oxhydryle, ou par un reste de molécule acide, on obtient un *composé diazoïque* :

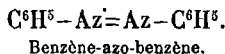


Il renferme, en effet, pour une seule molécule carbonée, deux

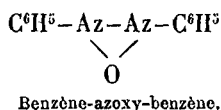
1. Quoique ici la molécule ne soit pas symétrique, on emploie néanmoins ce mot pour indiquer que les deux restes univalents ne sont pas unis au même atome d'azote.

atomes d'azote. Si, au contraire, les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux restes de molécule carbonée, on obtient un *composé azoïque*.

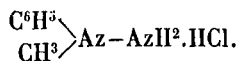
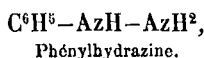
Il n'y a plus, en effet, qu'un atome d'azote par reste de molécule organique entrant dans la combinaison; tel est :



On conçoit facilement que ces composés, ayant une liaison éthylénique spéciale (entre les atomes d'azote), doivent se comporter comme des corps non saturés. De fait, il en est ainsi; ils fixent deux atomes de brome ou bien un atome d'oxygène pour donner, dans ce dernier cas, des dérivés désignés sous le nom de *dérivés azoxyques* :



Nomenclature. — Les hydrazines se nomment comme les amines. On énonce les radicaux qui entrent dans la molécule en les faisant suivre du mot hydrazine :

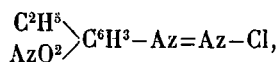


Chlorhydrate de méthylphénylhydrazine.

Les composés diazoïques sont nommés comme des sels; on prend comme base le nom du carbure complet auquel on ajoute le préfixe diazo. Nous donnons au corps suivant :



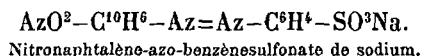
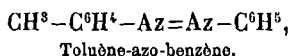
le nom de sulfate de diazotoluène et au composé :



celui de chlorure de diazoéthylbenzène nitré.

Les composés azoïques sont nommés en énumérant successi-

vement les divers groupes qui forment la molécule et en les séparant par le mot azo. Les résidus des carbures sont désignés par le nom du corps complet correspondant :



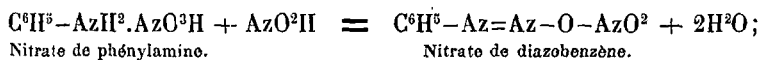
Les composés diazoïques étant les générateurs normaux des azoïques et des hydrazines, nous les étudierons d'abord.

COMPOSÉS DIAZOÏQUES

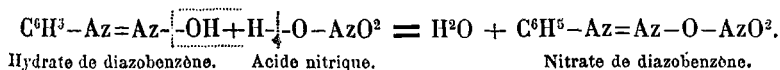
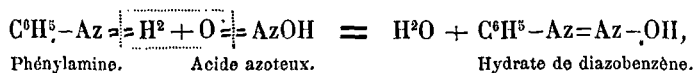
Les composés diazoïques ont été découverts par Griess, qui en a fait une étude très étendue.

Préparations. — 1° *Par diazotation des amines primaires.* — On prépare les composés diazoïques, en traitant les amines primaires, en solution acide, par l'acide azoteux; c'est cette opération que l'on désigne sous le nom de *diazotation*.

On obtient ainsi le sel du diazoïque correspondant à l'acide employé, et il se forme de l'eau dans la réaction :

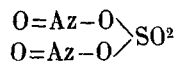


l'atome d'oxygène bivalent de l'acide azoteux s'élimine avec les deux atomes d'hydrogène du groupement amine, en donnant de l'eau et un hydrate de diazoïque qui, ensuite, est salifié par l'acide :



On peut employer, au lieu d'acide azoteux : le chlorure de

nitrosyle $O=Az-Cl$, le bromure de nitrosyle $O=Az-Br$, le sulfate de nitrosyle



ou l'hypoazotide AzO^2 .

Tous ces réactifs conduisent au même résultat ; en effet, la diazotation se faisant en liqueur aqueuse froide, tous ces corps sont, dans ces conditions, des producteurs d'acide azoteux.

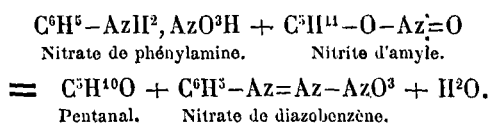
Il en est encore de même de la méthode qui consiste à réduire par l'hydrogène naissant les azotates d'amines primaires en liqueur acide, car ceux-ci sont transformés par les réducteurs en azotites et alors la diazotation s'opère.

Il est bon de signaler parmi les procédés de diazotation l'action de l'oxyde azotique sur les nitrates d'amines (Ladenburg). Il est vraisemblable que là encore il se forme de l'acide azoteux.

En réalité, au point de vue théorique, il n'y a qu'un seul mode de préparation des diazoïques : c'est l'action de l'acide azoteux sur les amines primaires en liqueur acide.

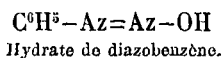
Voici comment l'on procède pour effectuer cette opération. On dissout le sel d'amine dans l'eau, en présence de l'acide dont on veut avoir le sel ; on opère dans la glace et l'on ajoute peu à peu, en quantité théorique, une solution d'azotite de sodium dans dix fois son poids d'eau. La réaction est souvent instantanée ; en tout cas, elle est rapide. On obtient ainsi, en solution, le sel du diazoïque destiné à être utilisé pour d'autres réactions.

Si l'on veut isoler ce sel à l'état solide, ce qui n'est guère pratique qu'avec les nitrates, on ajoute à la solution aqueuse de l'alcool et de l'éther qui précipitent le nitrate du diazoïque peu soluble dans le mélange liquide ; mais il est préférable de diazoter le sel d'amine par l'azotite d'amyle en liqueur alcoolique ; le sel de diazoïque se dépose par addition d'éther ou même directement :



Il est bon de mentionner qu'il arrive parfois que la diazotation n'est pas possible, en particulier, quand la molécule est très électro-négative : c'est ainsi que la trinitraniline et la pentabromo-aniline ne se diazotent plus.

Propriétés physiques. — Les diazoïques libres existent à l'état d'hydrates ; ainsi, le diazobenzène libre répond à la formule :



mais ces dérivés sont très instables.

Leurs sels sont généralement cristallisés et incolores. Ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Les diazoïques ne se combinent pas à l'acide acétique. Ils brunissent à l'air et parfois se décomposent spontanément avec explosion. Du reste, tous leurs sels détonent, soit par le choc, soit lorsqu'on les chauffe brusquement.

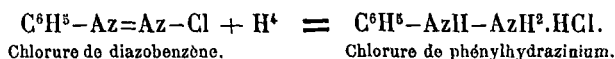
Propriétés chimiques. — Les composés diazoïques réagissent avec une extrême facilité et avec une grande netteté. Ils permettent, étant donné une amine, de préparer les dérivés halogénés, les phénols, les thiophénols, les dérivés nitrés, les nitriles homologues ou les carbures correspondants ; de plus, ils donnent avec les phénols et les amines phénoliques des composés azoïques très intéressants et d'une grande importance industrielle comme matières colorantes.

Les diazoïques se conduisent comme des corps indifférents, tantôt acides, en face des bases fortes, tantôt basiques, en face des acides forts ; de plus, leur double liaison les fait se comporter comme des corps non saturés.

RÉACTIFS MINÉRAUX

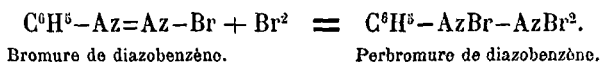
1° *Action de l'hydrogène naissant.* — Tous les agents réducteurs qui ne sont pas très énergiques, zinc et acide acétique, zinc et soude caustique, bisulfite de soude à une douce chaleur, donnent naissance à des hydrazines primaires. La double liaison des atomes d'azote se rompt et chacun d'eux fixe un atome d'hydrogène ; puis l'atome d'azote qui porte le reste de

la molécule acide fixe, à son tour, deux atomes d'hydrogène :

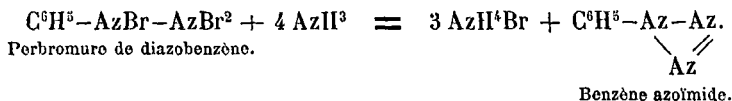


Cette réaction fait bien envisager les diazoïques comme des composés non saturés, et cette propriété est encore mise en évidence par l'action du brome.

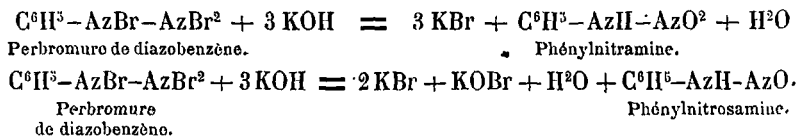
2° *Action du brome.* — Le brome se fixe sur les bromures de diazoïques pour donner des corps désignés sous le nom de perbromures de diazoïques, mais qui sont, en réalité, des dérivés hydraziniques. Le bromure de diazobenzène donne ainsi le perbromure de diazobenzène :



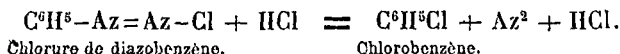
Les perbromures réagissent sur l'ammoniaque en donnant des corps désignés sous le nom de *diazo-imides* et qui ne sont autres que de l'acide azothydrique dont l'atome d'hydrogène est remplacé par un reste de carbure :



La soude et la potasse donnent naissance avec ces perbromures à une amine nitrée et à une amine nitrosée :

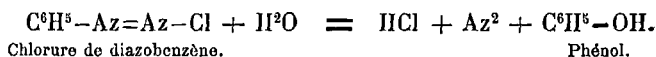


3° *Action des hydracides.* — Les acides : fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique réagissent à chaud, en présence de sel cuivreux ou de poudre de cuivre, sur les sels de diazoïques pour déterminer le remplacement du groupe diazoïque par un atome d'halogène (Sandmeyer) :



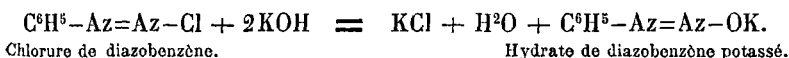
On ne sait pas quelle est l'action du sel cuivreux, mais elle régularise beaucoup la réaction dont la facilité va en croissant du chlore à l'iode.

4° *Action de l'eau.* — Les sels de diazoïques, chauffés avec de l'eau, laissent dégager de l'azote et donnent naissance au phénol correspondant à l'amine primitive :

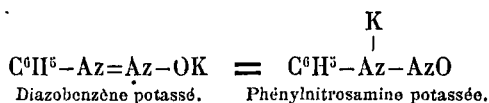


Le rendement en phénol est plus considérable, quand on opère avec le sulfate du diazoïque et en présence d'un excès d'acide sulfurique.

5° *Action des bases.* — Si l'on verse dans une solution saturée d'un sel de diazoïque les lessives alcalines très concentrées, il se fait un double échange et l'on obtient d'une part le sel correspondant à l'acide qui était combiné au diazoïque et, d'autre part, la combinaison du diazoïque avec le métal mis en œuvre :

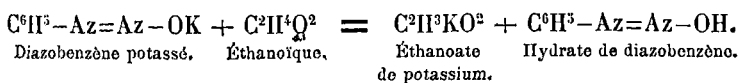


Puis, le diazoïque se transpose, surtout si l'on chauffe avec la solution alcaline concentrée, et donne le dérivé alcalin d'une nitroso-amine, corps que l'on range dans la classe des isodiazoïques :



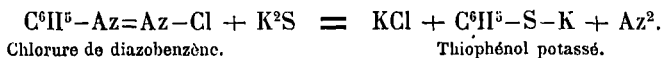
Les sels diazoïques alcalins, solubles dans l'eau, font la double décomposition avec les autres sels métalliques, en donnant des combinaisons tantôt amorphes, tantôt cristallisées (Ba, Cu).

Ces sels peu stables, traités par l'acide acétique, mettent le diazoïque en liberté :

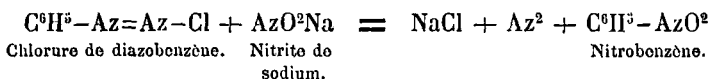


6° *Action des sulfures alcalins.* — Les sulfures alcalins,

chauffés avec les sels de diazoïques, donnent naissance, avec un dégagement d'azote, aux *thiophénols* correspondant aux diazoïques employés :

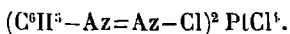


7° *Action des nitrites alcalins.* — Les sels de diazoïques, chauffés en solution aqueuse, en présence de nitrite de sodium et d'un sel de cuivre ou de poudre de cuivre, donnent naissance au dérivé nitré correspondant au diazoïque :



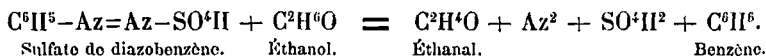
On ne connaît pas l'action du sel de cuivre, mais sa présence est indispensable.

8° *Action des sels métalliques.* — Les diazoïques donnent avec le chlorure de platine, le chlorure d'or, le chlorure d'étain, des combinaisons analogues à celles que forment les amines avec ces réactifs; ainsi, le chlorure de diazobenzène donne avec le chlorure de platine la combinaison :



RÉACTIFS ORGANIQUES

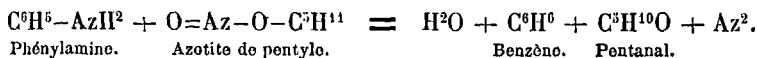
1° *Action des alcools.* — Les sels de diazoïques, chauffés avec les alcools et en particulier avec l'éthanol, se comportent comme des agents d'oxydation. Il y a formation d'aldéhyde, dégagement d'azote et régénération du carbure correspondant à l'amine phénolique employée à la préparation du diazoïque; ainsi, le sulfate de diazobenzène donne avec l'éthanol : de l'azote, de l'acide sulfurique et du benzène :



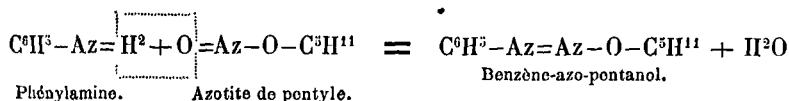
Cette réaction permet donc de faire disparaître une fonction amine. On opère dans de l'alcool aussi concentré que possible, l'eau donnant naissance à une certaine quantité de phénol.

En règle générale, quand on veut supprimer le groupement

—AzH² d'une amine phénolique, c'est à l'azotite d'amyle¹ C⁵H¹¹O—Az=O qu'on s'adresse. Cet éther fait simultanément et la diazotation et la réduction :

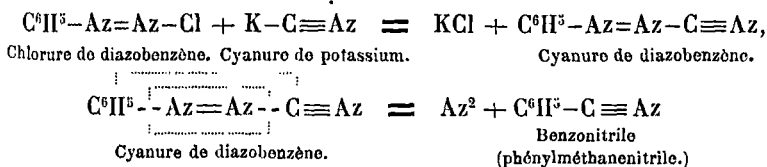


Il est possible qu'il se fasse transitoirement un dérivé diazoalcoylé, qui se décompose ultérieurement comme l'indique le schéma ci-dessous :

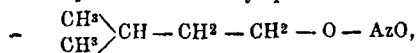


Pour effectuer cette réaction, on dissout l'amine dans deux ou trois fois son poids d'alcool absolu et on introduit le mélange dans un ballon chauffé légèrement et muni d'un réfrigérant à reflux, puis l'on fait tomber, goutte à goutte, la quantité théorique d'azotite d'amyle. La réaction une fois commencée se continue d'elle-même comme l'on peut s'en rendre compte par le dégagement d'azote. Lorsqu'elle est terminée, si le carbure est à point d'ébullition élevé, on peut distiller au bain-marie pour chasser une partie de l'alcool, sinon on ajoute de l'eau en quantité suffisante, on décante la partie surnageante et on sépare par distillation fractionnée le carbure aromatique, le pentanol et le pentanal.

2^o Action du cyanure de potassium. — Le cyanure de potassium réagit sur les sels de diazoïques pour donner d'abord un cyanure de diazoïque; puis celui-ci, chauffé en présence de sulfate de cuivre, se détruit et donne de l'azote et le nitrile homologue de l'amine dont on est parti pour préparer le diazoïque :



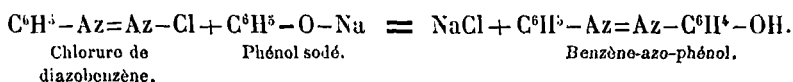
1. C'est l'azotite d'amyle de l'alcool amylique de fermentation :



c'est-à-dire l'azotite de méthobutyle.

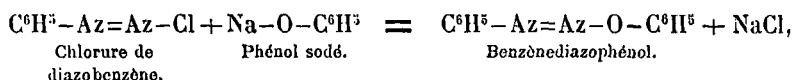
3° *Action des phénols.* — Les sels de diazoïques réagissent difficilement sur les phénols libres. Cependant, avec le phénol ordinaire, ils donnent naissance à un peu d'oxyde de phényle $C^6H^5-O-C^6H^5$. Parmi les phénols, il faut cependant citer le naphtol α qui donne directement un composé azoïque.

Si la réaction avec les phénols libres est difficile, elle est immédiate et intégrale, avec les phénols en solution alcaline. On obtient ainsi des composés azoïques à fonction phénolique; l'union de la chaîne diazoïque avec le phénol s'est faite par le carbone du noyau :

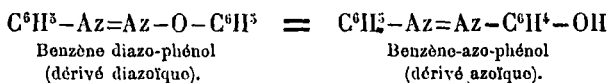


L'oxyhydre se place en position para relativement au point d'attache avec le groupement diazoïque.

La formation de ces composés est le résultat de deux réactions successives, dont on ne perçoit que la dernière : il se forme, en effet, d'abord un dérivé diazoïque phénolé, le phénol étant uni au groupement Az^2 par son atome d'oxygène :

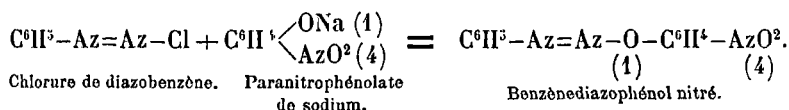


puis, la molécule phénolique subit une transposition moléculaire et donne non plus un dérivé diazoïque mais un dérivé azoïque :

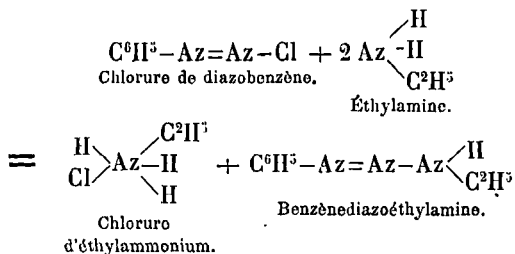


On peut prouver que cette façon d'interpréter les faits est exacte. Si, en effet, la première réaction attaque l'hydrogène phénolique, les phénols qui auront cet atome d'hydrogène remplacé par un reste d'alcool ou de molécule acide ne pourront pas fournir de dérivé azoïque; en effet, l'anisol $C^6H^5-O-C^6H^5$ ne réagit pas en liqueur alcaline sur les diazoïques. De même, si c'est bien une transposition moléculaire faite en para qui donne l'azoïque, le phénol mis en réaction qui aurait cette place occupée par un groupement quelconque

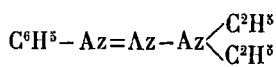
par exemple un reste AzO^2 , pourra bien donner la première réaction, c'est-à-dire la formation du dérivé diazophénolé, mais la seconde n'aura pas lieu. En effet, le paranitrophénol fournit bien un dérivé diazophénolé, mais ne donne pas de dérivé azoïque par transposition :



4° *Action des amines grasses.* — Les amines primaires et secondaires grasses donnent naissance à des dérivés diazoaminés. Ainsi, le chlorure de diazobenzène et l'éthylamine donnent la réaction suivante :

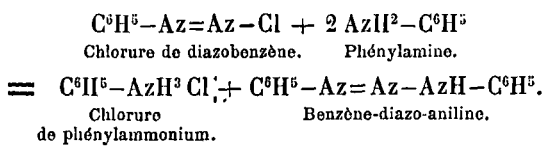


La diéthylamine donne de même le benzènediazodiéthylamine :



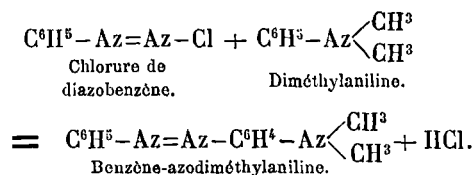
Les amines tertiaires n'ayant plus d'hydrogène attaché directement à l'azote ne réagissent pas.

5° *Action des amines phénoliques.* — Les amines phénoliques primaires et secondaires donnent naissance à des dérivés diazoaminés que l'on désigne sous le nom de diazoamidés :

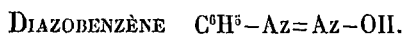


Les amines tertiaires réagissent encore, mais donnent nais-

sance à des azoïques, à des *dérivés azoaminés*; c'est un atome d'hydrogène du noyau qui est attaqué :



Réactifs caractéristiques des diazoïques. — On caractérise le mieux les diazoïques en les combinant avec le naphтол α en liqueur alcaline. Il se forme alors des matières colorantes azoïques généralement rouges. Les diazoïques sont, du reste, des corps synthétiques et dont on peut toujours prévoir la formation. Ils donnent, comme les nitrites, la réaction de Liebermann avec l'acide sulfurique et les phénols (voy. Phénols).



Syn. : Diazobenzol, hydrate de diazobenzène.

Le diazobenzène s'obtient en traitant le diazobenzène potassé $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az} = \text{Az} - \text{O} - \text{K}$ par l'acide acétique¹.

C'est une huile jaune d'odeur aromatique qui se décompose peu à peu avec départ d'azole et formation de substances rouges indéterminées.

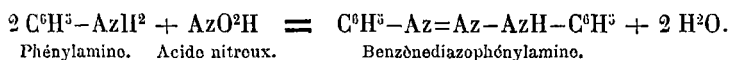
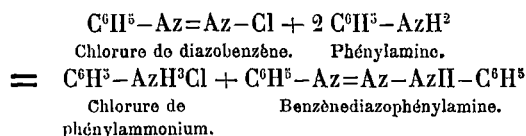
Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et presque insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther.

DÉRIVÉS DIAZOAMINÉS (DIAZOAMIDÉS)

Les dérivés diazoaminés s'obtiennent en faisant réagir les sels de diazoïques sur un excès d'amine, en présence d'acétate

1. Les diazoïques ne se combinent pas aux acides organiques.

de sodium, qui neutralise l'acide minéral; ou encore, ce qui revient au même, en diazotant une amine en présence d'un excès de cette dernière :

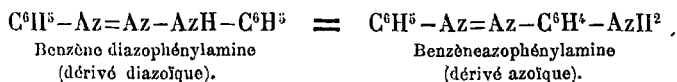


Propriétés physiques. — Les diazoaminés sont des combinaisons jaunes, cristallisées, solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool.

Ils détonent sous l'influence de la chaleur.

Propriétés chimiques. — Ces corps sont à peine basiques, mais donnent encore avec le chlorure de platine des chloroplatinates. Ils possèdent des propriétés légèrement acides en ce sens qu'ils sont solubles dans les alcalis, l'atome d'hydrogène fixé à l'azote étant acide.

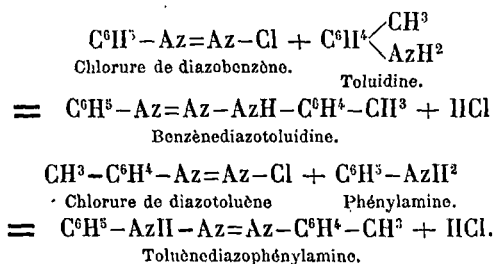
Ils se transforment en dérivés azoïques aminés (azoamidés) sous des influences très faibles. Cette transformation est analogue à celle que subissent les dérivés diazophénolés; mais, tandis que ceux-ci se convertissent instantanément en azoïques, les diazoamidés exigent le concours du temps ou encore l'action des bases phénoliques :



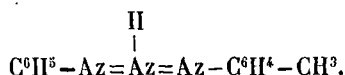
Le point le plus curieux de l'histoire des diazoaminés est certainement l'identité des composés obtenus par des réactions métamériques.

Ainsi, l'aniline, diazotée et traitée par la toluidine, donne le même composé que la toluidine diazotée et traitée par l'aniline.

Or, les deux composés devraient être dissemblables, comme le montrent les formules suivantes :



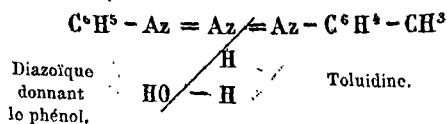
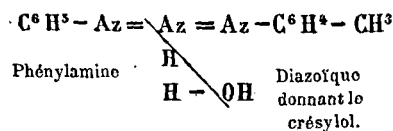
Cette identité s'explique facilement en supposant que l'atome d'azote central devient quintivalent en prenant l'atome d'hydrogène; il n'y a alors qu'un seul dérivé possible :



Les dérivés diazoaminés se scindent en amines et en phénols sous l'influence des acides. La formule de constitution que nous venons d'envisager laisse comprendre pourquoi on peut obtenir avec le corps précédent de l'aniline, de la toluidine, du phénol et du crésylol, comme cela se passe en réalité.

La scission fournit par hydratation une amine et un diazoïque destructible en donnant un phénol; les formules ci-dessous montrent très bien ces dédoublements :

DIAZOAMINO BENZÈNE



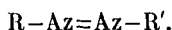
BENZÈNE-DIAZO-AMINOBENZÈNE $C^6H^5-Az=Az-AzH-C^6H^5$

Syn : Diazoamidobenzol.

On le prépare en dissolvant deux molécules d'aniline dans trois molécules d'acide chlorhydrique. On ajoute, peu à peu, à cette solution, en refroidissant énergiquement au moyen de la glace, une molécule d'azotite de sodium. Enfin, on verse le diazoïque formé dans une solution concentrée d'acétate de sodium (deux molécules). Le diazoaminé se précipite. On le fait recristalliser dans l'alcool d'où il se dépose en feuilles jaune d'or. Ce corps fond à 96° et fait explosion à plus haute température.

COMPOSÉS AZOÏQUES

PROPREMENT DITS



R et R' peuvent représenter des résidus phénoliques identiques ou différents. On a, dans ces deux cas, un *azoïque proprement dit*; si R et R' représentent des résidus gras, on a un *azoïque gras*, si R représente un résidu phénolique et R' un résidu gras, on a un *azoïque mixte*. #

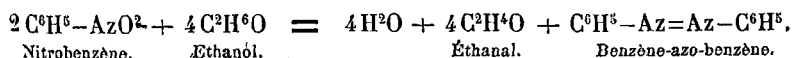
AZOÏQUES PHÉNOLIQUES

Le premier de ces dérivés a été obtenu par Mitscherlich en 1834 par distillation du nitrobenzène avec de la potasse alcoolique.

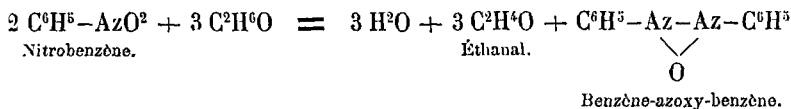
Le corps ainsi obtenu, qui n'était autre que le *benzène-azo-benzène* $C^6H^5-Az=Az-C^6H^5$, reçut d'abord le nom d'*azobenzide* et plus tard celui d'*azobenzol*.

Préparations. — On réduit les dérivés nitrés aromatiques en liqueur alcaline :

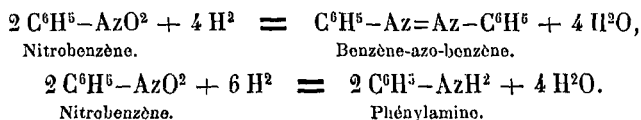
1° *Au moyen de la potasse alcoolique.* — On chauffe le dérivé nitré avec de la potasse en solution dans l'éthanol. L'alcool est oxydé et donne de l'éthanal :



Souvent, la réaction n'est pas complète et donne naissance à une certaine quantité de *dérivé azoxyque* :

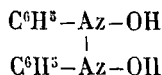


2° *Au moyen du zinc et de l'ammoniaque.* — Le zinc et l'ammoniaque produisent la même réduction, ainsi que l'amalgame de sodium en solution alcoolique; mais ce dernier est capable de fixer de l'hydrogène sur les azoïques et de donner des hydrazines et même les amines phénoliques correspondantes :

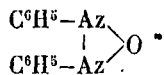


Ces réductions qui paraissent si simples sont, d'après M. Kékulé, la suite d'une série de réactions dont on peut isoler les différents termes que voici :

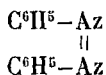
Le nitrobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}^2$, hydrogéné, donne le *nitrosobenzène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-AzO}$ et de l'eau; celui-ci, hydrogéné, donne l'*acide phénylnitrolique* :



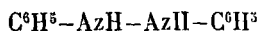
L'acide phénylnitrolique, par perte d'eau, donne le *benzène azoxybenzène* :



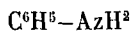
Réduit, ce dernier donne de l'eau et le *benzène-azo-benzène* :



Hydrogéné, celui-ci fournit successivement la *diphénylhydrazine* (benzènehydrazobenzène) :

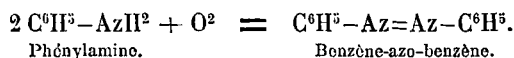


et finalement l'*aniline*

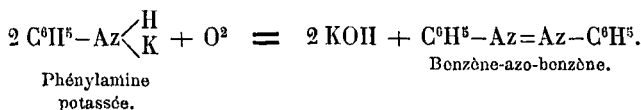


Cette réduction finale en amine phénolique est générale; cependant, le nitronaphtalène β n'a pu jusqu'ici être transformé en naphtylamine, la réduction ne dépassant pas le terme azoïque.

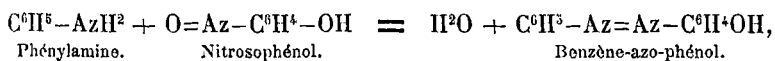
3° *Par oxydation des amines primaires.* — On obtient les azoïques en oxydant les amines primaires au moyen de l'acide chromique en liqueur acétique, ou encore au moyen du permanganate ou du ferricyanure de potassium en liqueur alcoolique :



4° *Par oxydation des dérivés sodés ou potassés des amines.* — Il faut mentionner l'action de l'oxygène de l'air sur les dérivés sodés ou potassés des amines primaires; ainsi, l'aniline potassée donne le benzène-azo-benzène :



5° *Par action de dérivés nitrosés sur les amines.* — Les amines primaires réagissent sur les dérivés nitrosés en donnant des azoïques; ainsi, le nitrosophénol (monoxime de la quinone) réagit sur l'aniline, en donnant le benzène-azo-phénol :



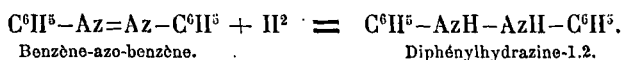
Mais les procédés les plus importants pour l'obtention des azoïques à fonctions complexes résultent d'une part de l'action des diazoïques sur les phénols en liqueur alcaline et d'autre part de la transposition moléculaire des diazoamidés.

Nous avons envisagé déjà ces deux réactions.

Propriétés physiques. — Les dérivés azoïques, surtout ceux qui sont à fonction simple (azocarbures), ne sont pas solubles dans l'eau; mais l'introduction des groupes sulfonique SO^3H , phénolique OH , acide CO^2H , les rend solubles dans les solutions alcalines; de même l'introduction de groupements AzH^2 les rend solubles dans les acides étendus. Leurs colorations varient du jaune au brun. Ils sont solubles dans l'alcool,

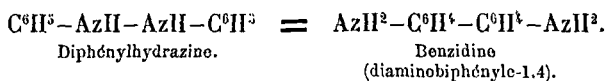
crystallisent facilement et sont plus stables que les dérivés diazoïques. Ils détonent cependant encore sous l'influence d'une brusque élévation de température.

Propriétés chimiques. — 1° *Action de l'hydrogène naissant.* — L'hydrogène naissant, obtenu au moyen des agents doux, donne naissance à un dérivé hydrazinique. Ainsi, le benzène-azo-benzène donne la diphénylhydrazine :

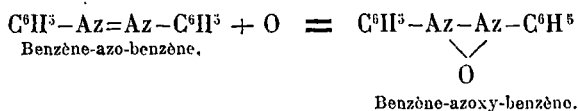


On emploie, pour cette réduction, l'amalgame de sodium, le zinc et la soude, le chlorure stanneux, le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'acide sulfureux possède une action spéciale : il donne d'abord, par hydrogénation, de la diphénylhydrazine; puis, celle-ci se transforme, sous l'influence de l'acide sulfurique formé dans la réaction en *benzidine*, diamine du biphenyle. Ce corps est très important au point de vue technique pour la fabrication des couleurs pour coton :



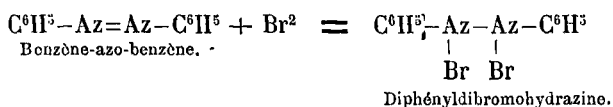
2° *Action des oxydants.* — Les azoïques, comme les diazoïques, ne sont pas saturés. Soumis à l'action de l'acide chromique en solution acétique, ils fixent de l'oxygène et donnent un dérivé *azoxyque* :



Pour effectuer cette réaction, il faut chauffer en tube scellé. Ainsi, à 150°, le benzène-azo-benzène donne le benzène-azoxy-benzène.

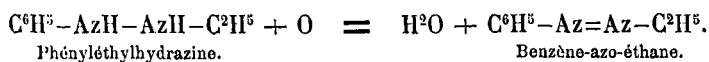
2° *Action des halogènes.* — Les halogènes se fixent sur la

liaison éthyliénique en donnant des dérivés d'addition¹ que l'on peut considérer comme des produits de substitution à l'azote des hydrazines symétriques :



AZOÏQUES MIXTES

On ne connaît qu'un nombre extrêmement restreint de ces azoïques. On peut les obtenir par oxydation ménagée des hydrazines mixtes. Ainsi, la phényléthylhydrazine donne le benzène azoéthane :



MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES



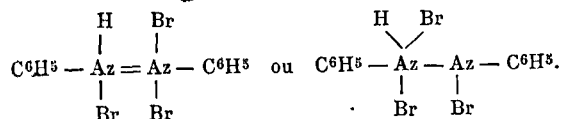
Syn. : Azobenzide, azobenzol, azobenzène.

On le prépare en réduisant le nitrobenzène par la poudre de zinc et la soude en solution alcoolique. On obtient en même temps de la diphénylhydrazine que l'on oxyde par les vapeurs nitreuses. Ce corps cristallise en lames jaunes fusibles à 68° et bouillant à 293° sans décomposition.

Les corps qui se rattachent à ce type sont tous des matières colorantes.

Elles résultent du remplacement des atomes d'hydrogène par des groupes amidogènes, des oxydryles, des groupements sulfonés, nitrés, acides, ou simultanément par les uns et les autres.

1. En réalité, le composé qu'on a isolé d'une telle réaction renferme une molécule d'acide bromhydrique de plus et répond à la formule :



On conçoit du reste que les noyaux benzéniques puissent être remplacés en tout ou partie par des noyaux naphthaléniques.

Ces corps sont préparés en faisant réagir les sels de diazoïques sur les amines ou les phénols dans les conditions que nous avons déterminées.

Au point de vue industriel, on peut les diviser en :

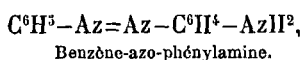
1° Dérivés azoïques aminés.

2° — — aminés et sulfonés.

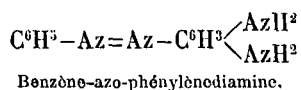
3° — — à fonction phénolique.

4° — — à fonction phénolique et sulfonés.

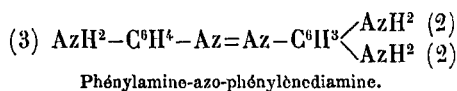
Les dérivés azoïques, peuvent renfermer un, deux ou trois groupements amidogènes et même davantage; les couleurs ainsi obtenues sont *basiques*; ainsi, le *jaune d'aniline* a pour formule :



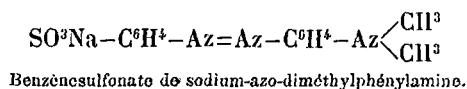
La *chrysoïdine* renferme deux groupements amidogènes :



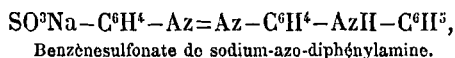
La *vésuvine* ou *brun d'aniline*, *brun Bismarck* renferme trois groupements amidogènes :



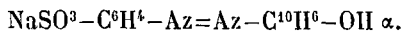
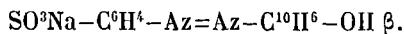
Parmi les couleurs basiques sulfonées, nous citerons les *orangés Poirier* III et IV. Ils sont obtenus en faisant réagir sur l'aniline sulfonée et diazotée (acide sulfanilique diazoté), la diméthylaniline ou la diphénylamine. L'*orangé* n° III a pour formule :



L'*orangé* n° IV.



Parmi les couleurs à fonction phénolique mentionnons les *orangés* I et II obtenus en faisant réagir l'acide sulfanilique diazoté sur les naphthols α et β :

Orangé IBenzènesulfonate de sodium-azo-naphthol- α .*Orangé II*Benzènesulfonate de sodium-azo-naphthol- β .

Le nombre des matières colorantes azoïques aujourd'hui connues est très considérable et on le conçoit facilement, toutes les amines phénoliques primaires et leurs dérivés sulfonés, nitrés, carboxylés étant diazotables et les diazoïques ainsi formés pouvant réagir sur les amines ou les phénols à fonction simple ou complexe.

La théorie prévoit qu'un corps possédant deux fonctions amine peut donner un corps deux fois diazoïque, puis deux fois azoïque. Et, de fait, il en est ainsi¹. Parmi les dérivés deux fois azoïques, il en est qui doivent nous arrêter un instant à cause de leur grande importance industrielle : ce sont les couleurs des dérivés de la *benzidine* $\text{AzH}^2\text{-C}^6\text{H}_4\text{-C}^6\text{H}_4\text{-AzH}^2$ dites *couleurs pour coton*.

COULEURS POUR COTON

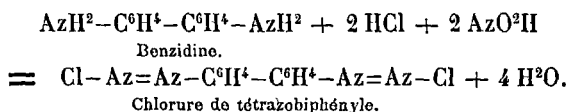
Jusqu'ici, les couleurs azoïques que nous avons étudiées exigeaient un mordant pour se fixer sur la fibre du coton; les couleurs dérivées de la benzidine $\text{AzH}^2\text{-C}^6\text{H}_4\text{-C}^6\text{H}_4\text{-AzH}^2$ se fixent directement, sans mordant. Cette propriété n'est pas exclusive aux dérivés du biphenyle $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C}^6\text{H}_5$, car, dans le groupe des diazoïques, les dérivés du stilbène $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH=CH-C}^6\text{H}_5$ la possèdent aussi.

La préparation de ces couleurs est, au point de vue théorique, la même que celle des autres azoïques. On diazote la

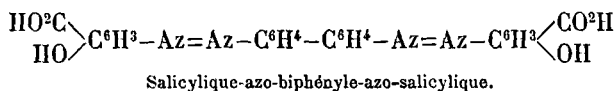
1. Nous verrons que les orthodiamines ne donnent pas directement de corps deux fois diazoïques.

diamine avec deux molécules d'acide azoteux et on combine le corps deux fois diazoïque ainsi formé avec deux molécules d'une amine ou d'un phénol qui peuvent être sulfonés. On peut, du reste, faire réagir les corps deux fois diazoïques sur deux molécules différentes.

La benzidine, diazotée en solution chlorhydrique, donne le chlorure de tétrazobiphényle :

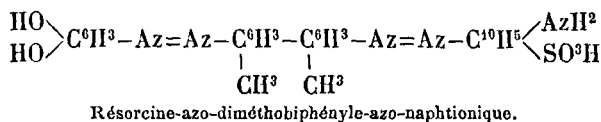


Ce corps réagit sur deux molécules d'acide salicylique en liqueur alcaline (carbonate) pour donner la *chrysamine* qui répond au sel de sodium du composé deux fois azoïque ci-dessous :



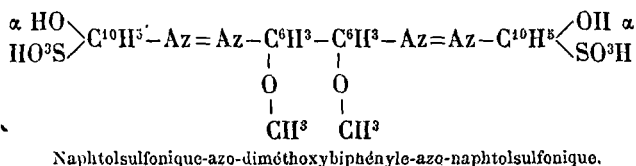
On conçoit très bien que le noyau biphényle puisse subir des substitutions sans que la couleur perde sa qualité primordiale de teindre le coton sans mordant.

Ainsi, le *Congo L. R.* est un dérivé de la tolidine copulé avec une molécule de résorcine et d'acide naphthionique :

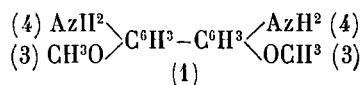


Les deux méthyles introduits dans le biphényle ont changé la nuance des couleurs obtenues, mais n'ont pas altéré la propriété que possède la couleur de se fixer sur le coton sans mordant.

Il en est encore de même si l'on introduit deux groupes méthoxy $\text{CH}^3 - \text{O}$:



Ainsi, le sel de sodium de cet azoïque est une couleur bleue désignée sous le nom de *benzazurine B*; elle est obtenue en diazotant la dianisidine :



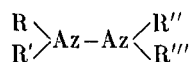
et en la combinant, en solution alcaline, à l'acide α -naphthol-sulfonique.

Les azoïques fournissent des couleurs allant du jaune au noir, c'est-à-dire donnent du jaune, du rouge, du bleu, du noir et les teintes qui résultent de l'association de ces couleurs. On peut, en connaissant deux termes de la série, créer une nouvelle couleur de nuance déterminée; en effet, dans un même groupe de couleurs, la nuance va d'autant plus du jaune au bleu que la molécule que l'on combine est plus riche en carbone.

HYDRAZINES

La découverte de cette classe de corps est due à M. E. Fischer.

Les hydrazines répondent à la formule générale :



dans laquelle R R' R'' R''' peuvent représenter des restes phénoliques, des restes de carbures gras ou des atomes d'hydrogène.

Si R est phénolique et que R' R'' R''' représentent des atomes d'hydrogène, on a une hydrazine primaire phénolique.

Si R et R' sont des résidus phénoliques, l'hydrazine secondaire phénolique sera dissymétrique.

Si R et R'' sont attachés à deux atomes d'azote différents, on a une hydrazine symétrique.

Si R représente un résidu phénolique et R' un résidu gras, on a une hydrazine mixte.

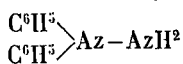
HYDRAZINES PHÉNOLIQUES



Hydrazine primaire.

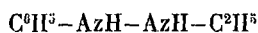


Hydrazine secondaire symétrique.

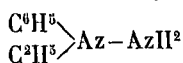


Hydrazine secondaire dissymétrique.

HYDRAZINES MIXTES



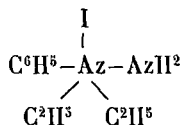
Hydrazine secondaire symétrique.



Hydrazine secondaire dissymétrique.

On conçoit facilement qu'il puisse exister un grand nombre d'hydrazines; de plus, les hydrazines étant basiques fixent les iodures alcooliques pour donner des *hydraziniums*.

Ainsi, l'éthylphénylhydrazine dissymétrique se combine à l'iodure d'éthyle pour donner l'iodure de diéthylphénylhydrazinium :

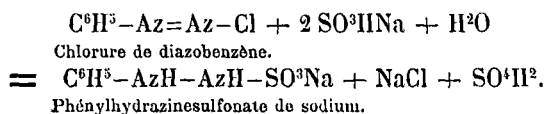


dans lequel il y a un atome d'azote quintivalent.

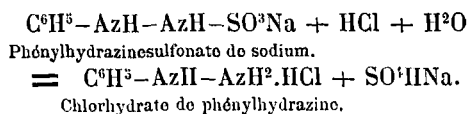
Les hydrazines phénoliques primaires et les hydrazines phénoliques secondaires sont surtout importantes.

Préparations. — 1° *Préparation des hydrazines primaires par l'hydrogénation des sels de diazoïques.* — On traite les sels de diazoïques par les bisulfites alcalins.

Dans ces conditions, on obtient le sel alcalin d'une hydrazine sulfonée. Ainsi, le chlorure de diazobenzène traité à la température de 20° à 30° par le bisulfite de sodium donne le phénylhydrazinesulfonate de sodium :



Ces dérivés sulfonés, chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré, donnent, par hydratation, le chlorhydrate de l'hydrazine et de l'acide sulfurique :

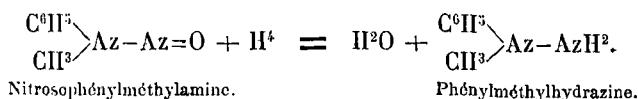


On met l'hydrazine en liberté au moyen d'un alcali.

On peut utiliser comme réducteur l'hydrogène sulfuré, en solution alcoolique et ammoniacale, ou le chlorure stanneux. Ce dernier offre l'avantage de pouvoir être employé en quantité théorique.

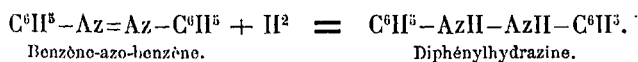
2° *Par la réduction des dérivés nitrosés des amines.* — Ce procédé est surtout applicable aux hydrazines secondaires dissymétriques.

Nous avons vu, en effet, que les amines phénoliques ou les amines mixtes secondaires donnent, sous l'influence de l'acide nitreux, des dérivés nitrosés à l'azote. Ceux-ci, réduits par l'hydrogène naissant, engendrent des hydrazines dissymétriques. Ainsi, la nitrosophénylméthylamine donne la phénylméthylhydrazine dissymétrique :



Les isodiazoïques, obtenus en chauffant en liqueur alcaline les azoïques et les nitramines, donnent, par une réduction convenable, naissance aux hydrazines (voy. Isodiazoïques).

3° *Par la réduction des dérivés azoïques.* — Les dérivés azoïques fixent facilement, comme nous l'avons vu, l'hydrogène naissant et donnent des dérivés hydraziniques secondaires symétriques; le benzène-azo-benzène donne la diphénylhydrazine :



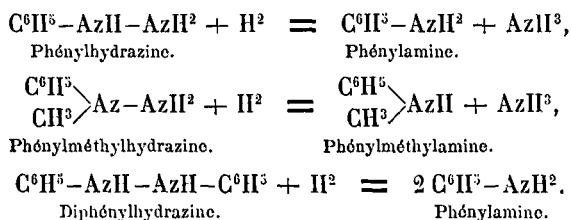
C'est par un mécanisme analogue que la réduction des dérivés nitrés, qui donne d'abord naissance à des azoïques, forme ultérieurement des hydrazines.

Propriétés physiques. — Les hydrazines sont incolores, assez stables à l'état de liberté, quoique se colorant à l'air, sous l'influence de la lumière. Ce sont, en général, des liquides huileux ou des solides à point de fusion peu élevé. Elles sont peu ou pas solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Propriétés chimiques. — Au point de vue chimique, elles offrent de grandes analogies avec les amines. En effet, la formation de sels, de dérivés nitrosés à l'azote, de sels d'hydraziniums avec les iodures alcooliques, d'urées hydraziniques, la formation d'hydrazones comparables aux imines phénylées, complètent l'analogie.

RÉACTIFS MINÉRAUX

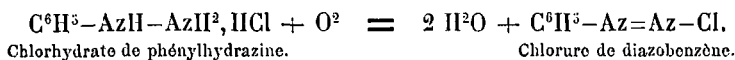
1° *Action de l'hydrogène naissant.* — Les hydrazines sont très stables vis-à-vis des agents de réduction. Cependant, les réducteurs puissants scindent les hydrazines primaires en une base phénolique et en ammoniaque, les hydrazines secondaires dissymétriques en une base secondaire et ammoniaque, et les hydrazines secondaires symétriques en deux molécules d'amines :



2° *Action des agents d'oxydation.* — Les hydrazines sont très facilement oxydables, même par l'oxygène à froid.

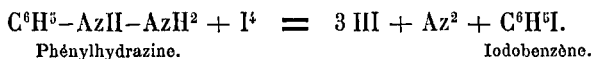
Elles réduisent toutes la liqueur de Fehling : les hydrazines primaires à froid, les secondaires à chaud.

Elles peuvent facilement retourner au type diazoïque par une oxydation ménagée, en liqueur acide. Ainsi, si l'on verse dans un sel d'hydrazine primaire, en solution aqueuse, la quantité de ferrieyanure de potassium nécessaire pour l'oxyder, on régénère le sel de diazoïque avec toutes ses propriétés :

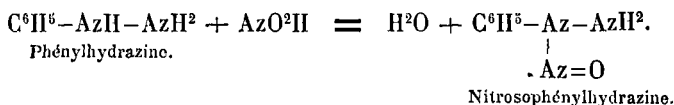


3° *Action de l'iode.* — L'iode en excès réagit sur les hydrazines primaires, pour donner un dérivé halogéné dans le noyau.

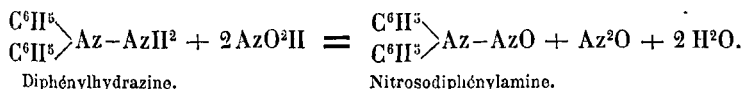
La réaction est quantitative et peut servir pour le dosage des hydrazines (E. Meyer) :



4° *Action de l'acide nitreux.* — L'acide nitreux réagit sur les hydrazines primaires en donnant naissance à des dérivés nitrosés; c'est l'atome d'azote contigu au noyau qui est attaqué :



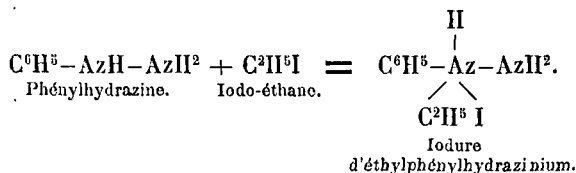
Les hydrazines secondaires dissymétriques donnent le dérivé nitrosé de l'amine secondaire correspondante; il se forme du protoxyde d'azote :



Les hydrazines secondaires symétriques donnent des dérivés dinitrosés peu stables.

RÉACTIFS ORGANIQUES

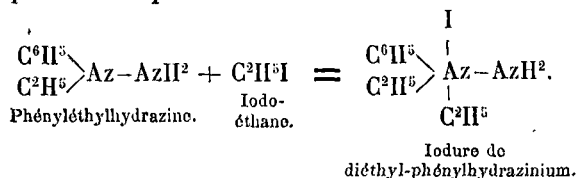
1° *Action des iodures alcooliques.* — Les iodures alcooliques réagissent sur les hydrazines primaires en se fixant sur l'azote contigu au noyau. Ainsi, la phénylhydrazine donne, avec l'iodure d'éthyle, un iodure d'éthylphénylhydrazinium :



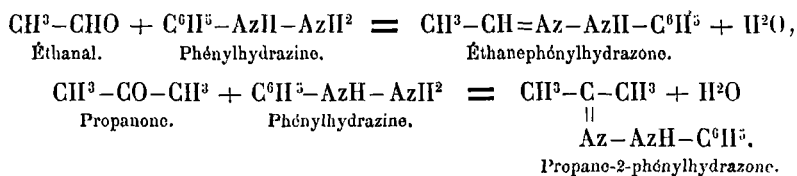
C'est bien ainsi que ce corps est constitué, car on l'obtient encore en réduisant le dérivé nitrosé de la phényléthylamine (voy. Amines) et en combinant le produit à l'acide iodhydrique.

Les iodures alcooliques réagissent de nouveau sur l'hydrazine secondaire, mise en liberté, en donnant un iodure d'hydra-

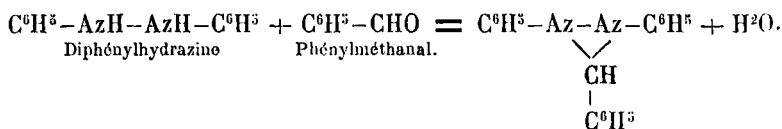
zinium tertiaire; c'est encore le même atome d'azote que tout à l'heure qui est attaqué :



2° *Action des aldéhydes et des cétones.* — Les aldéhydes et les cétones réagissent sur les hydrazines primaires, pour donner naissance, avec élimination d'eau, à des produits de condensation désignés sous le nom d'*hydrazones* :

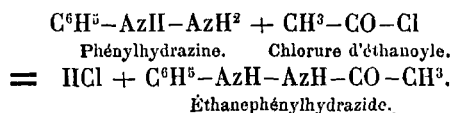


Les aldéhydes réagissent encore sur les hydrazines phénoliques symétriques, pour donner des matières colorantes qui, sulfonées, sont utilisées dans l'industrie et désignées sous le nom d'*hydrazoïnes*¹; ainsi, l'aldéhyde benzoïque (phénylméthanal) donne, à chaud, avec la diphénylhydrazine, la réaction suivante :



Rappelons enfin pour mémoire la formation des *osazones* (voy. Sucres).

3° *Action des chlorures monobasiques.* — Les chlorures d'acides réagissent à froid et avec facilité sur les hydrazines en donnant des sortes d'amides désignés sous le nom d'*hydrazides* :

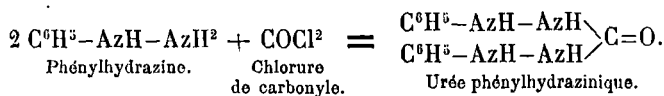


1. Les teintes obtenues avec les hydrazoïnes varient du jaune au rouge bords.

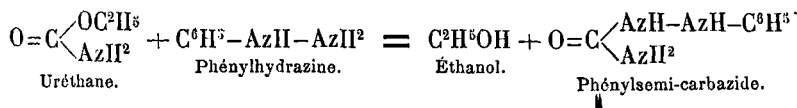
Cet hydrazide peut, à son tour, réagir à chaud sur une seconde molécule de chlorure d'acide et donner un hydrazide secondaire.

Les anhydrides d'acides et les éthers se comportent de même; en somme, les hydrazines jouent un rôle analogue à celui des amines.

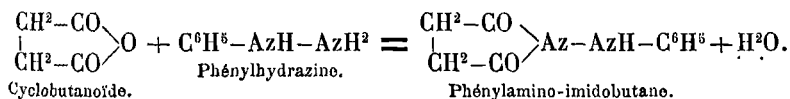
4° *Action du chlorure de carbonyle.* — Le chlorure de carbonyle réagit avec facilité, à froid, sur les hydrazines pour donner naissance à des urées hydraziniques que l'on a désignées sous le nom de *carbazines* :



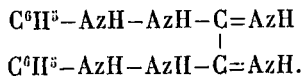
Les uréthanes, chauffées, avec les hydrazines, donnent naissance à des carbazines, mais qui ne renferment qu'une seule molécule d'hydrazine et que l'on désigne sous le nom de *semi-carbazines* :



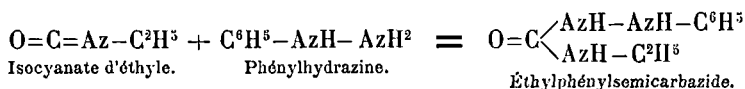
5° *Action des anhydrides d'acides bibasiques.* — Les anhydrides des acides bibasiques, en particulier les dérivés succiniques (position acide en 1.4.) donnent naissance, lorsqu'on les chauffe avec les hydrazines primaires, à des imides phénylhydraziniques :



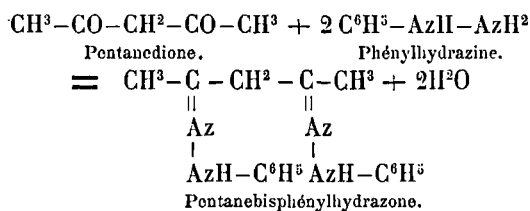
Action du cyanogène. — En solution alcoolique, le cyanogène réagit sur les hydrazines primaires, pour donner des *diamidines phénylhydraziniques*; ainsi, avec la phénylhydrazine on obtient l'éthanediphénylhydrazimidine :



6° *Action des cyanates* (éthers isocyaniques). — Les éthers isocyaniques réagissent sur les hydrazines primaires de la même façon que sur l'ammoniaque et donnent naissance à des urées en partie hydraziniques qui sont des *semicarbazides* bisubstitués :

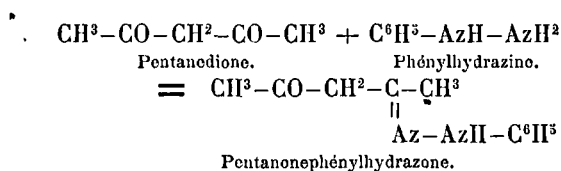


7° *Action des β-dicétones*. — Les β-dicétones peuvent réagir sur deux molécules de phénylhydrazine et donner une dihydrazone :

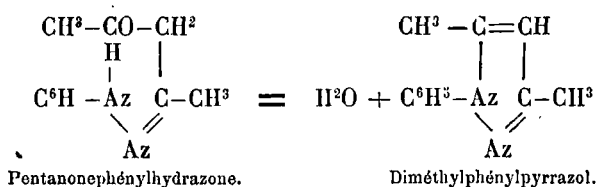


mais elles réagissent avec plus de facilité sur une seule molécule, en éliminant deux molécules d'eau et en donnant naissance à des corps désignés sous le nom de *pyrrazols* (voy. ce mot).

Dans une première phase, on obtient une hydrazone à fonction cétonique :

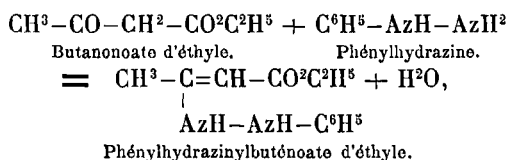


puis, dans une seconde phase, il s'élimine de l'eau entre l'azote encore hydrogéné, le carbone cétonique et le carbone voisin, et l'on obtient un pyrrazol :

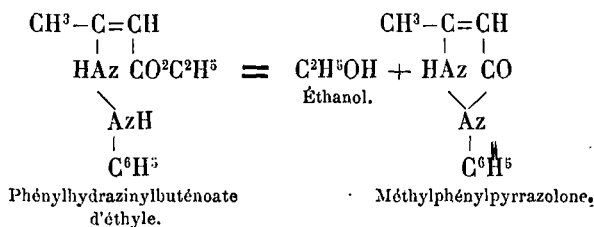


8° *Action des acides β-cétoniques.* — Les acides β-cétoniques réagissent sur la phénylhydrazine, pour donner naissance à des isopyrrazols à fonction cétonique que l'on désigne sous le nom de *pyrrazolones* (voy. ce mot) et qui sont le noyau fondamental de l'*antipyrine*.

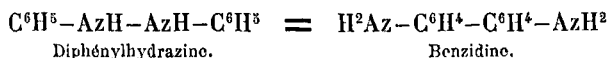
Dans une première phase, l'hydrazine réagit sur la fonction cétonique, mais en donnant cette fois une isophénylhydrazone :



puis, dans une seconde phase, l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote contigu au noyau aromatique forme avec la fonction éther une molécule d'alcool. On obtient ainsi une chaîne pyrrazolique renfermant un groupement CO :



9° *Transformation benzidinique et semidinique.* — Une des réactions les plus curieuses des corps de ce groupe est la transformation, sous l'influence des acides, des hydrazines secondaires symétriques en bases dérivées du biphenyle. Comme le terme le plus simple qui se forme dans cette réaction est la benzidine, on a donné à cette transposition moléculaire le nom de *transformation benzidinique* :

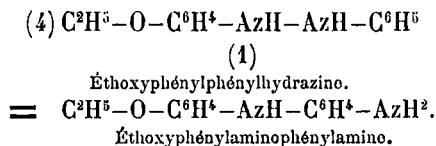


Les deux atomes d'azote du centre se détachent et les deux noyaux benzéniques se soudent, en même temps que se forment deux fonctions amine. Celles-ci se placent en position para

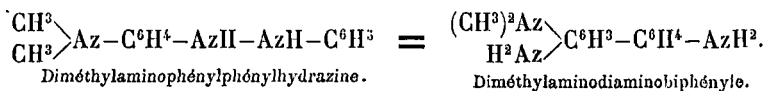
relativement au point d'attache des deux noyaux benzéniques (Zinin, Hofmann).

Tous les acides minéraux accomplissent cette transformation à chaud, mais c'est l'acide sulfurique qui semble l'effectuer le mieux.

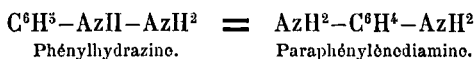
Si l'hydrazine symétrique porte dans un seul de ses noyaux, en position para, un groupement empêchant la soudure en cette position, qu'arrive-t-il? Le phénomène a encore lieu, mais il n'y a retournement que d'un seul noyau et l'on obtient une base dérivée de la diphenylamine. Comme le phénomène présente la moitié de l'isomérisation benzidinique, on l'a appelé *semibenzidinique*, ou plus simplement *semidinique* :



Cependant, dans certains cas où la position para est occupée, la transformation benzidinique s'opère en même temps que la transformation semidinique. Dans ce cas, le groupe Az II² de la seconde molécule se met généralement en ortho relativement au point d'attache des deux phényles (W. Fischer et Jacobson) :



Les hydrazines primaires subissent aussi une espèce de transposition semidinique. Ainsi, le chlorhydrate de phénylhydrazine, chauffé à 180-200° avec un excès d'acide chlorhydrique, fournit entre autres produits du chlorhydrate de paraphénylènediamine :



Si la position para du noyau aromatique est occupée, il y a simplement départ d'ammoniaque et formation d'une amine primaire ; la paracrésylhydrazine donne la paracrésylamine.

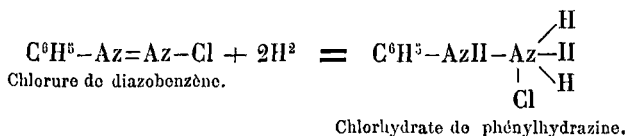
RÉACTIONS COLORÉES

Les hydrazines, dissoutes dans l'acide sulfurique, puis traitées par les agents d'oxydation (perchlorure de fer, acide azoteux, acide chromique), donnent des colorations intenses variant depuis le rouge jusqu'au bleu violet.

PHÉNYLHYDRAZINE $C^6H^5-AzH-AzH^2$

Syn. : Hydrazinobenzène.

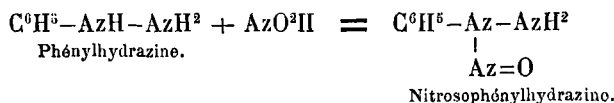
Ce corps a été obtenu pour la première fois par E. Fischer. On le prépare en réduisant le chlorure de diazobenzène par l'étain et l'acide chlorhydrique ou par le bisulfite de sodium :



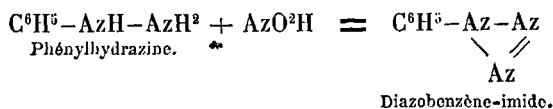
La phénylhydrazine cristallise en lames fondant à 23°; elle bout à 241°, en se décomposant un peu. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

La phénylhydrazine $C^6H^5-AzH-AzH^2$ est monobasique malgré la présence des deux groupements AzH et AzH^2 . Le groupe AzH^2 seul est basique, l'action basique de AzH étant en quelque sorte neutralisée par la présence du groupe phényle C^6H^5 . Aussi, la phénylhydrazine se combine-t-elle à une seule molécule d'acide $C^6H^5-AzH-AzH^2HCl$.

L'acide azoteux peut donner deux dérivés différents, suivant qu'il réagit sur AzH ou AzH^2 , on obtient dans le premier cas un dérivé nitrosé :



et dans le second du diazobenzène-imide :



La phénylhydrazine réduit à froid la liqueur de Fehling.

Elle se combine aux aldéhydes et aux cétones en donnant des hydrazones.

PHÉNYLMÉTHYLHYDRAZINE SYMÉTRIQUE $C^6H^5-AzH-AzH-CH^3$.

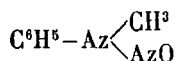
Syn. : Benzènehydrazinométhane, phènehydrazinométhane.

Elle se forme en même temps que la phénylhydrazine dissymétrique par l'action du méthane bromé sur la phénylhydrazine.

Elle réduit à froid la liqueur de Fehling.

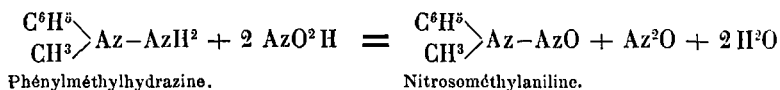
PHÉNYLMÉTHYLHYDRAZINE DISSYMÉTRIQUE $C^6H^5 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \rangle Az-AzH^2$.

On l'obtient en réduisant la nitrosométhylaniline :



par le zinc et l'acide acétique.

C'est un liquide incolore bouillant à 227°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. La phénylméthylhydrazine dissymétrique, traitée par l'acide azoteux, se transforme en nitrosométhylaniline :



Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

DIPHÉNYLHYDRAZINE SYMÉTRIQUE $C^6H^5-AzH-AzH-C^6H^5$

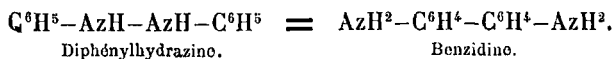
Syn. : Hydrazobenzène, benzènehydrazobenzène.

On la prépare en faisant bouillir une solution alcoolique de benzène-azo-benzène avec de la poudre de zinc. On précipite la liqueur incolore par l'eau. On peut encore réduire une solution alcoolique de nitrobenzène par l'amalgame de sodium.

Ce corps cristallise en tables incolores fondant à 131°. Il possède une odeur camphrée.

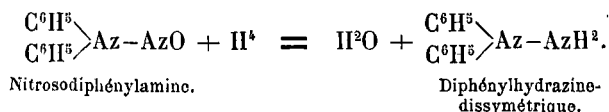
L'oxydation à l'air donne du benzène-azo-benzène.

Les acides chlorhydrique et sulfurique la transforment en son isomère la benzidine:



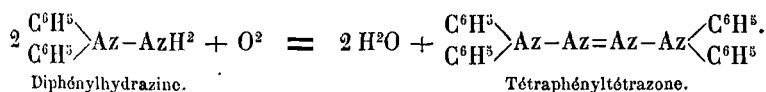


On l'obtient en réduisant la nitrosodiphénylamine par le zinc et l'acide acétique:



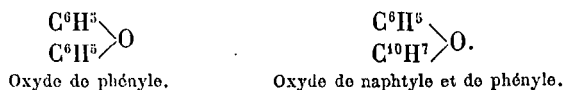
Elle cristallise en lames fondant à 34° et bouillant à 220° sous une pression de 50 millimètres.

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling. Traitée par l'oxyde de mercure ou le perchlorure de fer, elle fournit, comme toutes les hydrazines dissymétriques, des *tétrazones* :

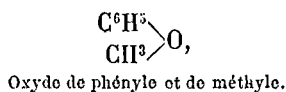


FONCTIONS DÉRIVÉES DE LA FONCTION PHÉNOLIQUE

Les fonctions dérivées de la fonction phénolique sont analogues à celles dérivées de la fonction alcoolique. Si, dans l'oxydryle phénolique, on remplace l'atome d'hydrogène par un reste phénolique (reste de carbure à noyau) on obtient un éther *oxyde phénolique* :



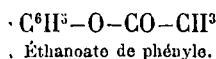
Si, au contraire, on le remplace par un reste de carbure gras, on obtient un *éther oxyde phénolique mixte* :



Si on le remplace enfin par un reste de molécule acide :



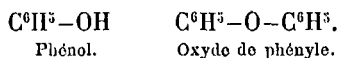
on obtient un *éther sel phénolique* :



Nous allons passer rapidement en revue ces fonctions dérivées.

ÉTHERS OXYDES PHÉNOLIQUES

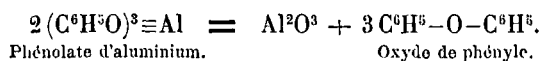
Théoriquement, en remplaçant l'atome d'hydrogène phénolique par un reste de carbure cyclique, on obtient un éther oxyde; ainsi, le phénol donne, par remplacement de l'atome d'hydrogène par un phényle, l'oxyde de phényle :



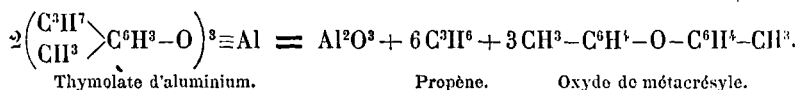
On pourrait penser les obtenir normalement par les procédés utilisés dans la série acyclique; mais il n'en est rien; en effet, les dérivés halogénés du noyau ne réagissent pas sur les dérivés sodés ou potassés des phénols au moins à des températures inférieures à 250°. Du reste, il y a sur ce sujet peu d'études d'ensemble et on ne connaît que des dérivés de la série benzénique et de la série naphthalénique.

Préparations. — *Par la distillation des sels d'aluminium des phénols* (Gladstone et Tribe).

En distillant les phénolates d'aluminium, il passe à la distillation l'oxyde du phénol employé :



Le paracrésol se comporte de même, mais le thymol perd du propène et donne naissance à l'oxyde de métacrésyle :



Nous avons vu que, sous l'influence de l'anhydride phosphorique, le thymol donnait une réaction de même ordre en se scindant en méta-crésol et en propène.

C'est la seule méthode générale connue, mais l'oxyde de phényle a été préparé par un certain nombre de procédés qui sont peut-être susceptibles de généralisation.

Propriétés physiques. — Les oxydes phénoliques sont tantôt liquides tantôt solides. Ils distillent sans décomposition. Ils possèdent des odeurs agréables, sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et l'éther.

Propriétés chimiques. — Ils ont conservé les propriétés du noyau : ils se laissent chlorer, bromer, nitrer et sulfoner avec facilité.

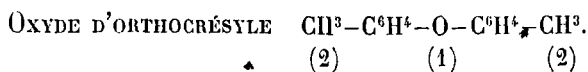


Syn. : Éther phénylique, benzène-oxy-benzène.

On l'obtient en distillant le benzoate de cuivre; la réaction qui lui donne naissance est complexe. Il y a destruction de l'acide et formation de carbonate de cuivre, puis le carbonate de cuivre agit comme oxydant à la façon de l'oxyde, en dégagant de l'acide carbonique et donne de l'oxyde de phényle.

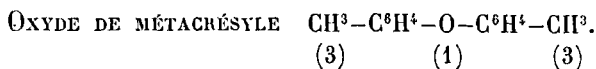
On l'obtient encore en chauffant le sulfate de diazobenzène avec le phénol, ou en chauffant le phénol à 350° avec le chlorure de zinc ou le chlorure d'aluminium. Ces deux dernières préparations sont à rapprocher des procédés d'obtention des oxydes de la série grasse.

L'oxyde de phényle possède l'odeur de l'essence de géranium; il fond à 28° et bout à 253°. Il est très stable et se laisse sulfoner et nitrer directement.



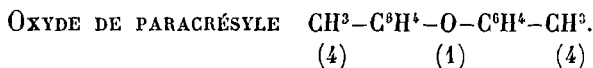
Syn. : Toluène-oxy-toluène, méthylphène-oxy-méthylphène.

Obtenu avec le crésylate d'aluminium, il bout de 272° à 278°.



Syn. : Méthylbenzène-oxy-méthylbenzène.

Il est obtenu, comme nous l'avons vu, en distillant le thymolate d'aluminium. Il est liquide et bout de 284° à 288°.



Syn. : P. méthylphène-oxy-p. méthylphène.

Obtenu avec le crésylate d'aluminium. Il cristallise en prismes fusibles à 50°; il est très soluble dans l'éther et difficilement dans l'alcool.

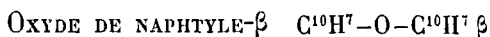
SÉRIE NAPHTHALÉNIQUE



Syn. : Naphtalène-oxy-naphtalène.

Il est obtenu en chauffant le naphtol α avec du chlorure de zinc à 180°-200°, ou encore en faisant passer pendant longtemps de l'acide chlorhydrique gazeux dans le naphtol à l'ébullition.

Il fond à 110° et distille sans décomposition.



Syn. : Naphtalène β -oxy- β naphtalène.

L'oxyde de naphtyle β se prépare comme son isomère α en partant du naphtol β .

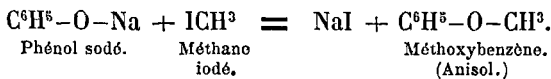
Il fond à 105° et distille sans décomposition.

FONCTION ÉTHER OXYDE PHÉNOLIQUE MIXTÉ

On remplace l'atome d'hydrogène phénolique par un reste de carbure gras beaucoup plus facilement que par un reste de carbure phénolique. Aussi, le procédé utilisé pour la préparation des oxydes mixtes dans la série grasse est-il applicable à la série cyclique.

Préparations. — 1° Au moyen des dérivés sodés ou potassés

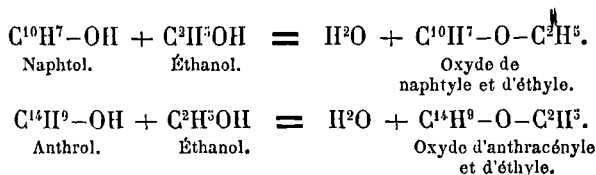
des phénols et des dérivés halogénés des carbures gras. — Si l'on chauffe à l'ébullition le dérivé sodé d'un phénol, en présence de l'alcool, avec un iodure alcoolique, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, il y a réaction et formation d'un éther oxyde phénolique mixte; ainsi, le phénol sodé et l'iodure de méthyle donnent l'*anisol* :



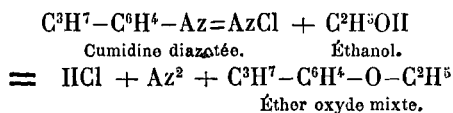
Si l'on opère avec un dérivé halogéné gazeux, le chlorure de méthyle par exemple, on fait l'opération en autoclave.

Elle peut s'effectuer du reste sans la présence de l'alcool; ainsi, on prépare l'anisol en faisant passer lentement le chlorure de méthyle sur le phénate de sodium chauffé au bain d'huile.

2° *Au moyen des phénols, des alcools et de l'acide chlorhydrique.* — Les phénols du groupe naphthalénique et anthracénique, dissous dans un alcool et traités par un courant gazeux d'acide chlorhydrique, donnent les éthers oxydes mixtes correspondants :



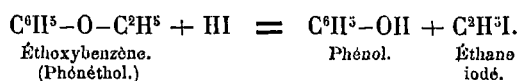
3° *Par l'action des diazoïques sur les alcools.* — On sait que la réaction normale des diazoïques sur les alcools est la formation du carbure correspondant à la fonction diazoïque; dans certains cas particuliers, on obtient les éthers oxydes mixtes correspondant à l'alcool employé. Ainsi, la cumidine diazotée et chauffée avec de l'éthanol, donne l'éther oxyde correspondant :



mais c'est là un mode d'obtention plutôt qu'une préparation.

Propriétés physiques. — Les éthers phénoliques mixtes sont des liquides ou des solides à odeur généralement agréable. Ils sont volatils sans décomposition et facilement entraînés par la vapeur d'eau.

Propriétés chimiques. — *Action de l'acide iodhydrique.* — Traités par l'acide iodhydrique gazeux, à une température voisine de 100°, ils donnent le phénol générateur de l'éther et le dérivé iodé d'un carbure gras; ainsi, le phénéthol se dédouble en phénol et en éthane iodé :



L'acide bromhydrique effectue cette même réaction à la même température, tandis que l'acide chlorhydrique ne réagit qu'en vase clos, à la température de 150°.

Les alcalis, au contraire, même à l'ébullition, ne décomposent pas les éthers oxydes mixtes.

Les éthers oxydes mixtes des phénols se laissent halogéner, nitrer et sulfoner dans le noyau avec facilité.



Syn. : Méthoxybenzène, oxyde de phényle et de méthyle, benzène-oxy-méthane, phénate de méthyle.

On obtient l'anisol, comme on l'a vu plus haut, par l'action de l'iodure de méthyle sur le phénol sodé.

Il se produit également quand on distille, avec de la chaux, l'acide anisique :



On le prépare par l'action du chlorure de méthyle sur le phénol sodé sec chauffé au bain d'huile.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 152°. Il donne avec le brome et l'acide nitrique des produits de substitution. Il est insoluble dans la potasse et ne colore pas une solution de perchlorure de fer; en un mot, les propriétés phénoliques ont disparu.

PHÉNÉTHOL $C^6H^5-O-CH^2-CH^3$

Syn. : Éthoxybenzène, oxyde de phényle et d'éthyle, benzène-oxy-éthane, phénate d'éthyle.

On l'obtient par des procédés analogues à ceux qui donnent l'anisol. Le phénéthol est un corps liquide, d'odeur agréable, bouillant à 172°.

ÉTHERS PHÉNOLIQUES MIXTES DE LA SÉRIE
NAPHTALÉNIQUENAPHTANISOL- α $C^{10}H^7-O-CH^3$

Syn. : Oxyde de naphyle et de méthyle, naphtalène-oxy-méthane, méthoxynaphtalène.

On l'obtient en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l' α -naphtolate de sodium. C'est un liquide bouillant à 265°.

NAPHTANISOL- β $C^{10}H^7-OCH^3$

Syn. : Oxyde de naphyle et de méthyle, naphtolate de méthyle, yara-yara, naphtalène-oxy-méthane.

On le prépare en saturant d'acide chlorhydrique une solution de naphtol β dans l'alcool méthylique. C'est un corps solide qui cristallise en feuillets fondant à 70° et bouillant à 274°. Il possède une odeur de fleurs d'oranger et est employé en parfumerie sous le nom de *yara-yara*. L'éther éthylique correspondant porte le nom de *néroline*.

ÉTHERS PHÉNOLIQUES MIXTES DE
LA SÉRIE ANTHRACÉNIQUE

Ils se préparent en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution bouillante de l'anthrol dans les divers alcools.

Les éthers de l' α -anthrol sont seul connus.

α -ANTHRANISOL $C^{14}H^9-O-CH^3$

Syn. : Oxyde d'anthracényle et de méthyle, anthracéno-oxy-méthane, méthoxyanthracène.

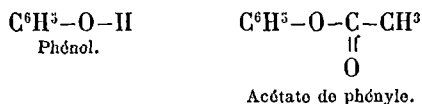
Il fond à 175°-178°.

ÉTHOXYANTHRACÈNE $C^{14}H^9-O-C^2H^5$

Ce corps se prépare comme le précédent. Il cristallise en aiguilles fondant à 145°-146°.

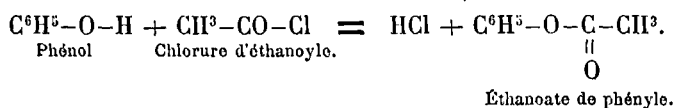
ÉTHERS SELS PHÉNOLIQUES

Si, dans un phénol, on remplace l'hydrogène phénolique par un reste de molécule acide, on obtient un éther sel phénolique :

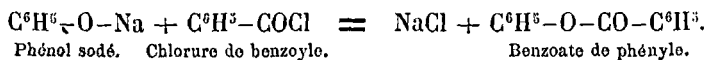


Préparations. — L'éthérification directe, faite en chauffant les phénols en vase clos avec les acides, ne donne pas de bons rendements, aussi n'est-elle pas utilisée; on se sert pour l'effectuer des chlorures ou des anhydrides d'acides.

1° *Au moyen des chlorures ou des anhydrides d'acides.* — On chauffe le phénol avec le chlorure de l'acide dont on veut avoir l'éther. Avec les acides de la série grasse, la réaction a lieu à basse température :



Avec les chlorures d'acides de la série aromatique, la réaction ne se fait qu'à plus haute température et, dans ce cas, il est préférable de dissoudre le phénol dans la soude en solution aqueuse et d'ajouter le chlorure d'acide; on laisse alors la réaction se faire à froid :

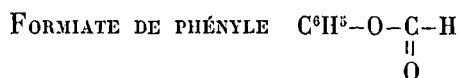


On peut encore faire réagir à froid ou à une douce chaleur le phénol sur l'acide, en présence d'oxychlorure de phosphore. Lorsque la réaction est terminée, on élimine l'oxychlorure en excès et l'acide phosphorique par un lavage à l'eau suivi d'un lavage avec une solution alcaline étendue. Ce procédé est surtout utilisé dans la série grasse et quand on ne peut pas opérer avec le chlorure de l'acide, par exemple dans le cas des *éthers salicyliques*. Cet acide, comme nous le verrons, est un acide phénol, et quand on cherche à faire son chlorure avec le perchlorure de phosphore, on transforme en même temps sa fonction phénolique en dérivé chloré.

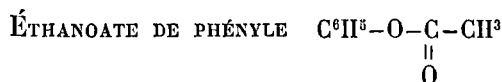
Propriétés physiques. — Les éthers formés avec les acides de la série grasse et les phénols sont tantôt liquides, tantôt solides; ceux qui correspondent aux acides cycliques sont le plus souvent solides. Ils possèdent les uns et les autres des odeurs agréables, distillent sans décomposition et sont entraînés par la vapeur d'eau.

Propriétés chimiques. — Ces éthers sont facilement saponifiables, surtout par les alcalis en solution alcoolique. Ils donnent facilement des dérivés halogénés et nitrés du noyau.

SÉRIE BENZÉNIQUE



Ce corps est liquide et bout en se décomposant à 179°-180°.



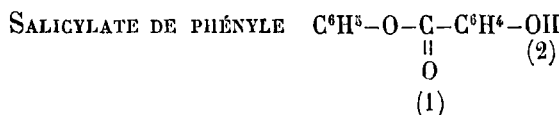
Syn. : Acétate de phényle.

On le prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le phénol; c'est un liquide bouillant à 123°.



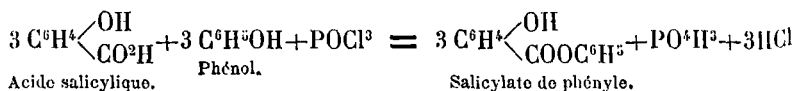
On le prépare au moyen du chlorure de benzoyle et du phé-

nol en solution sodique. Il cristallise en prismes monocliniques fusibles à 69° et bouillant à 298°-299°. Il est très soluble dans l'alcool chaud et peu dans l'alcool froid. Il possède une odeur agréable.

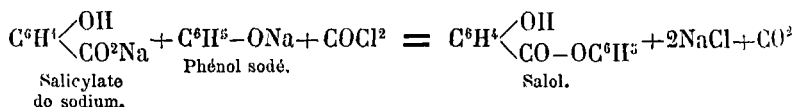


Syn. : Salol.

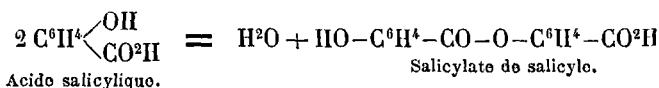
Ce corps a été préparé par Nencki en chauffant avec de l'oxychlorure de phosphore un mélange de phénol et d'acide salicylique :



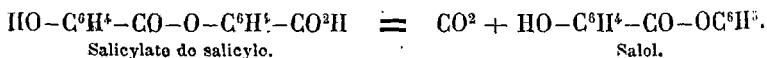
Il se forme probablement d'abord du chlorure de salicyle qui réagit ultérieurement sur le phénol. La fonction phénolique ne réagit pas avec facilité sur l'oxychlorure de phosphore. Dans l'industrie, on prépare le salol en faisant passer de l'oxychlorure de carbone COCl^2 dans un mélange de phénate et de salicylate de soude :



On peut également le préparer en chauffant simplement l'acide salicylique entre 160° et 240° et en éliminant l'eau qui se forme par un courant d'acide carbonique ; il se fait d'abord de l'acide salicylsalicylique (disalicylique) :



qui perd CO^2 et donne le salol :



Le salol est un corps cristallisé en lamelles losangiques incolores, fondant à 41°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et la vaseline liquide. Son odeur rappelle celle de l'essence de Wintergreen.

SÉRIE NAPHTALÉNIQUE

ACÉTATES DE NAPHTYLE $C_{10}H_7-COO-C_{10}H_7$

Syn. : Éthanoates de naphthyle.

Les acétates d' α et de β -naphthyle se préparent en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur les naphthols correspondants. On peut encore éthérifier les naphthols en les chauffant avec de l'acide acétique à 200°, ce qui montre que, dans les naphthols, le caractère phénolique est atténué, car le phénol ordinaire ne donne, dans ces conditions, qu'environ dix pour cent d'éther, comme nous l'avons vu. Le dérivé α fond à 46°, le β à 70°; le dérivé β présente une faible odeur d'anis.

BENZOATES DE NAPHTYLE $C_6H_5-COO-C_{10}H_7$

On connaît les benzoates des naphthols α et β . On les prépare comme nous l'avons indiqué, en particulier, en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur les naphthols dissous en solution aqueuse dans un léger excès d'alcali. Le *benzoate de naphthyle* β a reçu le nom de *benzonaphtol*. Il fond à 107°, est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Le *benzoate de naphthyle* α fond à 56°, est insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'éther et l'alcool.



Syn. : Bétol.

Il se prépare comme le salol, mais en remplaçant le phénol par le naphtol β ; c'est un corps cristallisé, fondant à 95°, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther.

FONCTIONS GRASSES SIMPLES

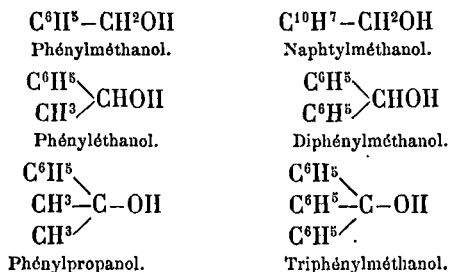
Les fonctions grasses se comportent dans la série cyclique absolument comme dans la série acyclique, et les groupements fonctionnels, à part quelques rares exceptions, sont obtenus par les mêmes procédés. Nous allons passer rapidement en revue les fonctions simples.

FONCTIONS OXYGÉNÉES

ALCOOLS

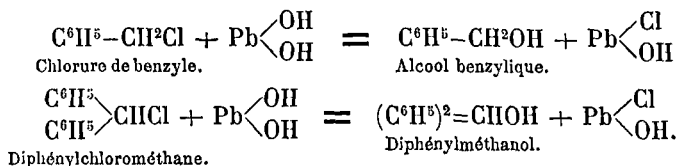
Les alcools aromatiques, comme les alcools gras, se divisent en trois classes : alcools primaires, secondaires, tertiaires.

Ils peuvent être envisagés comme des dérivés du méthanol dont on remplacerait successivement les atomes d'hydrogène fixés au carbone par des restes renfermant au moins un noyau phénolique :



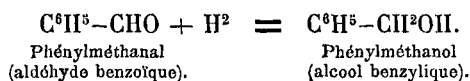
Préparations. — 1° *Par la saponification des dérivés halogénés.* — On prépare les alcools primaires, secondaires ou ter-

tières en saponifiant les dérivés monochlorés dans la chaîne latérale :

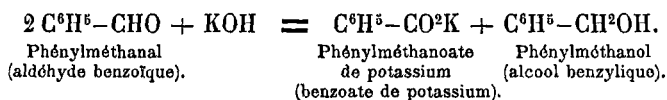


On chauffe, en tube scellé à 120°-150°, en présence de l'eau ou simplement dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; mais, dans ce cas, la réaction est très lente et difficilement complète. L'oxyde de plomb est l'agent de saponification qui convient le mieux.

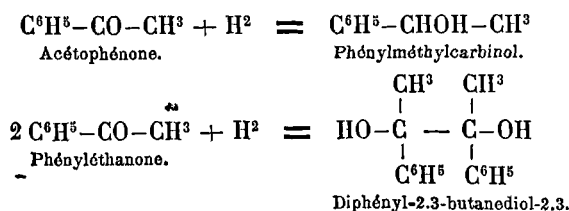
2° *Par l'hydrogénation des aldéhydes.* — Les alcools primaires se préparent par l'hydrogénation des aldéhydes (Friedel) :



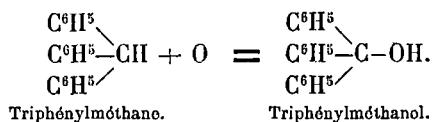
On emploie les mêmes agents réducteurs que dans la série grasse : amalgame de sodium, zinc et acide acétique, etc. Cette même hydrogénation peut se faire en traitant les aldéhydes par la potasse en solution alcoolique; il y a, dans ce cas, hydrogénation et oxydation : il se forme l'alcool et l'acide correspondant à l'aldéhyde employé (Cannizzaro) :



3° *Par hydrogénation des cétones.* — On prépare les alcools secondaires par l'hydrogénation des cétones. Il se forme en même temps, comme dans la série grasse, une pinacone :



4° *Par oxydation des carbures.* — Les alcools tertiaires qui renferment trois noyaux fixés à la fonction alcoolique se préparent par oxydation directe du carbure correspondant au moyen de l'acide chromique; ainsi, le triphénylméthane donne le triphénylcarbinol :



Propriétés physiques. — Les alcools primaires sont des corps à point d'ébullition élevé, à odeur généralement agréable; ils sont le plus souvent liquides, peu ou point solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther.

Les alcools secondaires et les alcools tertiaires possédant deux noyaux phénoliques sont généralement cristallisés et d'odeur agréable; ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans les dissolvants organiques.

Propriétés chimiques. — Ces alcools présentent, au point de vue chimique, les mêmes réactions que ceux de la série grasse.

L'action des divers réactifs porte d'abord sur la fonction alcoolique. Les vitesses et les limites d'éthérification sont du même ordre que celles des alcools gras et peuvent servir à caractériser les alcools primaires, secondaires et tertiaires.

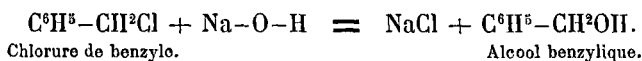
L'oxydation des alcools primaires donne en premier lieu naissance à l'aldéhyde, puis à l'acide correspondant; de même, les alcools secondaires fournissent d'abord une cétone qui se scinde, par oxydation ultérieure, en deux molécules d'acides. L'action des métaux alcalins, des acides, des chlorures d'acides est absolument la même dans les deux séries; comme les alcools de la série grasse, les alcools aromatiques se combinent au chlorure de calcium, aussi ne peut-on pas utiliser ce sel pour les dessécher.

ALCOOL BENZYLIQUE $\text{C}^6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{OH}$

Syn. : Phénylméthanol, phénylcarbinol, phéneméthylol.

Cet alcool, découvert par Cannizzaro, existe à l'état d'éther cinnamique et d'éther benzoïque dans le baume de tolu et le

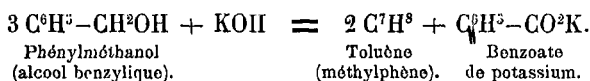
baume du Pérou; celui-ci en renferme également une petite quantité à l'état de liberté. On le prépare en chauffant en autoclave le chlorure de benzyle, obtenu par l'action du chlore sur le toluène bouillant, avec l'oxyde de plomb hydraté ou simplement la soude (Lauth et Grimaux) :



A côté des modes généraux de formation de l'alcool benzylique, il faut signaler la réduction directe de l'acide benzoïque par l'amalgame de sodium en liqueur aqueuse. C'est là un fait exceptionnel, qui n'a point d'analogue dans l'histoire des acides à fonction simple de la série grasse.

L'alcool benzylique possède une odeur aromatique, il bout à 206° et sa densité à 0° est de 1,062. Il est peu soluble dans l'eau, mais se mêle à l'alcool en toutes proportions.

Distillé avec une solution alcoolique concentrée de potasse, il donne du benzoate de potassium et du toluène :



Les *éthers méthylique et éthylique*, préparés par l'action du chlorure de benzyle sur les dérivés sodés des alcools correspondants, bouillent respectivement à 167° et à 185°. Ils possèdent des odeurs aromatiques.

Les *éthers-sels* se forment par l'action des chlorures d'acides sur l'alcool benzylique, ou en chauffant les sels des acides avec le chlorure de benzyle; l'*acétate* bout à 206°.

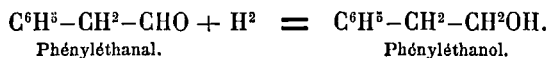
Le *benzoate* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-O-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5$, qui existe dans le baume du Pérou, bout à 324° et se solidifie au-dessous de 20°.

Le *cinnamate* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CO-O-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5$, qu'on trouve également dans le baume du Pérou, fond à 30°. Il distille dans le vide sans décomposition; on l'obtient en chauffant le cinnamate de sodium avec le chlorure de benzyle.

ALCOOL PHÉNYLÉTHYLIQUE $C^6H^5-CH^2-CH^2OH$

Syn. : Phényléthanol, phénéthylol.

Il est obtenu en réduisant l'aldéhyde phényléthylique (α -toluïque) au moyen de l'amalgame de sodium :

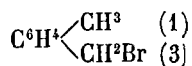


Il bout à 212°.

ALCOOLS TOLYLIQUES $C^6H^4 \begin{array}{l} \langle CH^3 \\ \langle CH^2OH \end{array}$

On connaît les 3 isomères.

L'*ortho* s'obtient par hydrogénation de l'aldéhyde correspondant au moyen de l'amalgame de sodium. Il fond à 31° et bout à 210°. Le *méta* est obtenu par saponification du métaxylène bromé :



C'est un liquide bouillant à 217°.

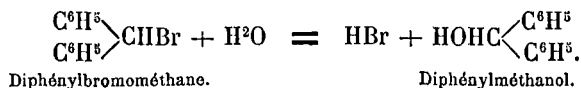
Enfin, le dérivé *para* se prépare en hydrogénant par la potasse l'aldéhyde correspondant; il fond à 59° et bout à 217°.

DIPHÉNYLCARBINOL $C^6H^5-CHOH-C^6H^5$

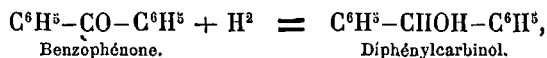
Syn. : Diphénylméthanol, benzhydrol.

Ce corps se forme dans plusieurs circonstances :

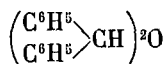
1° Quand on chauffe avec de l'eau à 150° le diphénylbromométhane :



2° Dans l'hydrogénation de la benzophénone par l'amalgame de sodium :

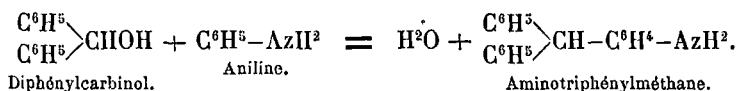


Le diphénylcarbinol cristallise en aiguilles soyeuses. Il fond à 67°-68° et bout à 398° en se décomposant partiellement en eau et éther oxyde correspondant :

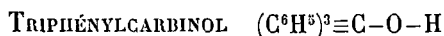
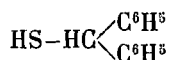


fondant à 109°.

Le benzhydrol, traité par le benzène ou un de ses dérivés de substitution, en présence de l'anhydride phosphorique, donne un corps de la série du triphénylméthane :

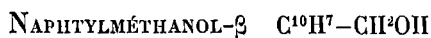


Enfin, quand on ajoute avec précaution du persulfure de phosphore P²S³ au benzhydrol, il se fait le mercaptan correspondant à cet alcool :



Syn. : Triphénylméthanol.

Ce composé s'obtient en oxydant le triphénylméthane par le brome et l'eau, ou mieux, par l'acide chromique en solution acétique. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène; il est trimorphe, fond à 159° et distille au-dessus de 360° sans s'altérer, son éther chlorhydrique est dissocié par l'eau en alcool et acide chlorhydrique.



On l'a obtenu en traitant l'amine correspondante, la naphthylméthylamine C¹⁰H⁷-CH²AzH² par l'acide azoteux. Cet alcool se présente sous forme de lamelles brillantes fusibles à 80°-80°5. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.*

ANTHRANOLS (voyez Quinones).

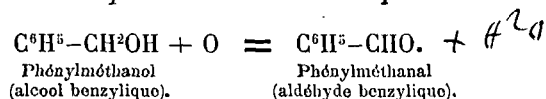
ALDÉHYDES R-CHO

R renfermant ou représentant un noyau phénolique.

Les aldéhydes aromatiques sont, comme les alcools, de tous points comparables aux aldéhydes de la série grasse.

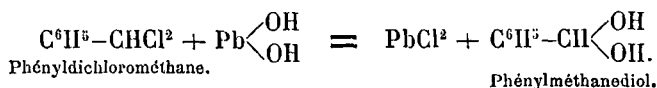
On les prépare :

1° *En oxydant avec précaution les alcools primaires :*



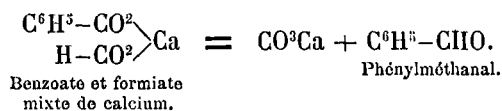
Généralement, les aldéhydes aromatiques sont plus stables devant les agents d'oxydation que les aldéhydes de la série grasse.

2° *En traitant des dérivés bichlorés primaires par l'oxyde de plomb en présence de l'eau :*

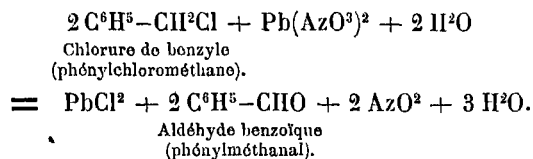


L'hydrate d'aldéhyde ainsi formé perd de l'eau et donne l'aldéhyde.

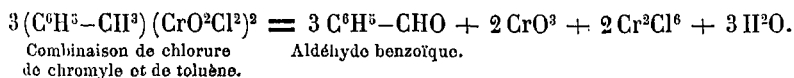
3° *En distillant le sel de calcium d'un acide monobasique avec un méthanoate :*



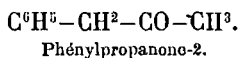
4° *En oxydant par une voie détournée les alcools aromatiques.*
— Ainsi, les dérivés monochlorés dans les chaînes latérales, soumis à l'ébullition avec du nitrate de plomb, donnent d'abord de l'alcool qui s'oxyde en présence de l'acide azotique mis en liberté. Le chlorure de benzyle donne l'aldéhyde benzoïque (Grimaux et Lauth) :



5° *Au moyen du chlorure de chromyle.* — Enfin, il existe une méthode de préparation des aldéhydes qui est spéciale à la série aromatique; elle consiste dans l'emploi du chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 . Les carbures benzéniques qui possèdent une chaîne latérale, dissous dans le sulfure de carbone, donnent avec deux molécules de chlorure de chromyle une combinaison généralement cristallisée qui est détruite par l'eau avec formation d'aldéhyde (Etard) :

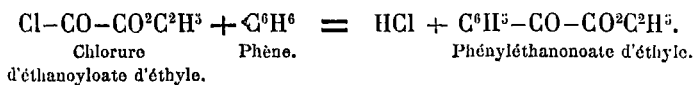


Les carbures qui possèdent une longue chaîne latérale donnent naissance en même temps à une cétone. Ainsi, le propylbenzène donne de la benzylméthylcétone (phénylpropanone 2) :



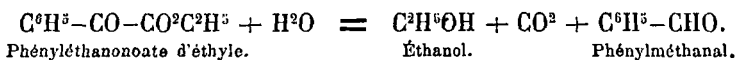
On opère de la façon suivante. On dissout une molécule de carbure dans sept molécules de sulfure de carbone très pur et l'on y ajoute, en refroidissant, dix à quinze parties d'une solution de deux molécules de chlorure de chromyle dans sept parties de sulfure de carbone, jusqu'à ce que la liqueur conserve une teinte rouge¹. On essore le précipité sur du coton de verre, on le lave avec du sulfure de carbone, on l'introduit dans un ballon et on le sèche dans le vide. On projette alors, peu à peu, la masse sèche dans de l'eau froide. On fait ensuite passer dans la liqueur de l'acide sulfureux afin de détruire l'acide chromique formé et l'on entraîne par la vapeur d'eau. On purifie l'aldéhyde en le combinant au bisulfite.

6° *Au moyen du chlorure d'éthoxalyle.* — Le chlorure d'éthoxalyle réagit sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance à des éthers à fonction cétonique :



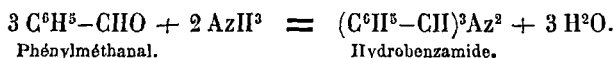
1. Il se produit parfois des explosions dans cette partie de l'opération.

Ces éthers, saponifiés, donnent naissance aux sels correspondants qui perdent de l'acide carbonique lorsqu'on essaie de mettre l'acide en liberté et fournissent ainsi l'aldéhyde homologue inférieur (Bouveault) :

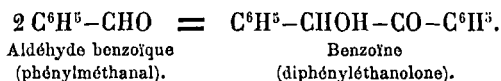


Propriétés physiques. — Les aldéhydes aromatiques sont le plus souvent liquides, volatils, peu solubles dans l'eau, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Ils possèdent des odeurs fortes, généralement agréables. Les agents d'oxydation, de réduction, le perchlorure de phosphore, l'acide cyanhydrique, les alcools, les mercaptans, les amines, les amides, les phénols réagissent sur eux comme sur les composés correspondants de la série grasse. Les aldéhydes aromatiques possèdent les réactions ordinaires des aldéhydes gras; ils se combinent au bisulfite de sodium, colorent la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et réduisent la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal, mais moins facilement cependant que les aldéhydes gras. En revanche, leurs condensations sont plus nettes. Voyons-en quelques-unes :

1° *Action de l'ammoniaque.* — Avec l'ammoniaque, ils donnent des corps analogues à l'hydrobenzamide :

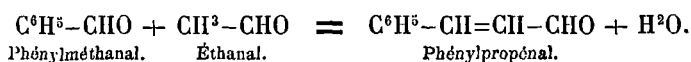


2° *Action du cyanure de potassium.* — En présence du cyanure de potassium en solution alcoolique, ils s'aldolisent en donnant des corps désignés sous le nom de *benzoïnes* :



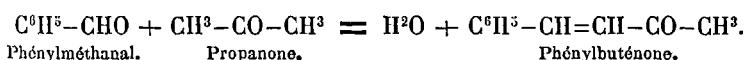
3° *Action des aldéhydes, des cétones, des acides, en présence des agents de condensation.* — Les aldéhydes aromatiques réagissent sur les aldéhydes, les cétones ou les acides de la série grasse pour donner naissance, par élimination d'eau, à des aldéhydes,

à des cétones et à des acides non saturés. Ainsi, l'aldéhyde benzoïque et l'éthanal donnent l'aldéhyde cinnamique :

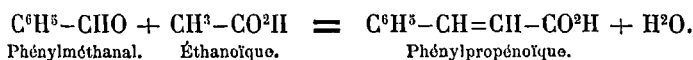


L'oxygène de l'aldéhyde aromatique s'élimine à l'état d'eau avec deux atomes d'hydrogène du groupement méthyle.

L'aldéhyde benzoïque et la propanone donnent la benzylidène-acétone :



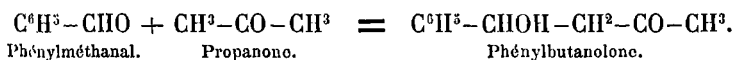
L'aldéhyde benzoïque et l'acide acétique donnent l'acide cinnamique :



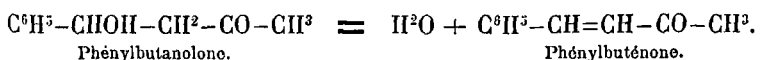
Ces condensations s'effectuent sous l'influence d'une foule d'agents; ceux qui sont le plus fréquemment utilisés sont la soude en solution aqueuse ou l'acide chlorhydrique, mais on peut se servir d'acide sulfurique, d'anhydride acétique ou de chlorure de zinc.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :

Dans la première phase, il se produit une aldolisation; ainsi, l'aldéhyde benzoïque et l'acétone donnent d'abord un alcool secondaire :

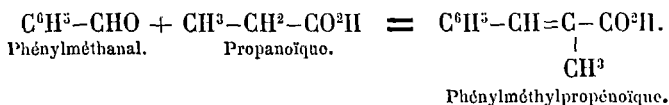


Celui-ci perd de l'eau pour donner la cétone non saturée :



Dans ces réactions, la fonction aldéhydique s'unit toujours au corps acyclique par l'atome de carbone voisin de la fonction grasse; ainsi, l'aldéhyde benzoïque et le propanoïque donnent

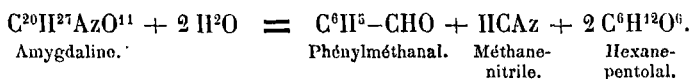
en présence d'un déshydratant (anhydride acétique) la réaction suivante :



ALDÉHYDE BENZOÏQUE $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHO}$

Syn. : Aldéhyde benzylique, benzylal, essence d'amandes amères, phénylméthanal.

L'aldéhyde benzoïque est connu depuis longtemps; il se forme, en effet, dans le dédoublement de l'amgdaline, glucoside contenu dans les amandes amères, sous l'influence d'un ferment soluble désigné sous le nom d'*émulsine*. On obtient, dans cette réaction, de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide cyanhydrique et du glucose :



Le ferment se comporte comme un agent d'hydratation et la présence de l'eau est nécessaire au phénomène.

Les semences de pruniers, amandiers, cerisiers, abricotiers, pêchers renferment de l'amgdaline qui donne lieu à un dédoublement analogue. C'est une réaction du même ordre qui se passe encore lorsque l'on broie les feuilles fraîches de laurier-cerise ou de pêcher.

Préparations. — On prépare encore aujourd'hui en petite quantité l'aldéhyde benzoïque au moyen du tourteau d'amandes amères, mais la majeure partie de l'aldéhyde benzoïque employée dans l'industrie est obtenue synthétiquement.

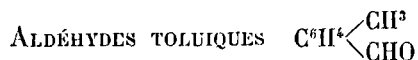
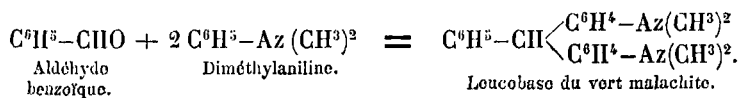
On utilise pour cela, le plus généralement, le procédé de Lauth et Grimaux (oxydation du chlorure de benzyle par le nitrate de plomb).

Propriétés. — L'aldéhyde benzoïque bout à 179°. Il est plus dense que l'eau; à 15°, sa densité est de 1,050. Il se dissout dans 30 parties d'eau froide et est miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

Il se combine au bisulfite de sodium. Avec l'acide cyan-

hydrique, l'aldéhyde benzoïque donne un nitrile à fonction alcoolique qui, saponifié, donne l'acide phénylglycolique. Avec l'hydroxylamine, il fournit une oxime fusible à 35° qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se transforme en un isomère stéréochimique fusible à 125° (voy. Oximes). Les deux isomères se transforment l'un dans l'autre et donnent deux séries parallèles de dérivés. L'un est désigné sous le nom d'isomère *syn*, l'autre sous le nom d'*anti*.

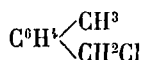
L'aldéhyde benzoïque réagit, en présence du chlorure de zinc, sur la diméthylaniline, pour donner la leucobase du vert malachite :



Syn. : Méthophényl-méthanal, méthyl-méthylalphène.

On connaît les trois isomères prévus par la théorie. On peut les obtenir par l'action du chlorure de chromyle sur les xylènes correspondants.

Le dérivé *ortho* se prépare au moyen de l'orthoxyène chloré :

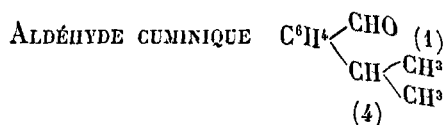


que l'on traite par le nitrate de plomb dans les conditions que nous avons indiquées; il est liquide et bout à 200°.

Le dérivé *méta* est préparé de même; il bout à 199°.

Le dérivé *para* s'obtient en distillant un mélange de paratoluate et de formiate de calcium. C'est un liquide à odeur de menthe poivrée, bouillant à 204°.

Ces trois aldéhydes s'oxydent très facilement à l'air en donnant naissance aux acides correspondants.



Syn. : Méthoéthylméthylalphène.

L'aldéhyde cuminique se trouve avec le cymène dans les essences de cumin (*cuminum cyminum*) et de ciguë vireuse (*conium maculatum*). On l'obtient en agitant avec du bisulfite de sodium les parties de ces essences qui passent à la distillation vers 200°. La combinaison bisulfitique est exprimée, lavée à l'éther, puis décomposée par distillation avec du carbonate de soude en solution aqueuse. C'est un liquide incolore, d'odeur aromatique, bouillant vers 235°. L'acide nitrique le transforme en acide cuminique; l'acide chromique l'oxyde plus profondément et fournit de l'acide téréphtalique.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de cumylène $C^{10}H^{12}Cl^2$, composé qui sert à obtenir synthétiquement le thymol (voy. ce mot).

ALDÉHYDES NAPHTHOÏQUES $C^{10}H^7-CHO$

On connaît les deux isomères possibles; on les prépare en distillant l' α - et le β -naphthoate de calcium avec du formiate de calcium.

Le dérivé α est une huile épaisse bouillant à 291°.

Le dérivé β est cristallisé et fond à 59°.

CÉTONES $R-CO-R'$

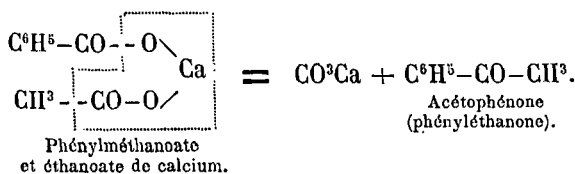
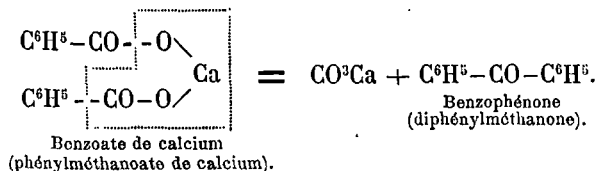
L'un des radicaux R ou R' est ou contient un noyau phénolique.

Nous allons rappeler simplement les procédés qui sont utilisés pour la préparation des cétones de la série grasse et qui sont applicables à la série aromatique, puis nous étudierons avec quelques détails les procédés spéciaux à cette dernière.

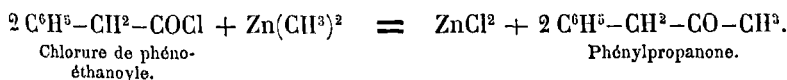
Procédés de préparation communs aux deux séries. —

Les cétones aromatiques se préparent :

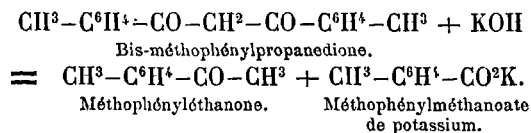
1° *Par distillation des sels de calcium des acides aromatiques ou par la distillation du mélange de sel de calcium d'un acide aromatique et d'un acide gras autre que l'acide formique :*



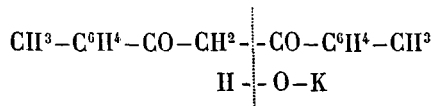
2° *Par la réaction d'un dérivé organométallique sur les chlorures d'acides :*



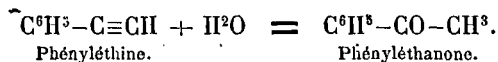
3° *Par le dédoublement des dicétones β sous l'influence des alcalis concentrés à chaud :*



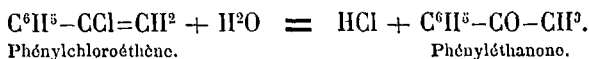
La potasse provoque la rupture à l'endroit du méthylène et donne un acide et une cétone :



4° *Par l'hydratation des carbures acétyléniques sous l'influence de l'acide sulfurique, de l'acide acétique ou de l'eau :*



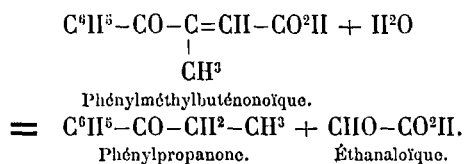
5° *Par la saponification des dérivés chlorés éthyléniques :*



Il se forme d'abord un alcool non saturé qui se transforme en cétone.

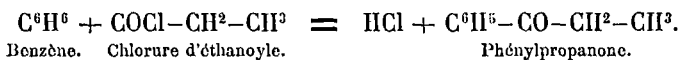
6° *Par le dédoublement des acides à fonction cétonique et éthylénique côte à côte.*

Ces acides, chauffés avec les alcalis, donnent des cétones renfermant deux atomes de carbone de moins que le composé primitif :

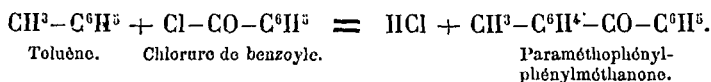


Toutes ces méthodes sont applicables dans la série grasse ; en voici deux qui appartiennent seulement à la série aromatique.

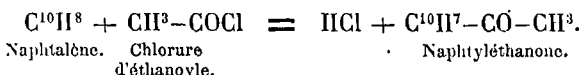
Procédés spéciaux à la série aromatique. — 1° *Au moyen des chlorures d'acides monobasiques.* — Les chlorures d'acides monobasiques réagissent sur les carbures aromatiques, à froid ou à température peu élevée, en présence de chlorure d'aluminium pour donner des cétones (Friedel et Crafts). Le mécanisme de la réaction est le même que celui qui a été décrit à propos des carbures :



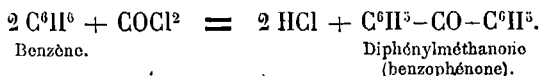
Avec les homologues du benzène, la fixation du reste de la molécule grasse se fait en *para*, si la place est libre. Ainsi, avec le toluène et le chlorure de benzoyle, on obtient la méthophénylphénylméthanone :



Il peut se former un peu de dérivé *ortho* ou *méta*, mais la réaction se passe en majeure partie comme nous l'avons indiqué. Avec le naphthalène, on obtient simultanément les dérivés α et β ; mais, à basse température, c'est surtout le dérivé β qui domine :



2° *Au moyen du chlorure de carbonyle.* — Le chlorure de carbonyle réagit sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner des cétones symétriques :



On opère, dans ces deux réactions, comme nous l'avons dit pour l'obtention des carbures homologues du benzène.

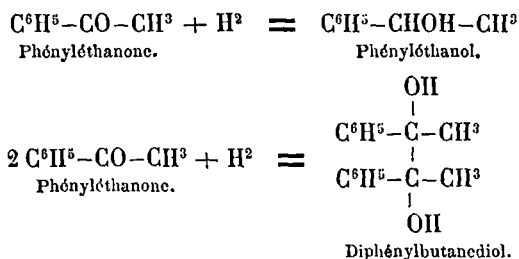
Propriétés physiques. — Les cétones possédant un noyau cyclique sont tantôt liquides, tantôt solides; elles présentent généralement des odeurs agréables. Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Leurs points d'ébullition sont supérieurs à 200°.

Propriétés chimiques. — Nous venons de voir que les procédés de préparation des cétones aromatiques sont identiques à ceux des cétones de la série grasse. Nous allons trouver qu'il en est de même de leurs réactions.

Les combinaisons avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine s'effectuent dans les mêmes conditions; mais, tandis que le bisulfite de sodium se combine, dans la série grasse, avec les cétones qui renferment un groupe méthyle, ici la règle n'existe plus, car l'acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^3$ ne donne pas de combinaison avec ce réactif.

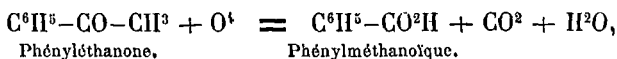
Hydrogénées, les cétones aromatiques fournissent, comme dans la série grasse, en même temps que l'alcool secondaire

correspondant, une *pinacone*; l'acétophénone donne le phényléthanol et le diphénylbutanediol :

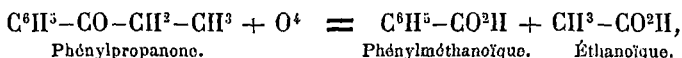


Oxydation. — Les agents d'oxydation les scindent en deux molécules d'acides. Si la fonction cétonique est fixée à un noyau aromatique, elle y reste attachée.

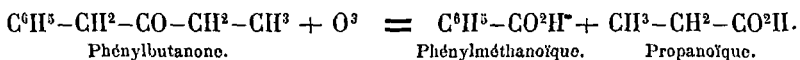
Ainsi, l'acétophénone donne de l'acide benzoïque :



De même, la phénylpropanone donne de l'acide benzoïque et de l'acide acétique :

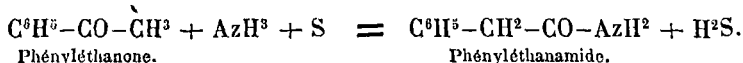


Si, au contraire, la fonction cétonique n'est pas fixée directement au noyau, elle reste attachée au résidu gras lors de l'oxydation :



Action du sulfure d'ammonium à haute température. — Les cétones à résidus alcoylés se transforment en acides ou amides de même teneur en carbone, lorsqu'on les chauffe à haute température, en tubes scellés, avec du sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre (Willgerodt).

Ainsi, l'acétophénone, chauffée en tube scellé, à 250°, avec du sulfure d'ammonium, donne le phényléthanimide :



Il est nécessaire, dans cette réaction, que le groupe acétyle se retourne et perde de l'hydrogène en même temps qu'il se forme un groupement amide. C'est là une réaction bien inattendue.

ACÉTOPHÉNONE $C^6H^5-CO-CH^3$

Syn : Méthylbenzoyle, phényléthanone, hypnone, acétylbenzène, éthanoylbenzène.

On la prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le benzène, en présence du chlorure double d'aluminium et de sodium. Le chlorure d'aluminium donne dans ce cas de mauvais rendements; il réagit, en effet, sur le chlorure d'acétyle pour donner un produit qui, au contact de l'eau, se décompose en donnant de la pentanedione $CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3$. On la prépare encore en distillant, dans un courant d'acide carbonique, un mélange de benzoate et d'acétate de calcium. On purifie le produit par distillation fractionnée.

L'acétophénone bout à 202° et cristallise par refroidissement en grandes lames fusibles à $20^\circ 5$.

Le chlore et le brome réagissent sur le groupe méthyle en donnant des acétophénones halogénées.

Le ferricyanure l'oxyde, en liqueur alcaline, et donne l'acide phénylglyoxylique $C^6H^5-CO-CO^2H$.

PROPIOPHÉNONE $C^6H^5-CO-CH^2-CH^3$

Syn : Phényléthylcétone, éthylbenzoyle, phénylpropanone, propylonephène.

Elle s'obtient par les méthodes générales que nous avons signalées et bout à 210° .

BENZOPHÉNONE $C^6H^5-CO-C^6H^5$

Syn : Diphénylcétone, benzoylbenzène, diphénylméthanone.

On la prépare, soit par l'action du chlorure de benzoyle, soit par l'action du chlorure de carbonyle sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium. On l'obtient encore par distillation du benzoate de calcium ou par oxydation du diphénylméthane.

Elle bout à 307° et cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 48°5.



Syn. : Naphtyléthanono α , acétylnaphtalène α .

On la prépare par l'action du chlorure d'acétyle sur le naphthalène dissous dans la ligroïne, en présence du chlorure d'aluminium. Il se forme en même temps de la β -acétonaphtone.

Elle bout à 295°-297° et fond à 34°.

Le sulfhydrate d'ammoniaque jaune la transforme à chaud en naphtylacétamide.

Elle se combine à l'acide picrique et peut être régénérée à l'état de pureté de cette combinaison, au moyen de l'ammoniaque (Roussel).

ACIDES AROMATIQUES $R-CO^2H^1$

Les acides aromatiques présentent la plus grande analogie avec les acides de la série grasse, mais ceux dont la fonction acide est fixée sur le noyau possèdent des modes de préparation et quelques réactions sur lesquels nous insisterons particulièrement.

Préparations. — 1° *Par oxydation.* — On prépare les acides monobasiques en oxydant les homologues du benzène, au moyen du mélange chromique, du permanganate de potassium ou de l'acide azotique étendu.

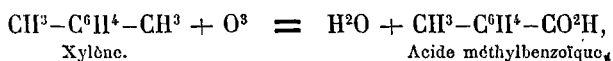
Si le corps renferme une seule chaîne latérale, celle-ci est entièrement brûlée et on obtient de l'acide benzoïque :



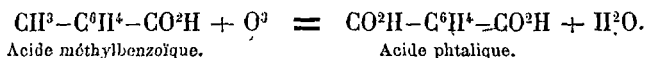
Si le carbure renferme plusieurs chaînes latérales, celles-ci ne sont oxydées que successivement lorsque l'on emploie l'acide

1. R représente un résidu phénolique ou un radical contenant ce résidu.

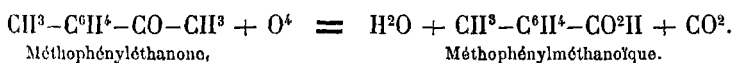
azotique comme agent d'oxydation; ainsi, les xylènes donnent d'abord les acides méthylbenzoïques :



puis les acides phtaliques :



Ce mode d'oxydation s'applique également aux dérivés qui portent dans cette chaîne latérale une fonction quelconque; en règle générale, ce sont ces chaînes qui disparaissent les premières par oxydation :



C'est pour la même raison que lorsque le carbure possède deux chaînes dont l'une est normale et l'autre ramifiée, c'est cette dernière qui disparaît par oxydation, les fonctions carbure secondaire et tertiaire étant plus attaquables que les fonctions carbure primaire. En employant l'acide chromique comme agent d'oxydation, celui-ci oxyde d'un seul coup toutes les chaînes latérales et donne naissance à un acide dont la basicité est égale au nombre des chaînes latérales; ainsi, le mésitylène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ donne l'acide tribasique correspondant, l'acide trimésique. Le permanganate agit à la fois comme l'acide azotique et l'acide chromique et donne un mélange d'acides mono et polybasiques.

Les dérivés *para* s'oxydent plus facilement que les *méta* au moyen du mélange chromique, tandis que, dans les mêmes conditions, les dérivés *ortho* restent à peu près inattaqués. L'acide azotique et le permanganate de potassium les oxydent, au contraire, à peu près également.

Si le carbure possède deux chaînes inégales, c'est la chaîne la plus longue qui est d'abord attaquée; cependant, l'acide azotique très étendu attaque d'abord le méthyle et il en est de même quand l'oxydation est produite par l'organisme vivant.

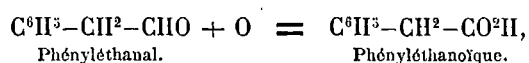
Pour réaliser l'oxydation au moyen du mélange chromique,

on prend deux parties de bichromate de potassium que l'on mélange avec trois parties d'acide sulfurique étendu de deux à trois parties d'eau et l'on introduit ce mélange, avec le corps à oxyder, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On chauffe jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit réduit et que le mélange ait pris une teinte d'un vert franc. On étend d'eau, on essore, on recueille l'acide solide que l'on dissout dans la soude et que l'on précipite de nouveau. On purifie ensuite par des méthodes appropriées. Une molécule de bichromate fournit les trois atomes d'oxygène nécessaires pour oxyder un groupe méthyle.

Si on se sert d'acide azotique comme agent d'oxydation, on prend de l'acide ordinaire étendu de trois parties d'eau et l'on chauffe au bain de sable, à l'ébullition, pendant 48 à 72 heures, le mélange introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On laisse refroidir et on recueille l'acide solide. S'il s'est formé des dérivés nitrés, on ajoute aux acides séparés, de l'étain et de l'acide chlorhydrique qui transforment les dérivés nitrés en amines; celles-ci restent en solution dans l'acide employé, alors que les acides à fonction simple y sont insolubles.

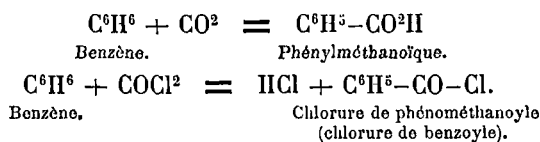
Quand on se sert du permanganate de potassium, on emploie une solution à 5 p. 100; l'oxydation se fait souvent à la température ordinaire ou à température peu élevée; elle est rapide. Il se précipite de l'oxyde de manganèse hydraté et le sel de potassium de l'acide obtenu reste en solution; on décante, on filtre et on précipite l'acide formé par addition d'acide chlorhydrique.

Les acides ainsi obtenus possèdent leur groupement fonctionnel acide attaché au noyau. En oxydant avec ménagement les aldéhydes ou les alcools primaires, on crée la fonction acide à la place de la fonction aldéhyde ou alcool :



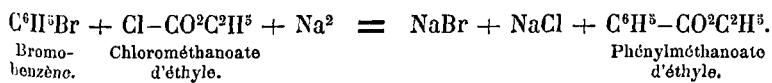
Mais une oxydation plus énergique transformerait la chaîne latérale tout entière en un groupe CO^2H et l'on obtiendrait dans le cas particulier de l'acide benzoïque.

2° *Par fixation du groupement* CO^2 , — On obtient encore les acides en faisant réagir sur les carbures l'anhydride carbonique ou le chlorure de carbonyle, en présence du chlorure d'aluminium. (Friedel et Crafts) :

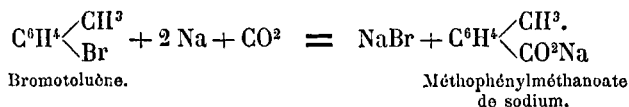


Les chlorures d'acides formés avec le chlorure de carbonyle sont décomposés par l'eau en régénérant l'acide et en dégageant de l'acide chlorhydrique.

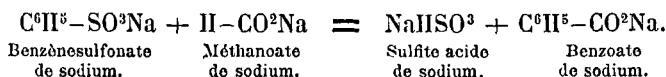
On obtient les éthers des acides aromatiques, quand on fait réagir le sodium sur les dérivés bromés des carbures cycliques et les dérivés halogénés des éthers des acides gras (Wurtz) :



On obtient une réaction du même ordre en faisant réagir le sodium en présence de l'acide carbonique sur les dérivés bromés dans le noyau (Kékulé) :



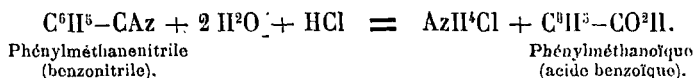
On obtient enfin ces mêmes acides en chauffant les sels de sodium des acides sulfonés avec le formiate de sodium (V. Meyer) :



Tous ces procédés ne doivent être considérés que comme des modes de formation inutilisables pour une préparation.

3° *Par hydratation des nitriles ou des amides.* — Les nitriles, chauffés en solution aqueuse ou alcoolique avec les alcalis, ou

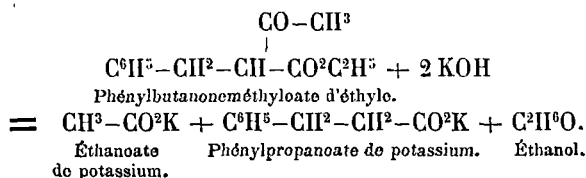
encore, traités à chaud par les acides dilués, donnent naissance aux acides correspondants :



Cette hydratation n'est pas toujours possible; ainsi, on ne saponifie le triphényléthanenitrile $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{C-CAz}$ qu'avec une très grande difficulté, et le triméthylbenzonitrile 1.3.5 $(\text{CH}^3)^3\text{C}\equiv\text{C}^6\text{H}^5\text{-CAz}$ a résisté à toutes les tentatives faites en vue de son hydratation.

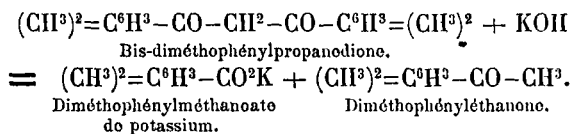
4° *Par le dédoublement des éthers β -cétoniques aromatiques ou des β -dicétones sous l'influence des alcalis.*

Les acides β -cétoniques ou les β -dicétones, chauffés avec une solution alcaline concentrée, donnent naissance à des acides :

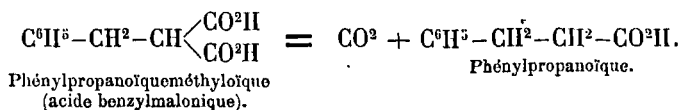


L'éther qu'on utilise est saponifié par l'alcali et donne le sel de l'acide correspondant; puis, le groupement cétone se détache en donnant naissance à un acide à fonction simple.

Le dédoublement des β -dicétones donne de même une molécule d'acide et une molécule de cétone :



5° *Au moyen des acides maloniques.* — Enfin, comme dans la série grasse, les dérivés maloniques qui renferment un reste aromatique perdent de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur et donnent l'acide monobasique correspondant :

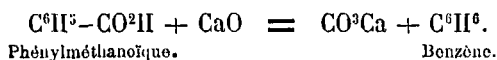


Propriétés. — Les acides aromatiques monobasiques sont solides, à odeur faible ou nulle; ils se subliment, pour la plupart, sans décomposition.

Peu solubles dans l'eau froide, ils le sont davantage dans l'eau chaude et se dissolvent facilement dans l'alcool et l'éther. Ils rougissent le tournesol en solution aqueuse, décomposent les carbonates et donnent des sels de potassium et de sodium solubles dans l'eau.

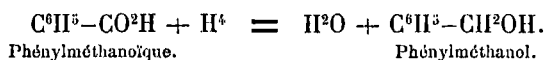
Les acides aromatiques se comportent comme les acides gras. Ils donnent des chlorures d'acides, des anhydrides, des éthers, etc.

Leur décomposition en présence de la chaux est plus nette cependant que celle des acides gras :

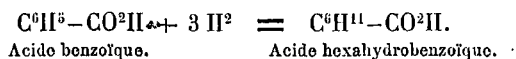


Ils donnent des produits de substitution, soit dans le noyau, soit dans les chaînes latérales. Les dérivés halogénés et nitrés du noyau sont plus stables que ceux des chaînes latérales.

Quelques acides de ce groupe, qui possèdent leur groupement fonctionnel acide sur le noyau benzénique et en particulier l'acide benzoïque, sont réduits par l'amalgame de sodium, en donnant naissance à l'aldéhyde ou à l'alcool correspondant :



Cette réduction se produit en liqueur acide; si l'on opère en liqueur neutre, il y a fixation d'hydrogène sur le noyau aromatique et l'on obtient un peu d'acide dihydrogéné, de l'acide tétrahydrogéné et une trace d'acide hexahydrogéné. En opérant l'hydrogénation à chaud, dans l'alcool amylique, au moyen du sodium, on obtient surtout les acides hexahydrogénés : l'acide benzoïque donne ainsi l'acide hexahydrobenzoïque :



On a donné à ces acides le nom impropre d'*acides naphté-*

niques; ainsi, l'acide hexahydrobenzoïque est l'*acide heptanaphténique*, les acides hexahydrotoluiques sont les *acides octonaphténiques*.

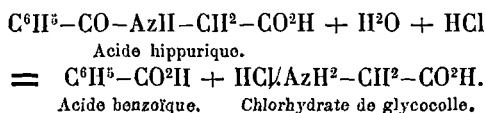
ACIDE BENZOÏQUE C⁶H⁵-CO²H

Syn. : Acide phénylformique, phénylméthanoïque, benzéneméthylloïque, phèncméthylloïque.

L'acide benzoïque existe dans la résine du benjoin, le sang-dragon, le baume du Pérou, le baume de Tolu, le castoreum; on le trouve encore à l'état de combinaison avec le glyocolle dans l'urine des herbivores (acide hippurique). Pratiquement, on le retire du benjoin et de l'urine des herbivores, ou on le prépare par synthèse.

On retire l'acide benzoïque du benjoin en soumettant celui-ci à l'action de la chaleur : l'acide benzoïque se sublime. On peut encore traiter le benjoin par un lait de chaux qui dissout l'acide benzoïque en même temps qu'un peu de résine acide. On précipite celle-ci, moins acide que l'acide benzoïque, par une addition convenable d'acide chlorhydrique; puis, la liqueur contenant le benzoate de calcium est saturée complètement; l'acide benzoïque, peu soluble, se précipite et est recueilli. On le purifie par cristallisation ou par sublimation.

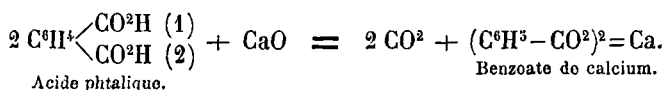
On extrait industriellement l'acide benzoïque de l'urine des herbivores où elle existe à l'état d'*acide hippurique* C⁶H⁵-CO-AzH-CH²-CO²H (benzoylamidoacétique). Pour cela, on concentre l'urine jusqu'à réduction à la moitié de son volume et on acidule au moyen de l'acide chlorhydrique. Par refroidissement, l'acide hippurique se dépose et on le chauffe pendant un quart d'heure avec de l'acide chlorhydrique concentré qui provoque le dédoublement en donnant du chlorhydrate de glyocolle et de l'acide benzoïque :



On prépare synthétiquement l'acide benzoïque, soit au moyen du phthalate de calcium, soit au moyen du toluène.

1° *Au moyen du phthalate de calcium.* — On chauffe le phta-

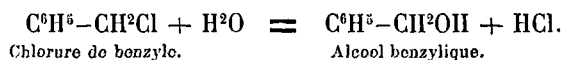
late de calcium avec une molécule d'hydrate de calcium, à la température de 330° à 350°; le sel se décompose en perdant de l'acide carbonique et en donnant du benzoate de calcium :



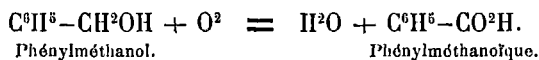
Il est facile de régénérer l'acide benzoïque de son sel de calcium. L'acide phtalique est un produit que l'on obtient en grande quantité par oxydation du naphthalène; aussi, ce procédé de préparation est-il employé industriellement.

2° *Au moyen du toluène.* — Le toluène, traité par le chlore à chaud donne, comme nous l'avons vu, du chlorure de benzyle; celui-ci, chauffé avec de l'acide azotique dilué, donne de l'acide benzoïque.

On peut décomposer la réaction en deux phases; dans la première, le chlorure de benzyle est saponifié par l'eau et donne de l'alcool benzylique et de l'acide chlorhydrique :



Dans une seconde phase, l'acide nitrique oxyde la fonction alcool et la transforme en fonction acide :



On réalise cette oxydation, en traitant une partie de chlorure de benzyle par trois parties d'acide azotique et deux parties d'eau (Grimaux et Lauth).

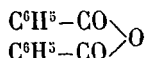
L'acide benzoïque cristallise en aiguilles ou en lamelles monocliniques.

Il fond à 121° et bout à 249°. Il se sublime avec facilité à une température inférieure à celle de son point d'ébullition. Il est volatil avec la vapeur d'eau et se dissout dans 640 parties d'eau à 0°. Il est plus soluble dans l'alcool et l'éther; ce dernier l'enlève à ses solutions aqueuses.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide benzoïque

donne naissance au *chlorure de benzoyle* $C^6H^5-CO-Cl$, liquide d'odeur forte, bouillant à 199° et qui ne se transforme que lentement au contact de l'eau en acide benzoïque. Il est utilisé comme réactif dans les laboratoires et sert à la préparation des éthers benzoïques dans l'industrie, en particulier, pour celle des éthers des phénols (benzonaphtol).

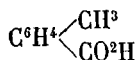
L'anhydride benzoïque :



obtenu en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le benzoate de sodium, ou encore, en traitant directement ce dernier sel par l'oxychlorure de phosphore $POCl^3$ bout à 360° et fond à 42° ; il ne se décompose que lentement par ébullition avec l'eau en donnant de l'acide benzoïque.

ACIDES $C^8H^8O^2$.

Les acides méthylbenzoïques



sont obtenus en oxydant les xylènes (diméthylbenzènes) au moyen de l'acide azotique étendu.

L'acide orthotoluïque fond à $102^\circ,5$.

L'acide métatoluïque fond à 110° .

L'acide paratoluïque fond à 180° .

Enfin le phényléthanoïque $C^6H^5-CH^2-CO^2H$, que l'on désigne encore sous le nom d'*acide α -toluïque*, est préparé en hydratant le nitrile correspondant au moyen des alcalis ou en réduisant l'acide alcool correspondant, le phényléthanoïlique $C^6H^5-CH(OH)-CO^2H$ au moyen de l'acide iodhydrique. Il fond à $76^\circ,5$ et bout sans décomposition à 262° ; oxydé, il donne l'acide benzoïque.

ACIDES NAPHTALÉNIQUES $C^{10}H^7-CO^2H$.

Syn. : Acides naphthoïques, acides naphtalène-carboniques, naphtylméthanoïques.

Les deux acides prévus par la théorie sont connus.

Ils sont préparés en partant des nitriles correspondants que l'on saponifie au moyen de la potasse alcoolique.

On peut encore les obtenir en traitant les naphthalènes bromés α et β par le sodium, en présence du chlorométhanoate d'éthyle $\text{Cl}-\text{CO}^2-\text{C}^2\text{H}^5$. Ce sont deux des méthodes générales que nous avons envisagées.

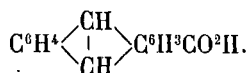
L'*acide α -naphthoïque* $\text{C}^{10}\text{H}^7-\text{CO}^2\text{H}$ est en fines aiguilles très peu solubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'alcool; il fond à 160° .

L'*acide β -naphthoïque* $\text{C}^{10}\text{H}^7-\text{CO}^2\text{H}$ est assez soluble dans l'eau bouillante; il fond à 182° .

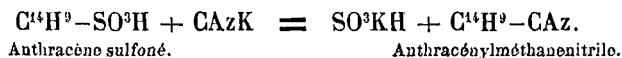
Ces deux acides, chauffés avec de la baryte, se décomposent en donnant du carbonate de baryum et du naphthalène.

ACIDES ANTHRACÈNECARBONIQUES

On connaît les trois acides prévus par la théorie : l'*acide anthracènegarbonique γ* est obtenu en faisant réagir le chlorure de carbonyle à $180-200^\circ$ sur l'anthracène. Il fond à 206° en se décomposant et fournit par oxydation au moyen de l'acide chromique de l'anthraquinone. Les acides α et β anthracènegarbonique :



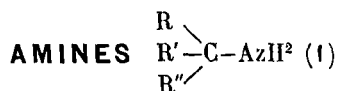
ne peuvent pas être obtenus par oxydation des méthylantracènes correspondants; il se forme, dans ce cas, des méthylantracénaquinones. Mais on les prépare facilement en saponifiant les nitriles obtenus par l'action du cyanure de potassium sur les anthracènes monosulfonés correspondants :



L'*acide anthracènegarbonique β* est un corps solide, fondant mal vers 260° ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le benzène, soluble dans l'éther et le chloroforme.

L'*acide anthracènegarbonique α* (que l'on désigne improprement sous le nom de γ) fond au-dessus de 280° en se décomposant, mais se sublime avec facilité.

FONCTIONS AZOTÉES DES CHAINES LATÉRALES



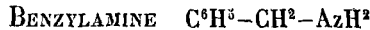
Les fonctions amine des chaînes latérales des carbures cycliques possèdent toutes les propriétés des amines grasses dont elles font en réalité partie. Elles se distinguent cependant des amines de la série acyclique en ce qu'elles ont dans leur molécule un noyau qui leur apportera ses propriétés vis-à-vis des réactifs, c'est-à-dire sa facilité à donner des dérivés nitrés, sulfonés, etc.

Les procédés de préparation de ces amines sont identiques à ceux qui fournissent les amines de la série grasse : action des dérivés halogénés sur l'ammoniaque, décomposition des éthers isocyaniques par les alcalis, réduction des oximes, hydrogénation des nitriles, etc.

Leurs propriétés et leurs réactions sont aussi les mêmes. Rappelons qu'elles sont basiques au tournesol, tandis que les amines phénoliques ne le sont pas ; qu'elles ne donnent pas de diazoïques avec l'acide azoteux, et qu'au contraire les amines phénoliques en donnent.

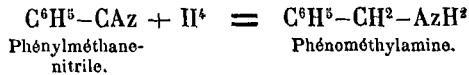
Leur division et leur classification sont les mêmes que celles de la série grasse.

1. Si R représente un reste de carbure aromatique R' et R' peuvent représenter soit des atomes d'hydrogène, soit des restes de carbures gras, soit des restes de carbures aromatiques.

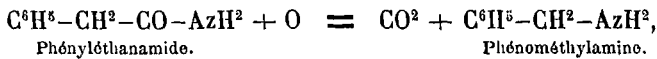


Syn. : Phénométhylamine.

On l'obtient par l'hydrogénation du benzonitrile :



Par la décomposition du phényléthanamide au moyen du brome et de la soude :



En distillant le phénylaminoéthanoïque :

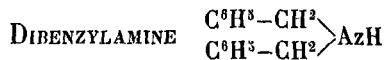


En décomposant l'isocyanate de benzyle par la soude.

Par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle; en un mot, par tous les procédés que nous avons indiqués à propos des amines de la série acyclique.

La benzylamine est liquide et bout à 183°, sa densité à 14° est de 0,990. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Les toluidines, ses isomères, ne sont pas solubles dans l'eau.

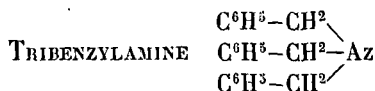
Elle est très alcaline et répand des fumées en présence de l'acide chlorhydrique. Elle se combine à l'acide carbonique; ses sels sont solubles dans l'eau et l'alcool.



Elle se prépare par la méthode d'Hofmann.

Elle est liquide et plus dense que l'eau dans laquelle elle est insoluble.

Elle est très basique et se combine à l'acide carbonique.



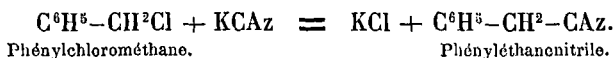
On l'obtient par le procédé d'Hofmann.

Elle se présente en grosses lamelles monocliniques fusibles à 91° 3 et elle bout vers 300° sans décomposition. Insoluble dans l'eau, elle est peu soluble dans l'alcool. Elle donne des sels bien cristallisés.

NITRILES

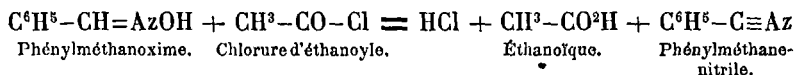
Les nitriles de la série aromatique se préparent par la plupart des procédés utilisés dans la série grasse.

C'est ainsi que la déshydratation des amides ou des sels ammoniacaux, l'action des dérivés halogénés en chaîne latérale sur le cyanure de potassium donnent des nitriles :

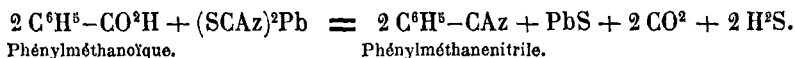


Les dérivés halogénés correspondant aux phénols, qui ne réagissent que très difficilement, donnent, avec le cyanure de potassium, à la température de 400°, naissance à des nitriles.

Les aldoximes perdent, comme dans la série grasse, sous l'influence des agents de déshydratation, une molécule d'eau et donnent les nitriles correspondants :



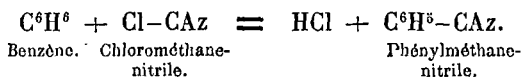
De même, la distillation des acides avec le sulfocyanate de potassium, ou mieux le sulfocyanate de plomb, donne naissance au nitrile correspondant à l'acide employé (voy. t. I, page 396).



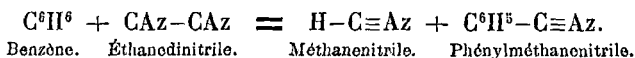
Les réactions ci-dessous ont été surtout appliquées dans la série aromatique.

1° *Au moyen du chlorure de cyanogène ou du cyanogène.* — On obtient les nitriles en faisant réagir le chlorure de cyanogène

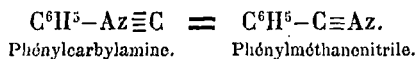
sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium (Friedel) :



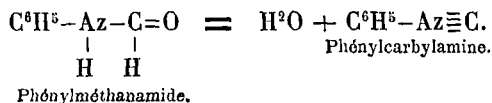
On peut remplacer le chlorure de cyanogène par le cyanogène; il se dégage alors de l'acide cyanhydrique (Desgrez) :



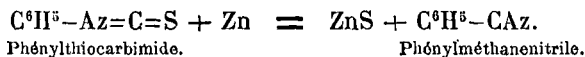
2° *Par transformation des carbylamines.*— Les carbylamines, chauffées en vase clos à haute température, se transforment en nitriles :



C'est une réaction du même ordre qui donne naissance au benzonitrile, lorsqu'on distille la formanilide avec de la poudre de zinc. Il se forme probablement par déshydratation de la carbylamine qui se transforme ensuite en nitrile :

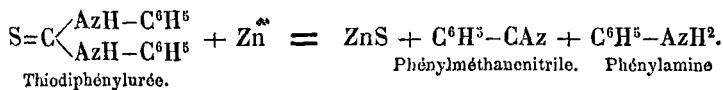


3° *Par transformation des sénévol.*— Les sénévol, chauffés avec du cuivre métallique ou avec de la poudre de zinc, subissent une transformation moléculaire et perdent en même temps leur soufre. Ainsi, le phénylsénévol donne le benzonitrile :



Il est vraisemblable qu'il se forme d'abord par enlèvement du soufre une carbylamine qui s'isomérise ensuite, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent.

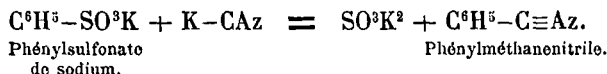
C'est par une réaction du même ordre que la thiodiphénylurée donne en même temps du benzonitrile et de l'aniline :



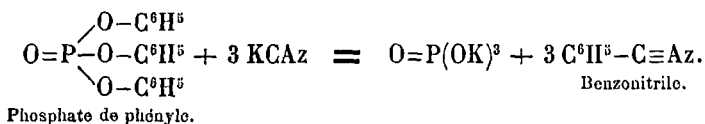
Cette thio-urée se décompose d'abord en aniline et en phé-

nylthiocarbimide et celle-ci réagit sur la poudre de zinc comme nous l'avons dit plus haut.

4° *Au moyen des dérivés sulfonés.* — Les sels alcalins des dérivés sulfonés, chauffés à sec, avec le cyanure de potassium, donnent naissance au nitrile homologue du carbure d'où l'on est parti :

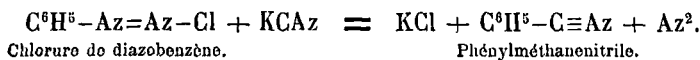


5° *Au moyen des éthers phosphoriques des phénols.* — Les éthers phosphoriques des phénols, chauffés avec le cyanure ou le ferrocyanure de potassium donnent naissance à des nitriles :



Mais la réaction qui est, en général, la plus pratique pour la préparation des nitriles qui ont le groupement CAz fixé sur le noyau est la réaction de Sandmeyer que nous allons décrire.

6° *Au moyen des diazoïques.* — Si l'on met en présence d'un sel de diazoïque, du cyanure de potassium et un sel de cuivre (sulfate) et que l'on chauffe, il y a dégagement d'azote et formation du nitrile correspondant au diazoïque :



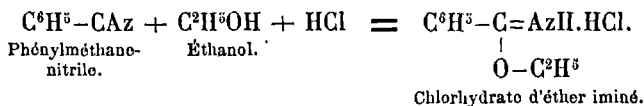
Le sel de cuivre n'entre pas dans la réaction, mais est indispensable pour obtenir de bons rendements.

État naturel. — Les nitriles de la série acyclique étaient tous des composés synthétiques; au contraire les nitriles possédant une chaîne cyclique se rencontrent dans la nature, ainsi : la capucine et le cresson alénois renferment le phényléthanenitrile.

Propriétés physiques. — Les nitriles sont, en général, liquides; leur odeur rappelle le plus souvent celle des amandes amères. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Ils ont un point d'ébullition élevé et distillent pour la plupart sans décomposition sous la pression ordinaire.

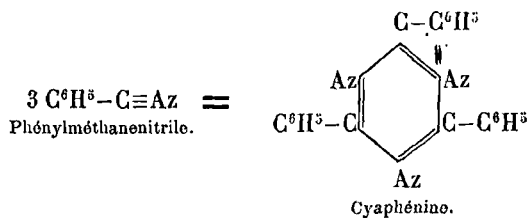
Propriétés chimiques. — Ils possèdent les propriétés des nitriles de la série grasse; hydrogénés, ils donnent les amines primaires correspondantes. Traités, en solution alcoolique, par l'acide chlorhydrique, ils donnent des éthers iminés (imido-éthers):



Leur saponification (hydratation) est beaucoup plus difficile que celle des nitriles gras; ainsi, le triphénylacétonitrile ($\text{C}^6\text{H}_5\text{)}_3\text{C-C}\equiv\text{Az}$ ne se saponifie que s'il est chauffé en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique, et le méso-tylméthanenitrile 1.3.5. ($\text{CH}_3\text{)}_3\text{C-C}\equiv\text{Az}$ ne paraît pas saponifiable.

Les nitriles aromatiques donnent naissance avec une grande facilité à des trimères résultant de l'union de trois molécules qui s'unissent par l'azote.

Ainsi, le benzonitrile donne le trimère désigné sous le nom de *cyaphénine* :



BENZONITRILE $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{Az}$

Syn. : Phénylméthanenitrile, nitrile benzoïque.

Ce nitrile se prépare le plus commodément au moyen de la benzaldoxime, mais on l'obtient facilement dans la distillation d'un mélange de benzenesulfonate de sodium et de cyanure de potassium.

C'est un corps huileux à odeur d'amandes amères, bouillant à 191° et ayant pour densité 1,023 à 0°. Saponifié par les alcalis ou les acides, il donne de l'acide benzoïque.

Abandonné avec de l'acide sulfurique fumant ou chauffé avec

du sodium ou du zinc éthylo, il donne la cyaphénine ($C^6H^5 - CAz$)³. Ce corps fond à 231° et distille sans décomposition au-dessus de 300°.



Syn. : Méthophénylméthanenitriles.

Les trois dérivés isomères sont préparés par la méthode de Sandmeyer, en partant des toluidines correspondantes.

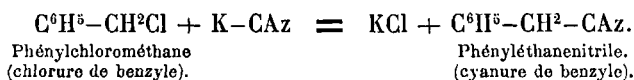
L'*ortho* bout à 204°; le *méta* n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté; le *para* bout à 218° et cristallise en aiguilles fusibles à 28°5.



Syn. : Cyanure de benzyle, phénylacétonitrile.

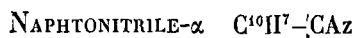
On le rencontre dans l'essence de capucine (*tropeolum majus*) et dans le cresson alénois (*lepidium sativum*).

On l'obtient synthétiquement en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le cyanure de potassium :



Il bout à 232°.

Sous l'influence du zinc-éthyle, il se condense en un trimère ($C^6H^5 - CH^2 - CAz$)³.



Cristallisé en petites aiguilles, il fond à 37°5 et bout à 297°-298°.

Le *naphtonitrile* β fond à 66°5 et bout à 304°-305°.

AMIDES

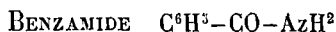
Ils répondent à la formule générale $R - CO - AzH^3$ dans laquelle R contient un noyau aromatique.

L'histoire des amides appartenant à la série cyclique est identique à celle des amides de la série grasse.

Leurs modes de préparation et leurs réactions sont les mêmes, mais l'introduction d'un noyau cyclique dans leur molécule leur

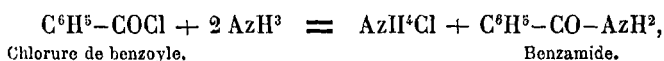
apporte les propriétés de ce même noyau, c'est-à-dire l'aptitude à donner avec facilité des dérivés nitrés, sulfonés, halogénés.

Il faut mentionner cependant comme procédé de préparation spécial celui qui consiste à chauffer les cétones avec du soufre et de l'ammoniaque (Willgerodt) (Voy. Cétones).



Syn. : Phénylméthanamide

On l'obtient en décomposant le chlorure de benzoyle par l'ammoniaque aqueuse :



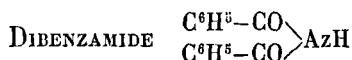
ou en chauffant l'éther benzoïque avec l'ammoniaque en solution alcoolique. Ce composé cristallise en prismes orthorhombiques. Il fond à 115° et se sublime sans décomposition. Il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Le benzamide, par ébullition avec l'oxyde de mercure, donne un composé répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-Az=Hg}$ le benzamide mercurique.

On connaît de même sa combinaison argentique.

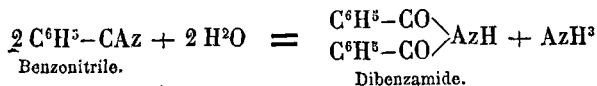
Le benzamide jouit des propriétés générales des amides : il fournit du benzonitrile par déshydratation et de l'aniline sous l'action du brome et de la soude, etc.



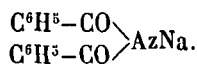
Ce corps se produit quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique et ammoniacale de benzonitrile. Il fond à 116°.



Le dibenzamide est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le benzonitrile : *



C'est un corps solide fondant à 148°. Il peut échanger l'atome d'hydrogène lié à l'azote contre un atome d'un métal alcalin ; c'est ainsi qu'il donne avec le sodium le dérivé suivant :

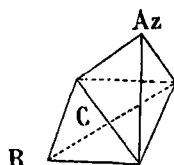


OXIMES

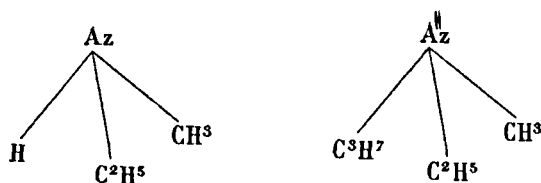
Les oximes des fonctions grasses de la série cyclique offrent un grand intérêt, en ce sens qu'elles présentent des isomères inattendus et qui sont dus à la forme dans l'espace de l'édifice construit autour de l'atome d'azote. Malheureusement, tandis que la structure stéréochimique du carbone a été l'objet de recherches nombreuses et méthodiques, on ne connaît, au contraire, que peu de faits relatifs à celle de l'azote ; et c'est sous réserve, qu'après avoir exposé la théorie de MM. Hantzsch et Werner, nous essaierons de déterminer, par une autre voie et en nous basant sur les travaux de M. Le Bel, la forme de l'édifice moléculaire construit dans l'espace autour d'un atome d'azote quintivalent. Le gros écueil dans cette détermination, c'est la facilité avec laquelle l'azote donne lieu à des transpositionsisomériques. Rappelons la formation des carbylamines avec le cyanure d'argent, la transposition de la diphénylhydrazine en benzidine, etc. ; ceci nous prouve que l'édifice moléculaire construit autour de l'azote est singulièrement mobile et il faudra toujours tenir compte de cette mobilité.

MM. Hantzsch et Werner partent de ce principe que, dans certains composés azotés les trois directions de combinaison de l'atome d'azote trivalent ne sont pas dans un même plan, principe auquel on serait conduit par la seule conception de l'existence des nitriles. Comme, dans les nitriles, un atome de carbone échange trois capacités de saturation avec un atome d'azote, les trois capacités de saturation de celui-ci partent de

l'atome d'azote et se dirigent vers les trois sommets du tétraèdre comme le montre la figure suivante :



Les trois capacités de saturation sont représentées ici par trois longueurs égales, ce qui cadre bien avec ce fait que l'azote possède trois capacités de combinaison équivalentes. Mais cette conception, qui porte à considérer les trois valences de l'azote comme n'étant pas dans le même plan, conduit à ce fait expérimental que les amines secondaires ou tertiaires formées par des radicaux différents doivent ou peuvent être dédoublées en isomères actifs. Ainsi, la méthyléthylamine, d'après la conception de MM. Hantzsch et Werner, ne possède pas de plan de symétrie et, dès lors, doit agir sur la lumière polarisée; il en est de même de la méthyléthylpropylamine comme le montrent les schémas ci-dessous :



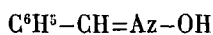
Or, les expériences tentées par M. Le Bel pour dédoubler, au moyen des ferments, les racémiques qui auraient pu se former synthétiquement dans ces réactions, n'ont, en aucun cas, permis de constater le pouvoir rotatoire des corps de cette nature. Celles de M. Kraft, qui a essayé de dédoubler, par la méthode des tartrates, des bases de la série cyclique sont restées également sans résultat.

D'ailleurs, le principe d'où partent MM. Hantzsch et Werner, pour déterminer la forme de l'édifice moléculaire azoté, n'est pas suffisamment démontré. En réalité, les sommets du té-

traèdre ne servent qu'à définir les directions d'attraction de l'atome de carbone central, et il n'est point douteux que lorsqu'un même atome échange plus d'une capacité de combinaison avec l'atome de carbone, les angles que forment les directions d'attraction des deux atomes combinés ont subi dans l'acte de la combinaison des variations qu'il n'est pas possible d'apprécier *a priori*. C'est là une notion qui est suffisamment démontrée par la formation de chaînes fermées renfermant trois, quatre, cinq atomes de carbone. On sait, en effet, que la fermeture d'une chaîne ne peut avoir lieu sans qu'il y ait flexion aux points de raccordement ou, ce qui revient au même, sans qu'il y ait variation de l'angle que font entre elles deux capacités de saturation (*Spannungstheorie*, von Baeyer).

Cela dit, voyons d'abord les faits et comment la théorie de MM. Hantzsch et Werner permet de les expliquer.

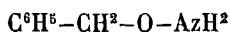
Prenons pour cela l'exemple de la benzaldoxime (phénylméthanoxime) :



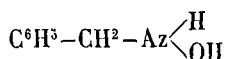
On connaît deux isomères de ce corps, l'un désigné sous le nom de benzaldoxime α et préparé au moyen de l'hydroxylamine et de l'aldéhyde benzoïque, l'autre désigné sous le nom de benzaldoxime β , que l'on obtient en traitant la benzaldoxime α soit par l'acide sulfurique à froid, soit par l'acide chlorhydrique.

La benzaldoxime α fond à 35°, la benzaldoxime β à 128°-130°. Ces deux isomères donnent avec les mêmes réactifs deux séries de dérivés isomériques, mais la benzaldoxime β repasse, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique étendu, à la forme α .

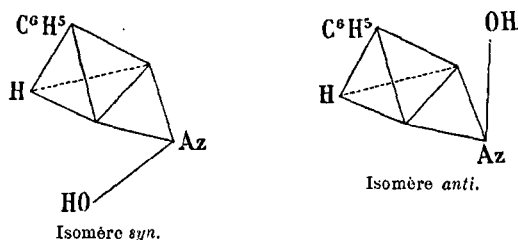
Les deux dérivés benzylés que l'on obtient en partant de l'un ou de l'autre de ces isomères ne sont pas identiques. Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique aqueux, ils donnent des produits différents; ainsi, le dérivé benzylé de la benzaldoxime α donne de l'aldéhyde benzylique et de la benzylhydroxylamine α :



Au contraire, le dérivé benzylé de la benzaldoxime β donne dans les mêmes conditions la benzylhydroxylamine β :



où le groupement benzyle est attaché directement à l'azote, MM. Hantzsch et Werner représentent les deux isomères par les formules suivantes :

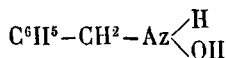


Ils désignent l'un des isomères sous le nom d'*anti* et l'autre sous le nom de *syn*. On voit, d'après les schémas, que l'oxydyle de l'oxime est plus près de l'atome d'hydrogène dans l'isomère *syn* que dans l'isomère *anti*; il devra donc s'éliminer plus facilement à l'état d'eau pour donner un nitrile. C'est principalement sur cette réaction que MM. Hantzsch et Werner, se basent pour déterminer quel est l'isomère *syn* ou l'isomère *anti*.

Les auteurs supposent qu'il y a tantôt attraction du groupe OH par le reste de la molécule, tantôt répulsion par ce même reste.

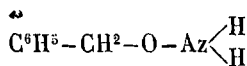
La théorie de MM. Hantzsch et Werner ne rend pas compte avec netteté de la formation des deux benzylhydroxylamines dans le dédoublement des deux isomères.

Écartons pour un moment l'hypothèse que nous venons d'exposer et, ne nous occupant pas de la forme de la molécule dans l'espace, voyons quelle conséquence on peut tirer de la formation de deux benzylhydroxylamines :



Benzylhydroxylamine β .

et



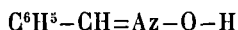
Benzylhydroxylamine α .

dans le dédoublement des benzylbenzaldoximes.

La formation d'une hydroxylamine ayant un résidu carboné fixé à l'azote nous oblige, à moins qu'il n'y ait transposition moléculaire¹, à considérer l'azote comme n'entrant pas de la même façon dans les deux benzylbenzaldoximes isomères, et pour représenter l'oxime β qui doit avoir le groupement benzylé fixé directement sur l'atome d'azote, nous ne pouvons avoir que les deux formules suivantes :

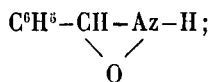


L'oxime α donnant au contraire une benzylhydroxylamine, dans laquelle le reste carboné est fixé à l'atome d'oxygène, possède dès lors un oxhydryle et ne peut être représentée que par la formule suivante :

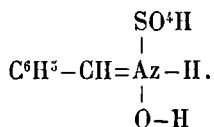


Voyons quelle est celle des deux formules I et II de l'oxime β qui rend le mieux compte des faits.

Examinons d'abord le passage de la benzaldoxime β à l'isomère α , sous l'influence des acides. Le schéma I, en formule plane, rend bien compte des faits. Si nous admettons cette formule pour la benzaldoxime β :



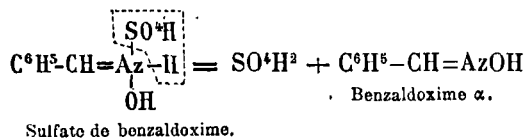
nous voyons qu'elle donne, par fixation d'acide sulfurique le sulfate suivant :



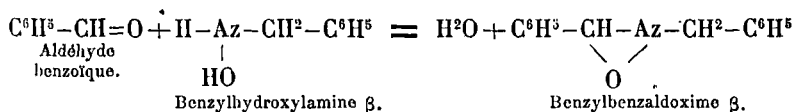
Un atome d'hydrogène de la molécule sulfurique se fixe sur l'atome d'oxygène et le reste sulfurique se combine à l'atome

1. La transposition moléculaire doit être ici écartée, puisque l'on obtient la benzylbenzaldoxime β en faisant réagir sur l'aldéhyde benzoïque la β benzylhydroxylamine.

d'azote en même temps que celui-ci devient quintivalent. Puis, l'acide sulfurique s'éliminant en sens inverse, on obtient la benzaldoxime α :

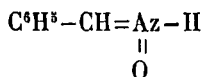


La formule I explique aussi la possibilité de la fixation des résidus sur l'atome d'azote, puisque celui-ci possède un atome d'hydrogène libre; enfin elle est d'accord avec ce fait que l'on obtient la benzylbenzaldoxime β en faisant réagir la benzylhydroxylamine β sur l'aldéhyde benzoïque, comme le montre la formule suivante :

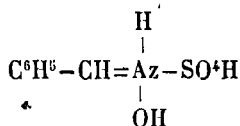


L'atome d'oxygène de l'aldéhyde s'est éliminé avec les deux atomes d'hydrogène qui restent libres à l'hydroxylamine benzylée. En somme, en formule plane, la formule I paraît acceptable pour représenter la benzaldoxime α .

Avec la formule II :

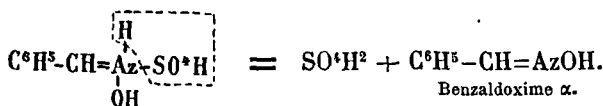


le passage à la benzaldoxime α s'expliquerait aussi facilement. En effet, par fixation d'une molécule d'acide sulfurique, on aurait :



L'acide sulfurique s'éliminant en sens inverse ramènerait l'azote

à l'état trivalent, c'est-à-dire qu'on obtiendrait la benzal-doxime α :

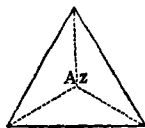


Cette seconde formule conduit donc à cette idée que, dans l'hydroxylamine libre, l'azote peut être quintivalent, ou bien que la quintivalence de cet élément n'apparaît que dans les oximes et les sels. Rien ne s'oppose à ce que, dans l'hydroxylamine, l'azote soit quintivalent; en effet, on obtient l'hydroxylamine au moyen de dérivés quintivalents de l'azote (éthers nitriques, nitrates, dérivés nitrés).

Jusqu'ici ces deux formules rendent compte des faits; voyons ce qu'il adviendrait si l'on examinait la forme de la molécule dans l'espace, la forme stéréochimique de l'azote :

Dans l'azote trivalent, les trois valences doivent être dans un même plan. — En effet, sans cela, comme nous l'avons déjà dit, les amines secondaires qui renferment dans leur molécule deux résidus différents, seraient capables de posséder le pouvoir rotatoire, prévision qui n'est pas vérifiée par les faits.

Les trois valences de l'azote sont équivalentes. — Cette proposition repose sur ce fait qu'on n'a jamais trouvé d'isomères d'une base primaire ayant même chaîne carbonée; or, si nous supposons que l'azote ait trois capacités de combinaison inégales a , b , c , suivant que ce sera la valence a , b ou c qui unira l'azote au reste carboné, la molécule d'amine sera différente et nous aurons des isomères, ce qui est contraire aux faits. Donc, les trois capacités de saturation de l'azote trivalent sont égales et sont dans un même plan. On peut dès lors représenter l'atome d'azote par un triangle équilatéral, le centre de gravité de cet atome étant au point d'intersection des médianes qui représentent elles-mêmes les directions d'attraction de l'azote :



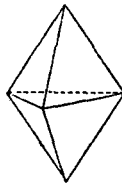
Les centres de gravité des atomes combinés à l'azote quintivalent et reliés deux à deux forment une figure occupant les trois dimensions de l'espace. — En effet, M. Le Bel a trouvé que les sels d'ammoniums quaternaires qui possèdent quatre résidus différents, sont doués du pouvoir rotatoire. Or, un corps actif ne peut avoir les centres de gravité des atomes qui le constituent dans un même plan, car celui-ci serait plan de symétrie et, d'après la théorie du pouvoir rotatoire, le corps ne pourrait dès lors être actif sur la lumière polarisée.

Donc, l'édifice formé autour de l'atome d'azote quintivalent par les atomes qui lui sont unis occupe les trois dimensions de l'espace.

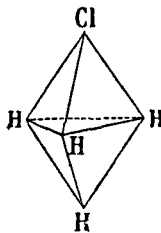
L'édifice formé par les combinaisons de l'azote à l'état quintivalent est susceptible de posséder au moins un plan de symétrie, quand il renferme deux ou plusieurs résidus semblables.

S'il en était autrement, les dérivés monosubstitués du chlorure d'ammonium pourraient posséder le pouvoir rotatoire, hypothèse contraire aux faits.

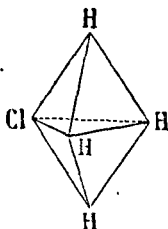
Supposons maintenant le problème résolu, représentons le chlorure d'ammonium par un hexaèdre régulier, le centre de gravité de l'atome d'azote étant au centre de cet hexaèdre :



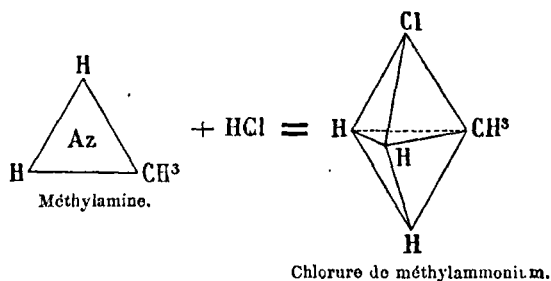
nous aurons, par exemple, pour le chlorure d'ammonium la formule suivante :



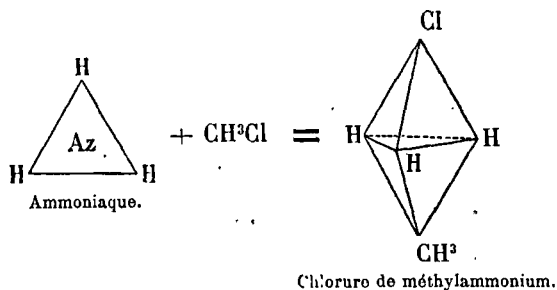
Nous voyons d'abord que le chlorure d'ammonium pourrait, dans cette hypothèse, exister sous une forme stéréochimique qui serait :



En effet, dans le premier cas, le chlore est au sommet d'un angle trièdre, et, dans le second cas, au sommet d'un angle tétraèdre. Or, on ne connaît pas aujourd'hui d'isomères du chlorure d'ammonium, pas plus, du reste, que des chlorures d'ammoniums primaires, secondaires et tertiaires. Ceux-ci devraient exister sous des formes isomères, l'une obtenue en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur la base primaire, secondaire ou tertiaire, et l'autre en combinant les éthers chlorhydriques avec l'ammoniaque, la base primaire ou secondaire. Nous avons établi, en effet, que le centre de gravité de l'azote trivalent et ses directions d'attraction pourraient être représentés par un triangle équilatéral. Si donc nous partons de la méthylamine et de l'acide chlorhydrique, nous aurons pour le chlorure de méthylammonium le schéma suivant :

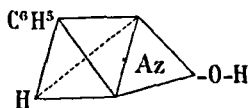


et si nous combinons le chlorure de méthyle à l'ammoniaque, nous aurons le schéma :

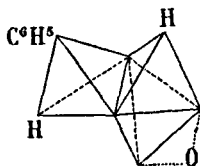


isomérique du premier.

Or, on n'a pas constaté d'isoméries de ce genre et, cependant, la chose eût été facile, les composés formés étant cristallisés. Pour qu'il y ait identité de produits, il faut nécessairement admettre qu'il y a eu transposition moléculaire, ce qui arrive du reste fréquemment avec les composés azotés, comme nous l'avons montré précédemment. Admettons donc provisoirement la forme hexaédrique et voyons si l'édifice que nous avons adopté sera d'accord avec les faits. Reprenons pour cela l'étude des benzaldoximes; l'une, la benzaldoxime α , dans laquelle l'azote est trivalent, sera représentée par le schéma suivant :

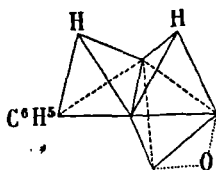


l'autre, la benzaldoxime β , dans laquelle nous admettons l'azote quintivalent, sera représenté par le schéma :

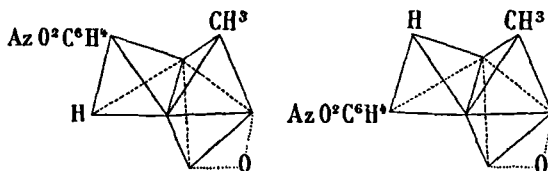


Nous voyons, dès l'abord, que ce corps doit pouvoir exister

sous deux formes stéréo-isomériques; l'une est celle que nous venons d'envisager et l'autre est la suivante :

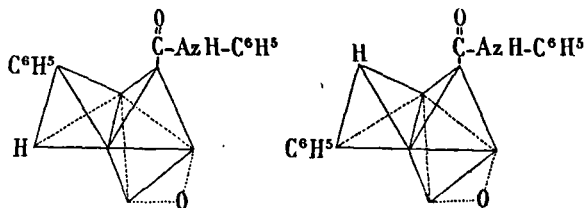


Nous devrions donc pouvoir préparer trois benzaldoximes. On ne connaît pas ces trois benzaldoximes, mais, si l'on part de la métanitrobenzaldoxime β et qu'on en fasse le dérivé méthylé à l'azote, on obtient, suivant que l'on part du dérivé sodique ou argentique, deux isomères, l'un fusible à 69° et l'autre à 117° . Or, ces deux isomères correspondent aux deux benzaldoximes β . Voici comment on peut les représenter :



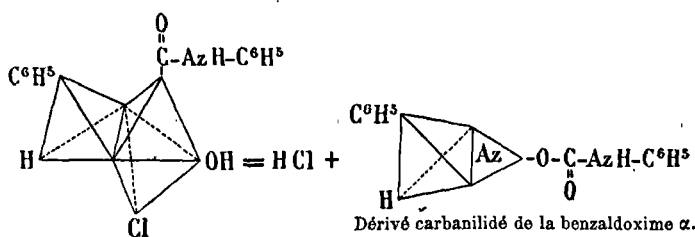
La théorie de MM. Hantzsch et Werner ne permet pas de rendre compte de ces faits.

De même, on connaît deux carbanilidobenzaldoximes β , l'une fusible à $74^\circ-75^\circ$ et l'autre à 94° ; nous les représenterons de la même façon :



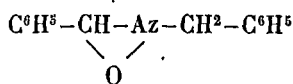
Du reste, ces isomères, aussi bien les dérivés méthylés que carbanilidés, repassent au type de la benzaldoxime α sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Or, comme nous avons admis que dans la benzaldoxime α l'azote était trivalent, et que celui-ci, pour satisfaire le jeu des affinités ne peut posséder qu'une seule position d'équilibre, il s'ensuit encore que l'hypothèse est d'accord avec les faits. Soit, en effet, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'un des deux dérivés carbanilidés de la benzaldoxime β ; il y a dans une première phase fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique qui s'éliminerait ensuite en laissant l'atome d'azote trivalent et en donnant nécessairement, par ce fait, le dérivé de la benzaldoxime α :

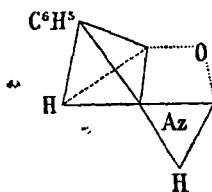


Du reste, cette façon d'envisager les oximes explique avec beaucoup de facilité les migrations de Beckmann et montre pourquoi il se forme deux produits dans la réaction : l'atome d'oxygène étant à égale distance des deux restes carbonés n'a pas plus de tendance à rester attaché à l'un qu'à l'autre (voy. t. I, p. 421).

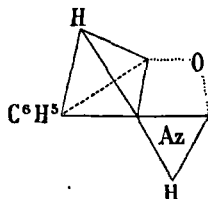
Si l'on n'admet point que l'atome d'azote soit quintivalent, on ne peut plus disposer que du schéma I :



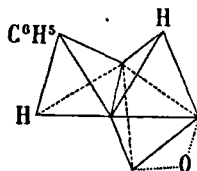
Nous pouvons le traduire en formule stéréochimique et l'examiner :



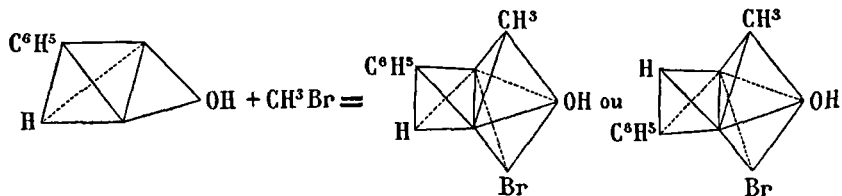
Nous voyons que nous aurions, en adoptant cette formule, deux benzaldoximes β et deux isomères possibles des dérivés substitués à l'azote. La seconde formule de la benzaldoxime β serait :



Mais ces deux isomères ne possèdent pas de plan de symétrie et sont des inverses optiques : ils sont l'image l'un de l'autre dans un miroir, et la synthèse ne donnerait que le racémique correspondant, susceptible d'être dédoublé en corps actifs. Dans la première hypothèse (formule II), les oximes possédaient toujours un plan de symétrie, c'est celui qui passe par les arêtes C^6H^5 , H et O.

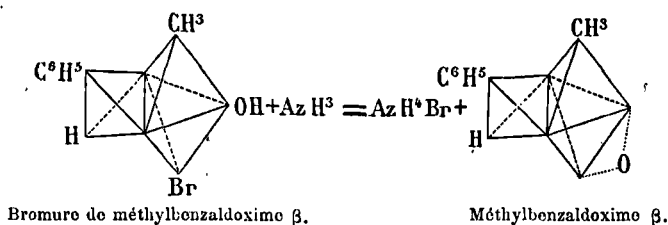


L'existence du pouvoir rotatoire trancherait donc entre les deux formules I et II, et il est possible qu'il existe des dérivés des deux formés dans la série des oximes. En tout cas, on peut démontrer que, dans certains dérivés alcoylés des oximes, l'azote est à l'état quintivalent. En effet, M. Luxmoore a trouvé que la benzaldoxime α se combine en solution dans l'alcool avec le bromure de méthyle, ce que nous pouvons représenter de la façon suivante :



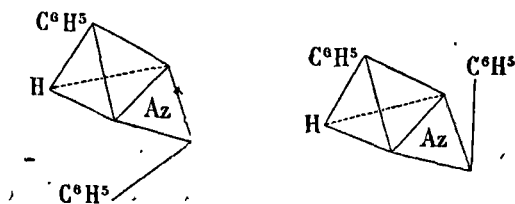
Le bromure de méthyle, saturant les deux valences supplémentaires de l'azote, peut ainsi donner naissance à deux isomères stéréochimiques.

Puis, le bromure formé, traité par le gaz ammoniac sec, complètement à l'abri de l'humidité, donne une méthylbenzaldoxime; or, on ne peut expliquer l'enlèvement de l'acide bromhydrique qu'en admettant que l'hydrogène de l'oxhydryle s'élimine avec le brome, ce qui oblige l'azote à rester quintivalent, et, en prenant arbitrairement l'un des deux isomères, on peut représenter cette réaction par l'équation suivante :



On prévoit, en adoptant ces schémas, un nombre d'isomères qui n'a pas toujours été atteint dans la pratique, mais ce n'est pas là pour la théorie une cause de caducité, tandis qu'au contraire une formule schématique qui ne peut rendre compte de tous les isomères trouvés doit être rejetée.

Avant de passer à l'étude des oximes, nous ferons remarquer : 1° que la théorie de MM. Hantzsch et Werner prévoit des isomères des dérivés de l'azote trivalent; ainsi, les imines phényles devraient pouvoir exister sous deux formes; par exemple, la combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec l'aniline devrait donner naissance à deux isomères que l'on peut représenter par les deux schémas suivants :



Or, on n'a pas, jusqu'ici, trouvé d'isomères de cet ordre dans des recherches faites spécialement dans ce but (Simon).

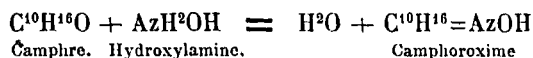
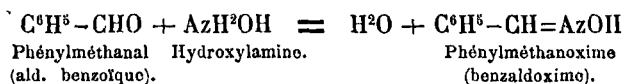
2° De plus, dans la théorie de M. Hantzsch et Werner, un même groupement devient pour un autre groupement tantôt attractif, tantôt répulsif, sans que rien ne change dans le reste de la molécule; ainsi, dans les isomères *syn*, il y aurait attraction, et répulsion, au contraire, dans les isomères *anti*. On ne conçoit pas bien ce fait : une molécule ayant une attraction pour une autre partie de la même molécule peut bien voir cette attraction diminuer ou augmenter par l'introduction de certains groupements, mais ici, une partie de la molécule devient *sans modifications chimiques*, tantôt attractive, tantôt répulsive.

3° Elle ne permet pas de rendre compte de la formation de deux isomères par l'introduction d'un résidu dans la benzaldoxime β , comme cela a été constaté avec les dérivés méthylés et carbanilidés.

OXIMES

Les oximes des chaînes latérales des composés de la série cyclique se préparent et se comportent au point de vue des réactifs comme les oximes de la série acyclique.

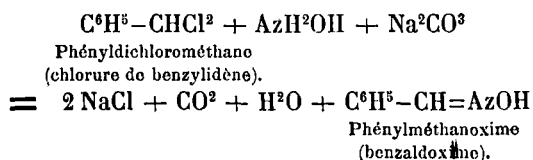
Préparations. — 1° *Au moyen de l'hydroxylamine.* — L'hydroxylamine réagit sur les fonctions aldéhyde et cétone, aussi bien des chaînes latérales que des chaînes cycliques, pour donner des oximes :



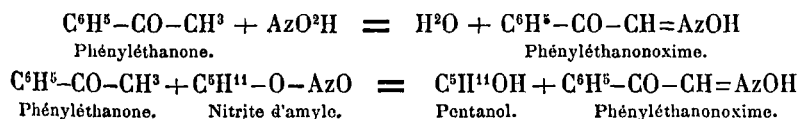
Le réactif qui réussit le mieux est le chlorure de zinc hydroxylamine (Crismer) ou, plus simplement encore, le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'un excès d'oxyde de

zinc. On opère en solution alcoolique; on dissout la cétone ou l'aldéhyde dans l'alcool, on ajoute le chlorhydrate d'hydroxylamine et un excès d'oxyde de zinc, de façon à former de l'oxychlorure de zinc. On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant un temps variable (deux à quatre heures); la réaction terminée, on filtre le liquide bouillant et l'on sépare l'oxime si elle se dépose par refroidissement à l'état cristallisé; sinon, on ajoute de la soude au liquide de façon à rendre la liqueur faiblement alcaline, on neutralise par l'acide carbonique et on filtre à chaud; on chasse l'alcool au bain-marie et l'oxime est purifiée soit par cristallisation, soit par distillation dans le vide.

2° *Au moyen des dérivés bihalogénés.* — Les dérivés possédant deux atomes d'halogène au même atome de carbone réagissent sur l'hydroxylamine, en présence d'un carbonate ou d'un acétate alcalin, pour donner des oximes :



3° *Au moyen de l'acide nitreux ou des éthers nitreux.* — L'acide nitreux ou les éthers nitreux, en présence de l'acide chlorhydrique, réagissent sur les cétones ou sur les aldéhydes pour donner des oximes à fonction aldéhydique ou à fonction cétonique :

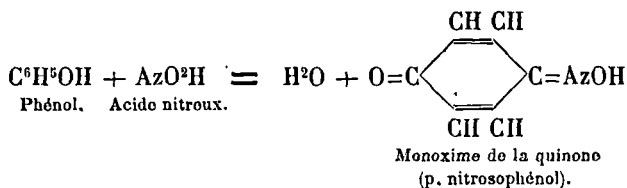


Quand on opère avec les éthers nitreux, on peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'éthylate de sodium.

4° *Par l'action de l'acide nitreux sur les phénols.* — L'acide nitreux, en réagissant sur les phénols, donne naissance à des

oximes à fonction cétonique dans le noyau. On les désigne parfois sous le nom de nitrosophénols.

Ainsi, le phénol ordinaire donne la monoxime de la quinone :



5° Au moyen des corps possédant deux fonctions aldéhyde, une fonction aldéhyde et une fonction cétone, deux fonctions cétone ou une fonction quinone. — Tous ces corps réagissent sur l'hydroxylamine en proportion ménagée, pour donner naissance à une oxime à fonction mixte, et, si l'hydroxylamine est employée en excès, à une dioxime.

Propriétés. — Les propriétés des oximes possédant un noyau dans leur molécule, sont les mêmes que celles des oximes acycliques.

MONOXIMES

BENZALDOXIMES. — La benzaldoxime existe comme nous l'avons vu sous deux formes stéréo-isomériques désignées par les lettres α et β .



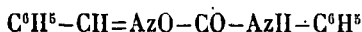
Syn. : Phénylméthanoxime α , phèneméthylloxime α .

On la prépare en faisant réagir, en solution alcoolique, l'hydroxylamine sur l'aldéhyde benzoïque. Elle fond à 35°. Elle donne naissance, sous l'influence de l'amalgame de sodium, à la benzylamine.

Distillée avec de l'anhydride phosphorique, elle fournit du benzonitrile.

Traitée, en solution étherée, par l'acide chlorhydrique gazeux, elle donne un chlorhydrate peu soluble dans l'eau.

Traitée par l'isocyanate de phényle, elle donne une *carbanilidobenzaldoxime* :



fusible à 135°-136°.

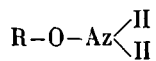
Le dérivé sodé de la benzaldoxime α , traité, en présence de l'alcool, par l'iodure de méthyle, d'éthyle ou par le chlorure de benzyle donne les dérivés alcoylés correspondants.

Le *dérivé méthylé* est huileux et bout à 190°-192°.

Le *dérivé éthylé* est liquide et bout à 208°-209°.

Le *dérivé benzylé* est huileux et incristallisable.

Tous ces dérivés, traités par l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse concentrée, régénèrent d'une part l'aldéhyde benzoïque. et, d'autre part, une hydroxylamine α :



BENZALDOXIME β .

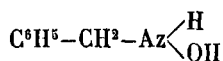
Syn. : Isobenzaldoxime, phénylisocarboxime, β phénylcarboxime, phénylméthanoxime β , phéneméthylloxime β .

On obtient cette oxime en traitant, bien à froid, la benzaldoxime α par l'acide sulfurique renfermant 10 parties d'acide et une partie d'eau. On épuise rapidement au moyen de l'éther la solution sulfurique versée sur de la glace et on agite les solutions étherées avec du carbonate de sodium; mais il vaut mieux décomposer le chlorhydrate de benzaldoxime α par le carbonate de sodium.

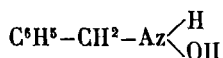
La benzaldoxime β fond à 128°-130°, mais se transforme lentement à cette température en benzaldoxime α . L'acide sulfurique dilué produit immédiatement la même transformation à froid.

La benzaldoxime β est soluble dans l'eau. Ses éthers méthylique et éthylique, préparés au moyen du dérivé sodé, présentent peu de différences avec les dérivés correspondants de la benzal-

doxime α ; mais son éther benzylique fond à 81°-82°. On obtient ce même dérivé en faisant réagir la benzylhydroxylamine β :



sur l'aldéhyde benzoïque; de même, la benzylbenzaldoxime β se scinde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique aqueux, en aldéhyde benzoïque et benzylhydroxylamine β :



Le dérivé *carbanilidé* de l'isobenzaldoxime, obtenu en faisant réagir, en solution étherée, l'isobenzaldoxime sur le cyanate de phényle, fond à 74°-75°. Chauffé à l'ébullition avec le benzène, il se transforme en un isomère fusible à 94° et celui-ci, sous l'influence d'une trace d'acide chlorhydrique, donne le dérivé *carbanilidé* de la benzaldoxime α .

Nous voyons apparaître ici les trois dérivés prévus par la stéréochimie.

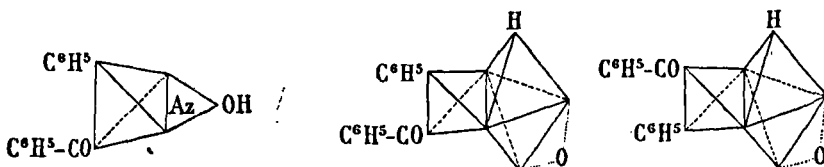
OXIMES A FONCTIONS MULTIPLES

Nous ne décrirons dans ce chapitre que les monoximes et les dioximes du benzile.

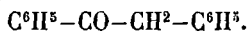
BENZILEMONOXIMES $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{AzO}^2$

Syn. : Monoxime du benzile, diphenyléthanoxime.

On connaît deux monoximes du benzile; elles sont obtenues toutes deux par l'action de l'hydroxylamine sur le benzile. On les désigne par les lettres α et γ . La stéréochimie en prévoit trois: l'une où l'azote est trivalent, et les deux autres où il est quintivalent. En voici les schémas :



BENZILEMONOXIME α . — On l'obtient, comme nous l'avons dit, en faisant réagir, en proportions ménagées, l'hydroxylamine sur le benzile ou encore, par l'action de l'acide azoteux ou de l'azotite d'amyle sur la désoxybenzoïne :



Elle fond à 137°-138°; chauffée avec de l'alcool absolu, à 100°, en tubes scellés, elle se convertit en son isomère γ ; traitée par l'hydroxylamine, elle donne la benzildioxime α . Le dérivé benzylé fond à 94°.

BENZILEMONOXIME γ . — On l'obtient en faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur le benzile, en précipitant et redissolvant le précipité dans la soude et, enfin, en mettant l'oxime en liberté par un acide.

Cristallisée dans le benzène, elle se dépose sous forme d'aiguilles qui retiennent une demi-molécule du dissolvant et fondent à 70°; mais, exposée à l'air, cette combinaison perd son benzène et fond alors à 113°-114°.

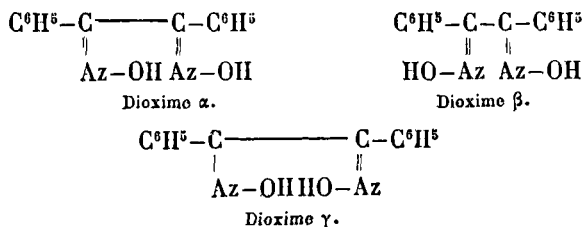
Si l'on fait cristalliser ce corps dans l'alcool, il donne, en même temps que des cristaux fusibles à 113°, des aiguilles qui fondent mal de 90° à 95° et qui se transforment en dérivé γ quand on les fait cristalliser dans le benzène. †

C'est probablement là le troisième isomère prévu par la théorie.

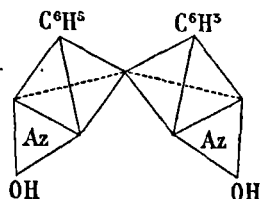
Son dérivé benzylé fond à 114°.

BENZILEDIOXIMES. — On connaît trois modifications isomériques de la dioxime du benzile, que l'on désigne par les lettres α , β , γ :

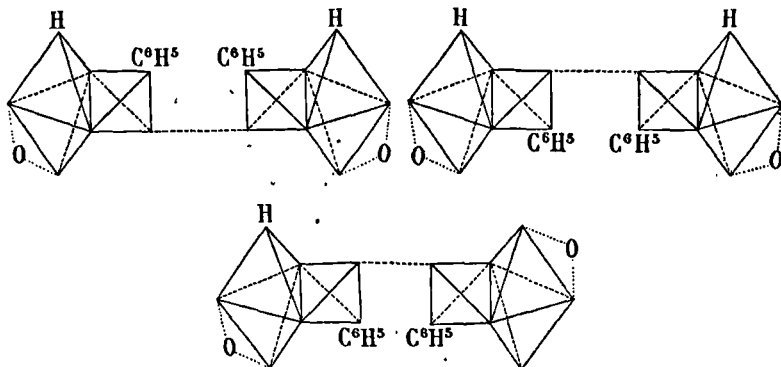
MM. Hantzsch et Werner représentent ces trois dioximes par les formules suivantes :



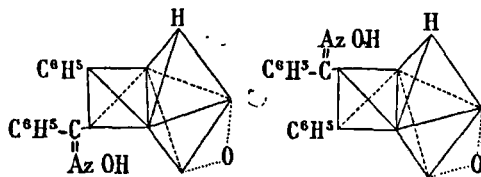
En admettant que l'azote entre comme trivalent dans chacune des deux fonctions oxime, on ne pourrait obtenir qu'un seul isomère qui serait :



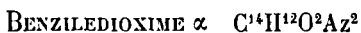
Mais, si l'on admet que l'azote puisse entrer à l'état quintivalent, on prévoit alors trois isomères de cet ordre :



Si l'on suppose qu'il puisse entrer, en même temps, dans la molécule, un azote trivalent et un azote quintivalent, on obtient encore deux isomères :



ce qui porte à six le nombre total des isomères possibles.

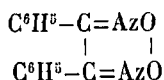


On l'obtient en faisant réagir, en solution alcoolique et légèrement chlorhydrique, le benzile sur un excès de chlorhydrate

d'hydroxylamine. La réaction se fait à la température du bain-marie. L'oxime se dépose à chaud, l'alcool mère renferme l'isomère β et de la monoxime.

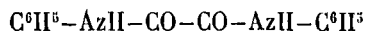
Poudre cristalline formée de lamelles rhombiques fusibles à 237°, très peu soluble dans l'acide acétique, l'éther et l'alcool.

Chauffée à 170° avec de l'alcool, ou avec de l'eau à 200°, la benziledioxime α se transforme en isomère β . Abandonnée avec du chlorure d'acétyle, à froid, elle donne l'éther diacétique de la modification β . Le ferricyanure l'oxyde et donne naissance au peroxyde d'azobenzile :



BENZILEDIOXIME β $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^2\text{Az}^2$

Obtenue par l'isomérisation de la γ - ou de l' α dioxime, qui, chauffée à 100°, se transforme intégralement en composé γ , la benziledioxime β cristallise au sein de l'alcool avec une molécule de dissolvant. Elle fond à l'état de pureté à 207° en se décomposant. Elle est très soluble dans l'acide acétique, l'éther et l'alcool. C'est le plus stable des trois isomères. On n'a pas jusqu'ici réalisé la transformation du dérivé β en dérivés α ou γ . Oxydée par le ferricyanure, elle donne le même dérivé que l'isomère α . Traitée par un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore, elle se transpose moléculairement en donnant de l'oxanilide :



BENZILEDIOXIME γ $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$

La benziledioxime γ se prépare en dissolvant dans le moins d'eau possible la benzilemonoxime γ , en l'additionnant de deux parties de chlorhydrate d'hydroxylamine et de quatre parties de soude caustique et en abandonnant à froid le mélange pendant quelques jours.

On obtient ainsi le dérivé sodé de l'oxime que l'on décompose par l'acide chlorhydrique en évitant avec soin toute élévation de température; il se forme en même temps les dérivés α et β . On reprend par dix fois le poids d'alcool froid qui laisse le composé α insoluble et abandonne par évaporation le produit γ qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation.

La benziledioxime γ forme de fines aiguilles qui fondent d'abord à la température du bain-marie puis se solidifient successivement pour fondre d'abord à 164°-166°, puis à 207°, où elles se décomposent.

Elle est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne.

Oxydée par le ferricyanure, elle fournit le même produit que les isomères α et β : le peroxyde d'azobenzile.

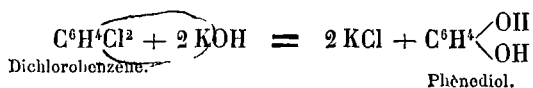
FONCTIONS MULTIPLES DÉRIVÉES DU NOYAU

COMPOSÉS RENFERMANT PLUSIEURS FONCTIONS PHÉNOLIQUES

On peut, théoriquement, remplacer successivement tous les atomes d'hydrogène du noyau par des oxhydryles et obtenir ainsi des corps renfermant autant de fonctions phénoliques que ce noyau possède d'atomes d'hydrogène. On connaît de tels corps dans la série benzénique : c'est ainsi que l'on a préparé l'hexaphénol correspondant au benzène.

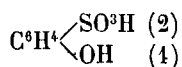
Règle générale, on peut préparer ces polyphénols par les mêmes procédés que les monophénols.

Ainsi, en chauffant l'o. chlorophénol, à 300°, avec de la soude, on prépare la pyrocatechine. On voit qu'ici la présence d'une fonction phénolique a amené la mobilité de l'atome de chlore. Le dichlorobenzène conduit au même résultat :



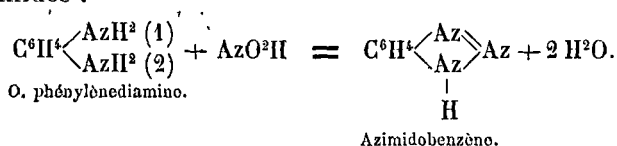
Il en est de même des dérivés bromés, iodés, sulfonés.

Néanmoins, les dérivés sulfonés sont réputés se prêter à des migrations faciles et ne pas toujours donner directement naissance au composé phénolique correspondant. Il y aurait tendance à la formation du dérivé méta. Du reste, il n'y a là rien d'étonnant; on sait, en effet, que l'acide o. phénolsulfonique :



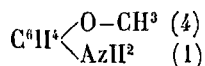
chauffé à l'ébullition avec de l'eau, se transforme en dérivé para. Les monophénols sulfonés en para ne donnent pas facilement le dérivé diphenolique; ainsi, l'acide paraphénolsulfonique ne réagit pas encore à 320° sur les alcalis. C'est cependant la méthode la plus suivie et à peu près la seule employée dans les séries naphthalénique et anthracénique où la réaction se fait avec bien plus de facilité.

2° *Au moyen des amines.* — La diazotation des orthodiamines ne conduit pas aux orthodiphénols, mais bien à des dérivés azimidés :

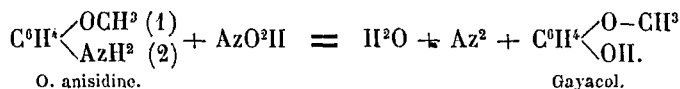


Les dérivés méta et les dérivés para sont susceptibles de donner les diphenols correspondants.

Les o. aminophénols, diazotés, ne conduisent pas non plus aux diphenols. Ainsi, l'o. aminophénol ne donne pas la pyrocatechine; mais si l'on éthérifie la fonction phénolique, la transformation en phénol du groupement amine, quoique difficile, peut être effectuée, en opérant en liqueur très sulfurique. Ainsi, l'o. anisidine :



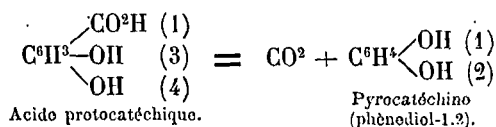
donne le gayacol :



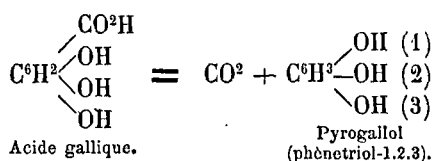
Les recherches ont, du reste, été peu suivies dans cette voie.

3° *Au moyen des acides à fonction phénolique.* — On prépare encore les polyphénols en distillant les acides ou les sels de baryum des acides renfermant plusieurs fonctions phénoliques.

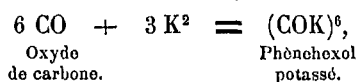
Ainsi, l'acide protocatéchique donne la pyrocatechine :



L'acide gallique donne le pyrogallol :



4° *Par synthèse directe.* — Il faut considérer comme une formation très remarquable celle de l'hexaphénol correspondant au benzène $\text{C}^6(\text{OH})^6$ par l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium; on obtient ainsi le sel de potassium de l'hexaoxybenzène :



dont on peut mettre le phénol en liberté au moyen d'acide chlorhydrique étendu.

État naturel. — Un certain nombre de polyphénols existent à l'état de combinaison dans le règne végétal et le règne animal.

On trouve la pyrocatechine, à l'état d'éther sulfurique, dans l'urine de l'homme et dans celle du cheval; on la trouve également en automne dans la vigne vierge. La phloroglucine existe en petite proportion, à l'état de liberté, dans un grand nombre de plantes et à l'état de combinaison complexe (phloridzine) dans les écorces de pommier, de cerisier et de prunier.

De même, les tanins sont des dérivés normaux de composés phénoliques à fonction acide.

Propriétés physiques. — Les polyphénols sont solides; leur solubilité dans l'eau est plus considérable que celle des phénols univalents; ils sont solubles dans l'alcool et l'éther.

Propriétés chimiques. — Leur caractère acide est plus accusé que celui des monophénols correspondants, cependant ils ne décomposent pas les carbonates. Ils sont plus altérables à l'air et à la lumière que les monophénols, surtout ceux qui ont leurs fonctions phénoliques en ortho ou en para. Ils possèdent presque tous des propriétés réductrices en liqueur alcaline, quand les deux fonctions phénoliques sont dans un même

noyau benzénique. Ainsi, ils réduisent, soit à froid, soit à chaud, la liqueur de Fehling ou le nitrate d'argent ammoniacal. Par leurs fonctions phénoliques, ils sont susceptibles de former des éthers oxydes, ou des éthers sels.

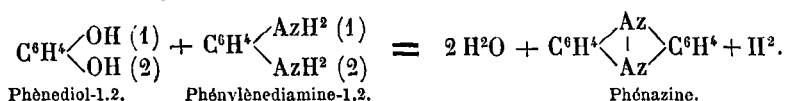
Ils donnent, pour la plupart, des colorations allant du bleu noir au vert en présence du perchlorure de fer en solution aqueuse étendue.

PHÉNOLS BIVALENTS DÉRIVÉS DU BENZÈNE ET DE SES HOMOLOGUES

Préparés par les méthodes générales que nous avons indiquées, les o. diphénols sont caractérisés :

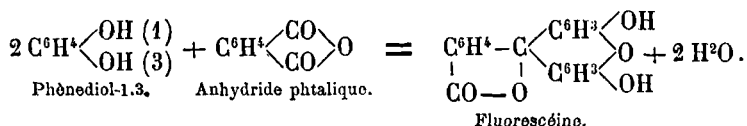
1° Par la coloration verte qu'ils donnent avec le perchlorure de fer en solution aqueuse étendue. Cette coloration vire au violet par addition d'ammoniaque ou de carbonate de sodium.

2° Par la formation de *quinoxalines* (azines) lorsqu'on les chauffe avec les orthodiamines; ainsi, la pyrocatéchine, chauffée avec la phénylènediamine à 200°, donne la phénazine :



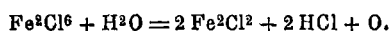
Il se forme d'abord dans la réaction un hydrure qui perd ensuite de l'hydrogène pour donner l'azine.

Les métadiphénols se colorent en violet par le perchlorure de fer. Ils sont plus stables et, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique, ils se condensent avec l'anhydride phtalique pour donner des *fluorescéines* :

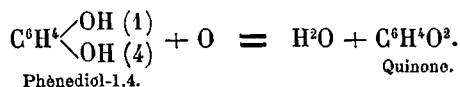


Enfin, les paradiphénols ne se colorent pas sous l'influence du perchlorure de fer¹, mais sont oxydés et donnent naissance

1. Le perchlorure de fer est un agent d'oxydation employé fréquemment en chimie organique; en présence de l'eau, il cède de l'oxygène et passe à l'état de chlorure ferreux :



à des quinones possédant une odeur très forte (voy. Quinones) :



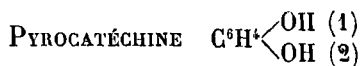
On peut caractériser ces trois classes de phénols par la quantité de chaleur qu'ils dégagent successivement au contact de une, deux ou trois molécules de soude (Berthelot).

Ainsi :

La pyrocatéchine (phènediol-1.2) donne :	{	1° avec une molécule	6°,26	} 8°,27
		2° avec une deuxième molécule.	1°,40	
		3° avec une troisième molécule.	0°,60	
La résorcine (phènediol-1.3) donne :	{	1° avec une molécule	8°,22	} 15°,70
		2° avec une deuxième molécule.	7°,36	
		3° avec une troisième molécule.	0°,70 5	
L'hydroquinone (phènediol-1.4) donne :	{	1° avec une molécule	8°,00	} 15°,50
		2° avec une deuxième molécule.	6°,36	
		3° avec une troisième molécule.	1°,20	

De tous ces composés, les moins acides sont, d'après cela, les dérivés ortho, puis viennent les dérivés para, enfin les dérivés méta.

Les trois diphénols dérivés du benzène sont désignés sous les noms de *pyrocatéchine* pour l'orthodioxybenzène, de *résorcine* pour le métadioxybenzène et d'*hydroquinone* pour le paradioxybenzène.



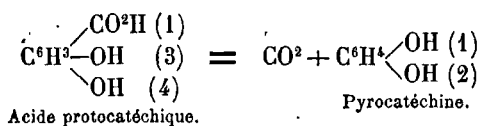
Syn. : Orthodioxybenzène, phènediol-1.2.

La pyrocatéchine, dont le nom rappelle l'origine, se produit dans la distillation sèche des *catéchines*¹, en particulier celles venant du *mimosa catechu*.

Sa formation est due vraisemblablement à la destruction par la chaleur d'un dérivé de l'acide protocatéchique ou de cet acide lui-même. Il perd aisément, en effet, de l'acide carbonique

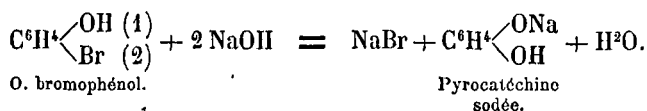
1. On donne le nom de catéchines à l'extrait aqueux des divers cachous.

pour donner de la pyrocatechine. La réaction est encore plus facile avec le sel de baryum :

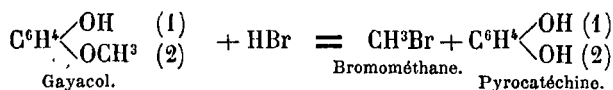


Le phénol, fondu à l'air en présence de soude caustique, fournit de petites quantités de pyrocatechine.

On la prépare industriellement en traitant l'orthobromophénol ou l'ortho-chlorophénol par la soude, soit à l'état de fusion, soit en autoclave à une température voisine de 300° :

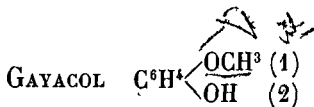


On l'obtient très facilement en déméthylant le gayacol soit par un courant gazeux d'acide iodhydrique ou bromhydrique à une température voisine de 100°, soit par l'acide chlorhydrique aqueux en autoclave, à la température de 140° à 150° (Béhal et Choay) :



La pyrocatechine fond à 104° et bout sans altération à 240°. Elle possède une saveur légèrement sucrée qui devient ensuite astringente. Elle est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther qui l'enlève à la solution aqueuse. Elle est presque insoluble dans le benzène à froid.

Elle réduit à froid la liqueur de Fehling et sert de révélateur en photographie.



Syn. : Éther monométhylque de la pyrocatechine, méthoxyphénol.

L'éther méthylique de la pyrocatechine est désigné sous le nom de gayacol, qui rappelle son origine. Il a été, en effet, isolé

pour la première fois à l'état impur des produits de la distillation de la résine de gayac.

Le gayacol existe dans la portion phénolique extraite des goudrons provenant de la distillation du bois de chêne, de hêtre, de pin, etc. Cet ensemble de phénols et d'éthers monométhyliques de diphénols est désigné sous le nom de *créosote*.

On prépare celle-ci en distillant d'abord les goudrons qui proviennent de la fabrication de l'acide acétique et le produit distillé porte le nom d'*huile lourde*. Cette huile lourde est agitée avec une solution aqueuse d'un carbonate alcalin pour la priver des acides libres qu'elle retient (acides acétique, propionique, butyrique); puis la portion huileuse décantée est agitée avec une solution de soude étendue. Tout ce qui est phénol passe dans la liqueur aqueuse. Après avoir agité celle-ci avec du benzène pour enlever quelques produits neutres on la traite par de l'acide chlorhydrique; les phénols se séparent, on les décante. On épuise la liqueur aqueuse par le benzène qui enlève les phénols dissous dans l'eau. On distille la solution benzénique et le résidu est réuni à l'ensemble de la créosote.

Le liquide ainsi obtenu bout depuis 180° jusqu'à 380° et au delà; néanmoins la majeure partie distille de 190° à 220°.

Les *créosotes officinales* sont, règle générale, formées par les produits passant de 200° à 220°.

La créosote ainsi obtenue est un mélange très complexe, formé de monophénols et d'éthers monométhyliques des diphénols.

Parmi les phénols univalents on trouve le phénol ordinaire C^6H^5-OH ;

Les trois crétylsols $CH^3-C^6H^4-OH$ (1.2) (1.3) (1.4);

L'orthoéthylphénol $C^2H^5-C^6H^4-OH$. 1.2;

Les métaxylénols 1.3.4. et 1.3.5.

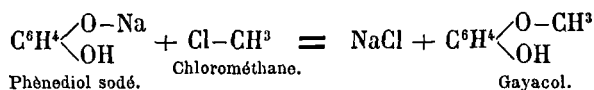
Parmi les éthers monométhyliques de diphénols, il faut mentionner le *gayacol*, un méthylgayacol désigné sous le nom de *créosol* et un *éthylgayacol* désigné sous le nom d'*homocréosol*. Il existe en outre de petites quantités de matières accessoires (thiophénols, etc.). La créosote de hêtre passant de 200° à 220° renferme en moyenne 20 p. 100 de gayacol, mais on peut faci-

lement obtenir des produits plus riches en fractionnant la créosote et en recueillant ce qui passe de 200° à 207°.

On extrait le gayacol de cette créosote en le combinant avec une base terreuse ou alcalino-terreuse (chaux, strontiane, baryte, magnésie); ces corps donnent, en solution aqueuse, des combinaisons très peu solubles, tandis que les monophénols donnent des sels solubles dans l'eau. On obtient une masse que l'on exprime et qu'on lave au moyen d'un peu d'alcool; elle renferme, à côté d'une très petite quantité de monophénols, du gayacol, du créosol et de l'homocréosol combinés à la base employée. On traite la combinaison par l'acide chlorhydrique, les éthers monométhyliques des diphenols sont mis en liberté; on les fractionne par distillation. Le produit, passant de 204° à 206° refroidi et amorcé, cristallise lentement (Béhal et Choay).

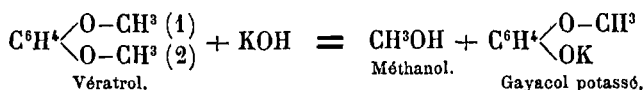
On essore les cristaux.

On prépare encore synthétiquement le gayacol en méthylant la pyrocatechine par le chlorure de méthyle en présence de soude :

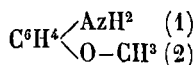


On obtient toujours, en même temps que le gayacol, l'éther diméthylique de la pyrocatechine (vératrol), et il reste de la pyrocatechine à l'état libre.

On peut encore obtenir le gayacol en chauffant une solution alcoolique de vératrol en présence de potasse à 180°; on obtient du gayacol potassé dont on peut mettre le gayacol en liberté au moyen d'un acide :



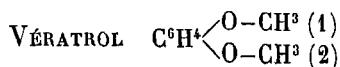
On prépare encore synthétiquement le gayacol en diazotant l'orthoanisidine :



Le gayacol bout à 205° et cristallise à 28°5 en rhomboèdres; en tubes capillaires, il fond à 32°. Il est soluble dans environ

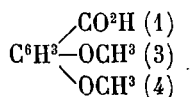
soixante fois son poids d'eau à la température ordinaire. Miscible à l'alcool absolu et à la glycérine anhydre en toutes proportions, il n'est soluble que dans cinq à six fois son poids de glycérine officinale. Il se mélange en toutes proportions avec les huiles. Additionné en solution aqueuse d'une très petite quantité de perchlorure de fer, il donne du bleu pur; une addition ultérieure de sel ferrique donne une coloration verte qui passe rapidement à l'acajou.

Le gayacol est utilisé en thérapeutique comme anesthésique local et employé à l'intérieur contre la tuberculose et comme antithermique.

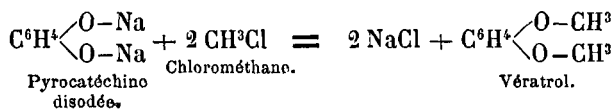


Syn. : Éther diméthylque de la pyrocatéchine, diméthoxyphène.

Le vétratol s'obtient dans la distillation de l'acide vératrique :

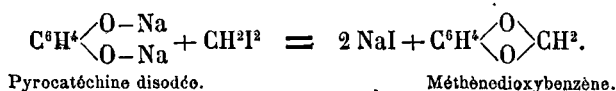


qui perd de l'acide carbonique. C'est de là que lui vient son nom. On le prépare en méthylant, au moyen de la soude et du chlorure de méthyle, soit la pyrocatéchine, soit le gayacol :

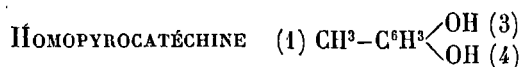


Il bout à 205° et fond à 15°. Il possède une odeur agréable de pivoine et ne donne pas de réaction avec le perchlorure de fer. Il est préconisé contre la tuberculose.

Il faut ranger à côté du vétratol l'éther méthylénique de la pyrocatéchine que l'on obtient en faisant réagir l'iodure de méthylène sur la pyrocatéchine disodée :



Ce corps est liquide et bout à 172-173°; sa densité à 0° est de 1,202 (Moureu).



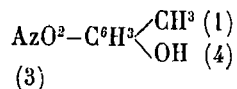
Syn. : Méthylpyrocatechine.

On l'obtient :

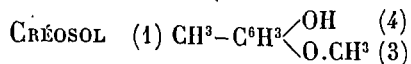
1° Par déméthylation du créosol au moyen de l'acide iodhydrique, bromhydrique ou chlorhydrique;

2° Par distillation sèche de l'acide homoprotocatechique;

3° En remplaçant par un oxhydryle le groupe AzO^2 dans la métanitroparacréosol :



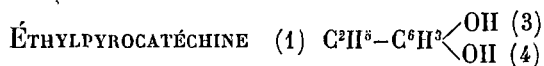
L'homopyrocatechine est un corps solide, fusible à 51° et bouillant à 251°-252° sous 755 millimètres (Béhal et Desvignes).



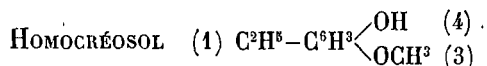
Syn. : Méthylgayacol.

Le créosol entre dans la composition de la créosote (voy. ce mot); on l'obtient par saponification du carbonate qui fond à 143°.

Le créosol bout à 221°-222° sous 765 millimètres. Il possède une odeur rappelant celle de la vanille; il a pour densité 1,112. Sels alcalino-terreux et terreux sont peu solubles dans l'eau.

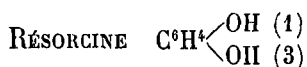


On l'obtient en déméthylant l'homocréosol par l'acide bromhydrique. Ce corps distille sans décomposition à 262°-263°; il est soluble dans l'eau en toutes proportions; il donne, par le perchlorure de fer en solution étendue, une coloration verdâtre qui vire au violet par addition d'ammoniaque ou de carbonate alcalin (Béhal et Choay).



Syn. : Éthylgayacol.

L'homocréosol existe également dans la créosote et s'obtient par saponification du carbonate. Ce carbonate fond à 108°5; il est très peu soluble dans l'éther, ce qui permet de l'obtenir facilement à l'état de pureté. L'homocréosol bout à 229°-230° et possède une odeur de girofle; sa densité à 0° est de 1,0959. Son éther méthylique fournit par oxydation de la méthylvanilline et de l'acide vératrique (Béhal).



Syn. : Métadioxybenzène, phénediol-1.3.

La résorcine peut être obtenue par les méthodes générales indiquées plus haut. Il existe cependant plusieurs procédés spéciaux que voici :

1° Les trois acides bromobenzènesulfoniques, fondus avec de la potasse, fournissent tous trois de la résorcine.

2° La diazotation de la métaphénylènedianiline.

3° La distillation avec la chaux des acides α - , β - et γ -résorcyliques en fournit également.

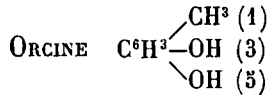
4° On obtient encore la résorcine en fondant le galbanum ou l'asa fœtida avec de la potasse.

Dans l'industrie, on prépare la résorcine en faisant agir la soude fondante sur le benzènedisulfonate de sodium. Le produit de l'opération est repris par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et agité avec de l'alcool amylique qui enlève la résorcine. On entraîne l'alcool amylique par un courant de vapeur d'eau. On purifie la résorcine par distillation dans le vide. La résorcine fond à 118° et bout à 276°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme; sa saveur est à la fois amère et sucrée.

C'est le plus stable des trois diphénols dérivés du benzène; aussi se forme-t-il quand on chauffe avec de la potasse non

seulement le métadisulfonate de potassium, mais même l'ortho et le paradisulfonate.

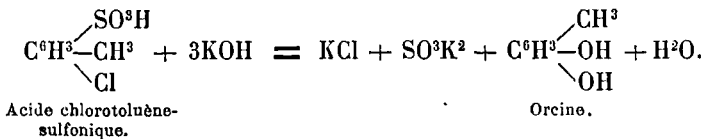
La résorcine est employée comme antiseptique et pour la fabrication des fluorescéines et des éosines.



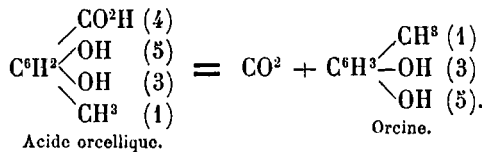
Syn. : Dioxytoluène, méthylphènediol.

Elle existe en partie à l'état libre et en partie à l'état de combinaison dans certains lichens du genre *roccella* ou *lecanora*. On l'obtient :

1° Par fusion avec la potasse de l'acide o.chlorotoluène-m. sulfonique :

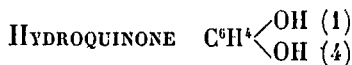


2° Par distillation sèche de l'acide orcellique en présence de chaux :



Elle cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 58° et renfermant une molécule d'eau. Desséchée, elle fond à 106°. Elle bout à 289° en se décomposant légèrement.

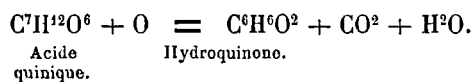
L'orcine se combine aux alcalis; elle absorbe le gaz ammoniac en formant une combinaison qui s'altère à l'air humide, en donnant une matière colorante rouge, l'*orcéine*.



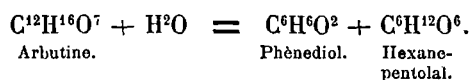
Syn. : Phènediol-1.4.

Son nom lui vient de ce qu'elle a été obtenue d'abord dans la distillation sèche de l'acide quinique $\text{C}^6\text{H}^7(\text{OH})^4\text{-CO}^2\text{H}$ ou

encore, en chauffant la solution aqueuse de cet acide avec de l'oxyde de plomb :



On l'obtient dans le dédoublement de l'*arbutine* sous l'influence de l'*émulsine* ou de l'acide sulfurique étendu. Il se forme en même temps une molécule de glucose :

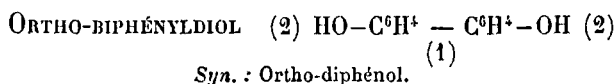


On l'obtient synthétiquement en chauffant à 180° le para-iodophénol avec la chaux hydratée, ou encore, au moyen du sulfate de paradiazoanisol.

On la prépare au moyen de la quinone $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$. Celle-ci s'obtient en ajoutant, peu à peu, à une solution sulfurique d'aniline du bichromate de potassium dissous dans l'eau. On sépare la quinone formée et on l'hydrogène. L'hydroquinone est dimorphe et cristallise en feuilles monocliniques ou en prismes hexagonaux. Elle fond à 169°. Elle est soluble dans l'eau surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther. †

PHÉNOLS BIVALENTS AYANT POUR SUPPORT PLUSIEURS NOYAUX BENZÉNIQUES

Il faut ranger dans ces composés les diphénols venant du biphényle, du diphénylméthane, et quelques autres comme le dithymol.



On l'obtient en oxydant à 400° le fluorène par la potasse. Il fond à 98°.

Le parabiphényldiol (4) $\text{HO}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{C}^6\text{H}^4-\text{OH}$ (4) obtenu au moyen de la benzidine, par diazotation et ébullition en solution

aqueuse sulfurique fond à 272°. Comme beaucoup de phénols en position para, il ne se colore pas par le perchlorure de fer.

Le *dithymol*, que l'on obtient par *oxydation du thymol* par les persels de fer, fond à 165°5. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans les alcalis en se colorant en jaune orange. Il ne se colore pas par le perchlorure de fer (voy. Thymol).

PHÉNOLS BIVALENTS DÉRIVÉS DU NAPHTALÈNE

Des dix diphénols correspondant au naphthalène que prévoit la théorie neuf sont connus. Ils sont obtenus en fondant avec les alcalis soit les dérivés disulfonés de constitution connue, soit les monophénols sulfonés.

L'*α-dioxy-naphthalène* fond à 186°. Il ne se sublime pas complètement sans décomposition. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *β-dioxy-naphthalène* se colore à 200° sans fondre.

L'*α-hydronaphthoquinone* fond à 176°; elle est soluble dans l'eau chaude.

PHÉNOLS BIVALENTS DÉRIVÉS DE L'ANTHRACÈNE

Peu de diphénols dérivés de l'anthracène sont connus actuellement. Ils ont été obtenus par fusion avec la soude des dérivés disulfonés correspondants. Leurs solutions sont fluorescentes, au moins pour les trois dérivés connus jusqu'ici.

L'*α-dioxyanthracène* C¹⁴H⁸(OH)² (*chryszol*) se décompose à 200° sans fondre.

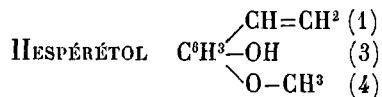
Il se colore en bleu par le perchlorure de fer en solution aqueuse.

Le *β-dioxyanthracène* (*rufol*) se décompose avant de fondre; il est fluorescent en solution alcoolique.

Le *flavol* fond à 260°-270° en se décomposant.

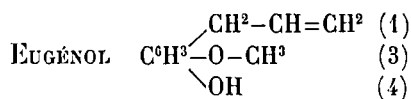
Ses solutions alcooliques et éthérées sont fluorescentes.

**PHÉNOLS BIVALENTS DÉRIVÉS DU BENZÈNE
A FONCTION CARBURE NON SATURÉ**



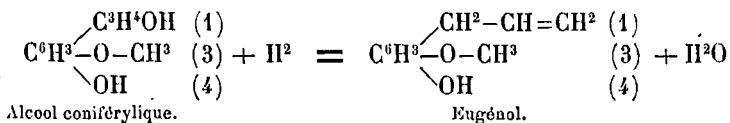
Syn. : Méthoxyéthénylphénol.

Le diphénol correspondant n'est pas connu, mais son éther méthylique s'obtient dans la distillation sèche du sel de calcium de l'acide isoféruleique (hespérétinique). Il est cristallisé, fond à 37°, est facilement soluble dans l'alcool et l'éther et très difficilement dans l'eau.



Syn. : Méthoxypropénylphénol.

L'eugénol est l'éther monométhylé d'un diphénol ortho à fonction carbure éthylénique. Il existe dans l'essence de girofle à côté d'un carbure C¹⁰H¹⁶. On le trouve encore en petite quantité dans les essences de cannelle, de *myrtus pimenta*, de cannelle blanche, d'*illicium religiosum* et de sassafras. La distillation sèche de l'*olivile*, principe cristallisé de la résine d'olivier, en fournit une certaine quantité. Enfin, l'alcool coniférylique, traité par l'amalgame de sodium, le donne aussi :



L'eugénol se prépare au moyen de l'essence de girofle. On traite celle-ci par une solution aqueuse de soude. Les carbures qui accompagnent l'eugénol restent indissous. On traite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique et l'on met ainsi l'eugénol en liberté. On le décante et on le distille.

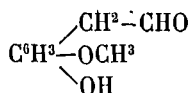
C'est une huile bouillant à 247°5.

L'eugénol s'altère légèrement à la distillation; sa densité est de 1,0779 à 0°.

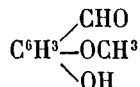
Il possède l'odeur de girofle. Il est très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Il se colore en jaune sous l'influence de la lumière. Sa solution alcoolique donne une coloration bleue avec le perchlorure de fer.

Oxydé par le permanganate de potassium, il donne, de l'homovanilline :



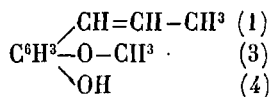
de l'acide homovanillique, de la vanilline :



et de l'acide vanillique.

M. Moureu a réalisé la synthèse de l'éther méthylique de l'eugénol en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le vétratol en présence de la poudre de zinc, ce qui établit expérimentalement la place de la liaison éthylénique.

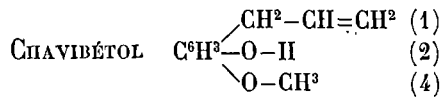
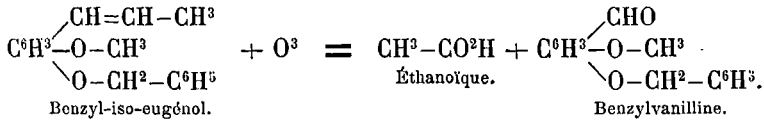
Chauffé avec une solution alcaline aqueuse, ou mieux, alcoolique (méthylique, éthylique, amylique), l'eugénol donne naissance à un isomère qui en diffère par la place de la fonction éthylénique. Cet isomère, que l'on désigne sous le nom d'*iso-eugénol*, a pour formule :



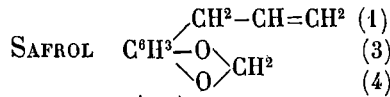
La liaison éthylénique de l'extrémité de la chaîne a émigré vers le noyau. Ce n'est pas là une réaction spéciale, car l'estragol et le safrol subissent, sous l'influence des mêmes agents, des migrations du même ordre.

Cet iso-eugénol bout à 260° et offre cette propriété que ses dérivés acétylés, benzylés, etc., s'oxydent beaucoup plus facile-

ment, sous l'influence du permanganate, pour donner naissance à des corps à fonction aldéhyde; ainsi, le benzyl-iso-eugénol donne la benzylvanilline :



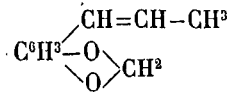
Cet isomère de l'eugénol se trouve dans l'essence de bétel, à côté du chavicol.



Syn. : Shikimol.

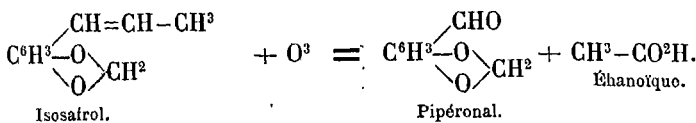
Ce composé, découvert dans l'essence de sassafras par MM. Grimaux et Ruotte, se trouve aussi dans l'essence de l'*illium religiosum*. On l'obtient en distillant l'essence de sassafras et en recueillant ce qui passe vers 230°.

Ce corps bout à 232° et fond à 8°. Il possède l'odeur du bois de sassafras. Soumis pendant longtemps à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, il donne naissance à de l'*isosafrol*, qui présente avec le safrol la même relation que l'iso-eugénol avec l'eugénol; il répond à la formule :

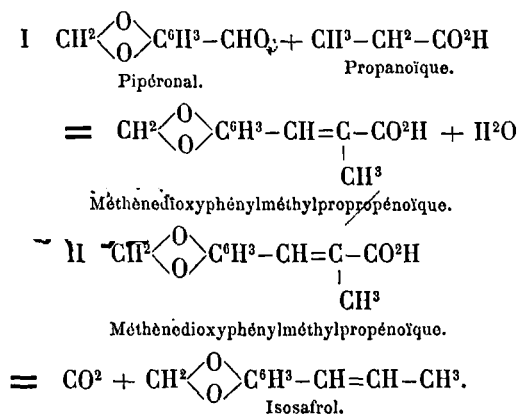


Il bout à 248°.

Par action du mélange chromique, il s'oxyde beaucoup plus nettement que le safrol pour donner le *pipéronal* :



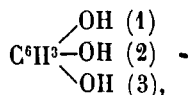
M. Moureu a réalisé la synthèse de l'isosafrol en condensant le pipéronal avec le propanoate de sodium, en présence de l'anhydride acétique. L'acide primitivement formé perd de l'acide carbonique et donne naissance à l'isosafrol identique à celui qu'on obtient à partir du produit naturel :



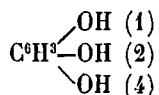
Les composés diphénoliques non saturés correspondant aux diphénoles méta et para offrent peu d'intérêt.

TRIPHÉNOLS BENZÉNIQUES

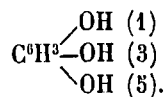
Les trois triphénols correspondant au benzène sont connus ; on désigne le dérivé 1. 2. 3 sous le nom de *pyrogallol* :



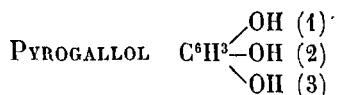
le dérivé 1. 2. 4, sous le nom d'*oxyhydroquinone* :



et le dérivé 1. 3. 5, sous celui de *phloroglucine* :

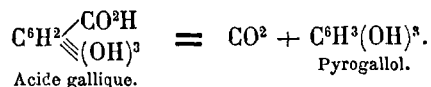


On ne connaît qu'un très petit nombre d'homologues de ces triphénols; aussi, les généralités ne présentent-elles que peu d'intérêt. Ces corps sont réducteurs. Par leurs fonctions phénoliques, ils peuvent s'unir successivement à 1, 2, 3 restes de molécules acides, de molécules alcooliques ou phénoliques.



Syn. : Acide pyrogallique, trioxybenzène, phénetriol, 1, 2, 3,

On le prépare : 1° en distillant l'acide gallique avec de la pierre ponce, dans un courant d'acide carbonique; 2° en chauffant le même acide avec de l'eau en autoclave à 200°-210°; 3° en le chauffant à cette même température avec de la glycérine :



Ce sont des aiguilles fusibles à 133° et bouillant à 294° en se décomposant légèrement.

Il est soluble dans 2 p. 1/4 d'eau à 13°. Il est également soluble dans l'alcool et l'éther. En présence d'alcali, il absorbe l'oxygène de l'air avec une grande rapidité, ce qui le fait employer pour le dosage de l'oxygène dans l'air. Il se forme dans cette oxydation un peu d'oxyde de carbone et, en même temps, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et des substances brunes indéterminées.

Les protosels de fer en solution aqueuse le colorent en bleu.

L'iode le colore en rouge.

On l'emploie comme révélateur en photographie.

Il est toxique.

L'éther diméthylé $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{--- (OCII}^3)^2 \\ \diagdown \end{array}$ a été trouvé dans les produits à point d'ébullition élevé contenus dans la créosote de bois.

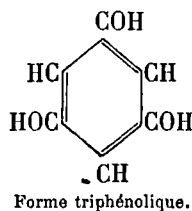
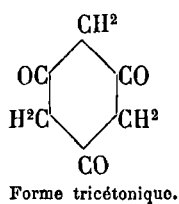
PHLOROGLUCINE $C^6H^3(OH)^3$ 1.3.5

Syn. : Phénetriol 1. 3. 5.

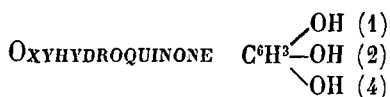
On trouve la phloroglucine dans le *sang-dragon* la *gomme gutte*, le *quinquina*. On l'obtient synthétiquement en chauffant la résorcine avec un alcali au contact de l'air, ou en partant du benzène trisulfoné 1. 3. 5. Les dédoublements de la *phlorétine*, de la *quercétine*, de l'*hespéridine* et d'autres glucosides encore, fournissent de la phloroglucine en même temps que des glucoses.

La phloroglucine cristallise avec $2H^2O$ qu'elle perd à 400° . Elle fond ensuite à 218° et se sublime. La phloroglucine possède une saveur sucrée, se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther et se colore en bleu violet par le perchlorure de fer.

La phloroglucine, au point de vue théorique, présente une certaine importance; elle existe, en effet, sous deux formes tautomériques, la forme triphénolique et la forme tricétonique, comme l'indiquent les deux schémas suivants :



En effet, sa synthèse au moyen des dérivés sulfonés conduit à la considérer comme un triphénol; d'autre part, elle donne une trioxime avec l'hydroxylamine, ce qui conduit à la considérer comme une tricétone. En réalité, c'est la forme tricétonique qui est stable; mais, dans certains dérivés, comme par exemple la triéthylphloroglucine, on connaît les deux formes nettement distinctes et capables de passer de l'une à l'autre (A. Combes).



Syn. : Phénetriol, 1. 2. 4.

On l'obtient en fondant au contact de l'air l'hydroquinone avec 8 à 10 parties de soude caustique.

Elle fond à 140°; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sa solution aqueuse brunit à l'air.

| PHÉNOLS TRIVALENTS A FONCTION CARBURE NON SATURÉ,



Syn. : Propényltriméthoxyphène.

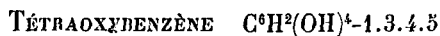
Ce produit existe dans la racine d'asarum (*asarum europæum*). On l'obtient en distillant la racine avec de l'eau. Il fond à 61° et bout à 295°.

Il est accompagné dans la racine d'asarum par le méthyleugénol et par un terpène.

PHÉNOLS QUADRIVALENTS



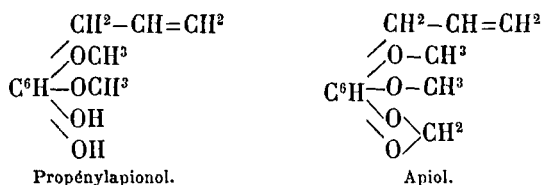
Petites aiguilles jaunes facilement solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 148°.



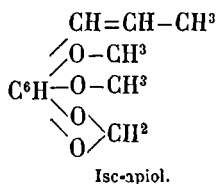
On ne connaît que ses éthers diméthyliques et tétraméthyliques.

TÉTRAOXYBENZÈNE $C^6H^2(OH)^4-1.2.3.4$

L'éther diméthylique en position ortho est l'*apionol*, noyau fondamental de l'*apiol* qui est, lui, un éther méthylénique du propénylapionol :



L'apiol est extrait des semences de persil. Il est volatil avec la vapeur d'eau. Il fond à 30° et bout à 294°; il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleu violacé. Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, il donne l'*iso-apiol* :



qui fond à 56° et bout à 304°.

L'éther monométhylique du tétraoxybenzène 1.2.3.5 est l'*irétol* produit, à côté de l'acide iridique, dans le dédoublement de l'irigénine sous l'influence de la soude caustique. Il fond à 186° (De Laire et Tiemann).

PHÉNOLS SEXVALENTS

HEXA-OXYBENZÈNE $C^6(OH)^6$

Syn. : Hexa-oxyphène, phénexol.

On l'obtient en réduisant le triquinoyl C^6O^6 par l'étain et l'acide chlorhydrique (voy. Quinones).

Il se forme, comme nous l'avons vu, par l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium.

Il cristallise en aiguilles blanches qui se colorent en rouge à la lumière et se décomposent vers 200° avant de fondre.

Oxydé par l'acide azotique, il se transforme de nouveau

en triquinoylé. Il fournit un dérivé hexa-acétylé $C^6(O^2C^2H^3)^6$ fusible à 203°.

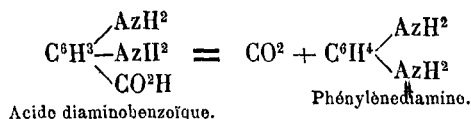
CORPS POSSÉDANT PLUSIEURS FONCTIONS AMINE PHÉNOLIQUE

Les diamines phénoliques se préparent le plus souvent par les méthodes qui servent à l'obtention des mono-amines. Leurs réactions leur sont en général comparables, mais elles en présentent quelques-unes de particulières; c'est sur celles-ci que nous insisterons.

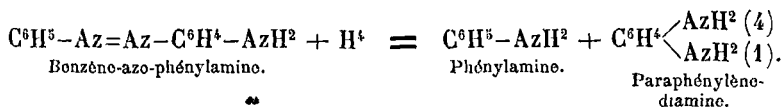
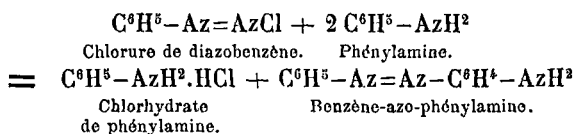
Préparations. — Les diamines se forment par la réduction soit des dérivés dinitrés, soit des amines nitrées ou nitrosées correspondants.

On obtient encore les diamines en distillant en présence de chaux les acides possédant deux fonctions amine phénolique.

Ainsi, les six acides diamino-benzoïques donnent les trois phénylènediamines :



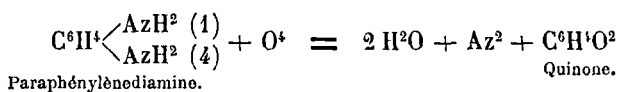
On prépare encore les diamines para et parfois les diamines ortho, en partant des monamines correspondantes. On les combine à un sel de diazoïque, de façon à faire un dérivé azo-aminé, et on hydrogène le dérivé azo-aminé :



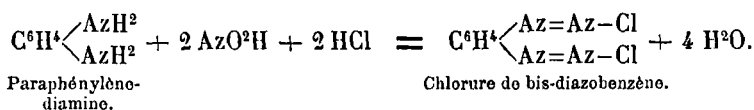
Propriétés physiques. — Les diamines sont solides, incolores, mais se colorent rapidement en brun à l'air. Elles sont

bibasiques et donnent des sels qui cristallisent bien et sont solubles dans l'eau. Elles se colorent, en général, d'une façon intense par les oxydants, en particulier par le perchlorure de fer.

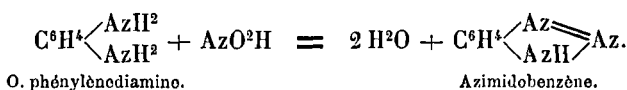
1° *Action des oxydants.* — Les oxydants, par exemple le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, transforment les paradiamines en quinones facilement reconnaissables à leur odeur :



2° *Action de l'acide azoteux.* — L'acide azoteux réagit, à froid, en liqueur acide, sur les diamines en position para et méta, pour donner des sels deux fois diazoïques :

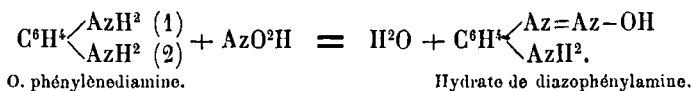


Les amines ortho, au contraire, donnent naissance à des *dérivés azimidés* :

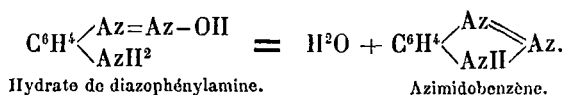


Ces dérivés prennent, en réalité, naissance par deux réactions successives dont on ne perçoit que la dernière.

Dans une première phase, il y a diazotation d'une seule des fonctions amine et formation d'un diazoïque :

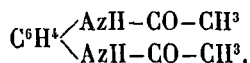


Dans une seconde phase, l'hydrate de diazoïque réagit sur la fonction amine de la même molécule en donnant un dérivé diazo-aminé interne :

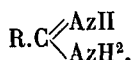


C'est ce dernier que l'on désigne sous le nom de dérivé azimidé.

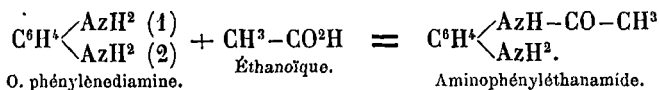
3° *Action des acides organiques sur les diamines ortho.* — Les orthodiamines se distinguent encore des dérivés méta et para par leur façon de réagir sur les acides organiques. En effet, chauffées avec les acides, celles-ci donnent des diamides :



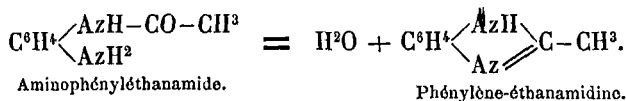
les ortho, au contraire, donnent, dans les mêmes conditions, des corps désignés sous le nom d'*amidines* et qui sont en réalité des dérivés cycliques des amidines grasses :



Dans une première phase, les orthodiamines, réagissant sur une seule molécule d'acide, donnent un amide :

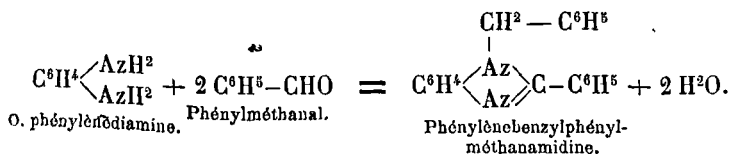


Dans une seconde phase, l'oxygène bivalent acide s'élimine à l'état d'eau avec les deux atomes d'hydrogène de la fonction amine voisine et donne ainsi l'amidine :

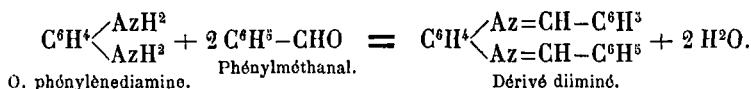


Il faut remarquer toutefois qu'en employant les anhydrides d'acides, au lieu des acides eux-mêmes, on obtient les diamides des orthodiamines.

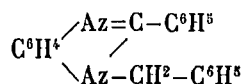
4° *Action des aldéhydes sur les orthodiamines.* — Les aldéhydes réagissent, à chaud, sur les o.diamines pour donner naissance à une classe de dérivés désignés improprement sous le nom d'*aldéhydines* nom déjà attribué à des bases pyridiques, et qui, en réalité, ne sont autre chose que des *amidines substituées* :



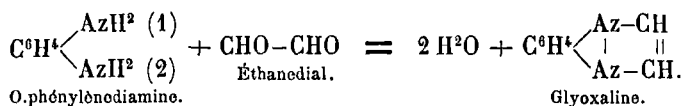
La réaction peut s'expliquer de la façon suivante : il se fait dans une première phase un dérivé normal diiminé :



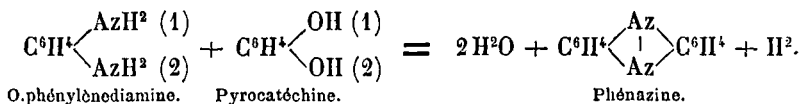
Puis, il y a migration d'un atome d'hydrogène d'un groupe CH au groupement CH voisin qui devient CH²; en même temps, l'azote relié à ce groupement CH² échange une de ses valences avec le groupement qui vient de perdre son hydrogène et l'amidine est formée :



5° *Action des dialdéhydes, des aldéhydes cétones, des dicétones α ou des diphénoles ortho sur les orthodiamines.* — La dialdéhyde 1, 2, les aldéhydes cétones ou les dicétones dans la même position réagissent sur les orthodiamines pour donner naissance à des corps désignés sous le nom de *glyoxalines* ou de *phénazines*; ainsi, le glyoxal donne la réaction suivante :



Les diphénoles donnent lieu, par perte d'hydrogène, à une condensation du même ordre :



Syn. : O. diamino benzène.

L'orthophénylènediamine est un corps fondant à 102° et bouillant à 252°.

Le perchlorure de fer colore en rouge foncé sa solution chlorhydrique.



Syn. : M.diaminobenzène.

Ce composé s'obtient facilement par réduction du dérivé nitré correspondant; il fond à 147° et bout à 287°. Il colore en jaune intense l'acide nitrique très étendu. On a proposé d'appliquer cette réaction au dosage de l'acide nitrique dans les eaux.



Syn. : P.diaminobenzène.

La paraphénylènediamine fond à 147° et bout à 267°. Nous avons vu que l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse la transforment en quinone.

NAPHTYLÈNEDIAMINES

Des dix isomères prévus par la théorie cinq sont connus; ce sont les dérivés :

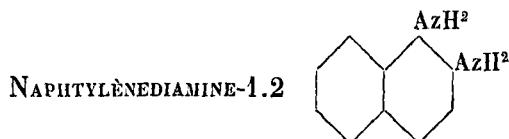
1.2

1.3

1.4

1.5

1.8



Syn. : Diaminonaphtalène 1. 2.

On le prépare en réduisant l' α -naphtylamine β -nitrée. C'est un corps cristallisé fondant à 98°.



Syn. : Diaminonaphtalène 1. 3.

Ce corps est obtenu par la réduction du dinitronaphtalène correspondant.



Syn. : Diaminonaphtalène 1. 4.

Cristallisé en aiguilles brillantes, ce composé fond à 120°.

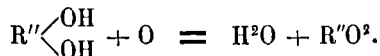
Le dérivé 1.5 fond à 189° en se sublimant.

Le dérivé 1.8 fond à 66°.

QUINONES

Syn. : Quinons.

On donne le nom de quinones aux produits résultant de l'oxydation des diphénoles; ainsi, un phénol bivalent par perte de H² donnera la réaction suivante :

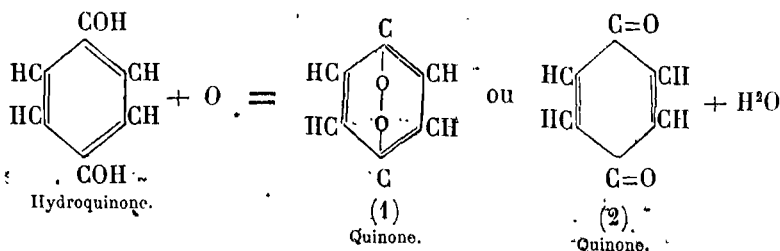


On voit qu'il n'y a pas de réaction analogue dans la série grasse et que, par conséquent, la fonction quinone est spéciale à la série cyclique.

Ce nom de *quinones* leur vient du premier terme connu, qui a été obtenu par l'oxydation de l'*acide quinique*.

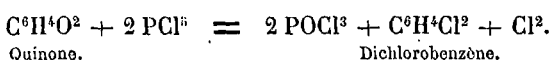
CONSTITUTION DES QUINONES

D'après la formule même de la réaction qui leur donne naissance, les quinones peuvent posséder l'une des deux formules suivantes :

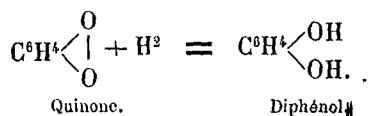


Voyons celle que nous allons lui attribuer.

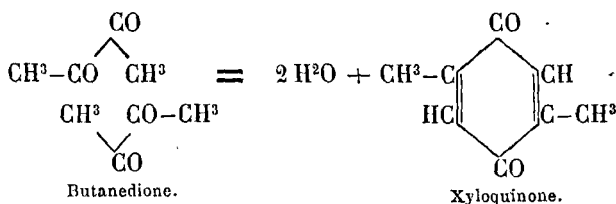
La première de ces formules fait de la quinone une fonction spéciale renfermant un groupement-O-O- analogue à celui du bioxyde d'hydrogène H-O-O-H et qui devrait par conséquent avoir des propriétés oxydantes; et en effet, la quinone et surtout les quinones chlorées (chloranile) sont employées comme agents d'oxydation. De plus, si les quinones répondent à cette formule, elles doivent donner naissance, par l'action du perchlorure de phosphore, à un dérivé dichloré :



Chacun des atomes d'oxygène n'étant attaché au carbone que par une seule valence doit être remplacé seulement par un atome de chlore; c'est bien ce qui se passe. Enfin, par une réaction du même ordre, sous l'influence de l'hydrogène, il ne se fixe que deux atomes d'hydrogène qui donnent naissance à un diphénol :

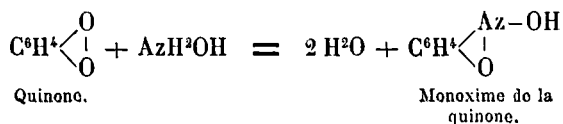


Cependant ces bonnes raisons ne suffisent pas. En effet :
1° On obtient les quinones en chauffant en solution alcaline étendue les dicétones α de la série grasse (Pechmann); ainsi le diacétyle $\text{CH}^3\text{-CO-CO-CH}^3$ donne la xyloquinone 1. 4. 2. 5 :

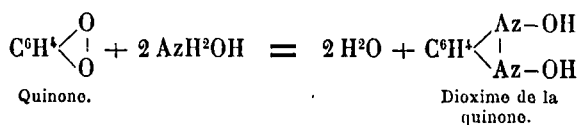


2° La quinone réagit sur l'hydroxylamine et donne naissance à une monoxime identique à celle que l'on obtient en traitant le phénol par l'acide nitreux.

On pourrait faire de cette oxime un dérivé spécial et écrire la réaction de la façon suivante :



Mais l'hydroxylamine réagit de nouveau sur cette monoxime et donne une dioxime, ce qui conduirait à en faire un dérivé azoïque spécial :



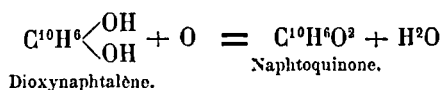
Ces deux réactions s'accordent mieux avec la formule dicétonique (2).

Ce ne sont peut-être après tout que deux formes tautomériques que l'on rencontre fréquemment dans les phénols (phloroglucine et carvol).

Cependant, il y a plus de probabilités pour la formule (1). En effet, au contact de la quinone, la phénylhydrazine ne donne pas d'hydrazones, mais elle est oxydée et la quinone se transforme, par hydrogénéation, en diphénol.

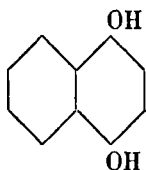
Ce qui doit conduire surtout à admettre la formule (1) due à Grache, c'est que, dans cette même série cyclique, on connaît deux espèces de quinones, les unes à forme nettement cétonique, les autres présentant au contraire les propriétés que nous venons de décrire.

Ainsi, parmi les diphénols du naphthalène on en trouve deux qui, oxydés, donnent naissance à deux corps répondant à la formule d'une naphtoquinone :



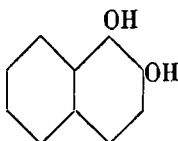
Or, parmi ceux-ci, l'un présente, comme la quinone ordinaire, une odeur forte; il est jaune, volatil avec la vapeur d'eau, et donne avec la phénylhydrazine un azoïque et non pas une hydrazone. Par hydrogénéation, ce corps se transforme en diphénol

et l'on constate que les deux oxhydryles sont en position para (1. 4) :



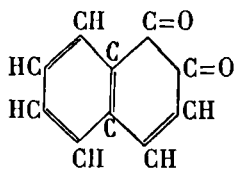
Dioxynaphthalène para.

Au contraire, l'autre est coloré en rouge, n'a pas d'odeur, n'est pas volatil avec la vapeur d'eau, donne des hydrazones et le diphénol qu'il fournit par hydrogénation est en position ortho (1. 2) :

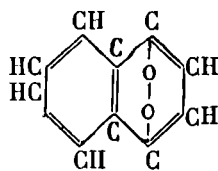


Dioxynaphthalène ortho.

Ces propriétés nettement distinctes conduisent à attribuer aux *quinones ortho* une formule de constitution différente de celle des *quinones para*, les premières étant des corps deux fois cétoniques en position 1. 2., les autres n'étant pas cétoniques, mais ayant deux atomes d'oxygène échangeant entre eux une valence :



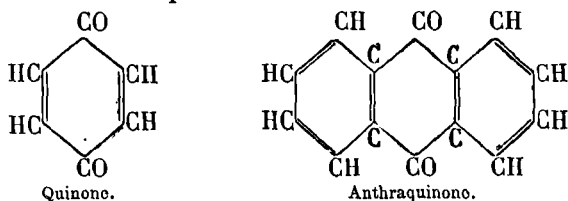
Orthoquinone.



Paraquinone.

Du reste, ce rôle différent joué par les deux groupements fonctionnels ne tient pas à la position des atomes d'oxygène dans la molécule, car il est une autre classe de quinones qui, bien qu'en position para, sont de véritables dicétones : telle est l'antraquinone. En effet, si l'on considère la quinone comme dicétonique, les atomes de carbone qui portent les

fonctions cétone sont placées de la même façon et dans la quinone et dans l'antraquinone :

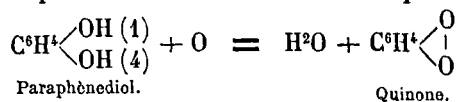


Or, dans cette dernière, les fonctions cétoniques donnent, par hydrogénation, naissance à des alcools et ces quinones sont dépourvues d'odeur et ne sont pas volatiles avec la vapeur d'eau, ce qui les rapproche des orthodicétones (orthoquinones).

Nous considérerons donc les quinones à odeur forte, à propriétés oxydantes, comme présentant une liaison entre les atomes d'oxygène et les autres comme possédant deux fonctions cétoniques. Les premières seront les quinones proprement dites, elles sont susceptibles de passer par tautomérie à la forme dicétonique.

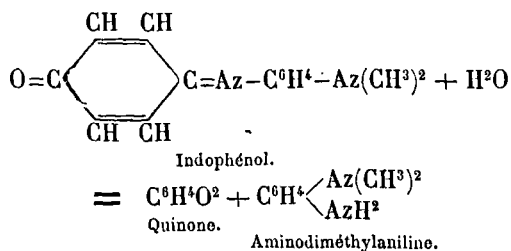
Préparations. — 1° *Par oxydation des diphénols, des aminophénols ou des diamines para.*

Les quinones (para) s'obtiennent par l'oxydation des diphénols, des aminophénols ou des diamines en position para :



Il est vraisemblable que les corps à fonction amine se transforment d'abord en dérivés phénoliques qui sont ensuite oxydés.

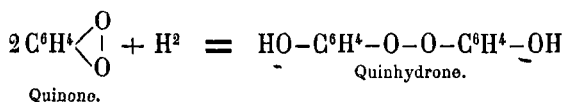
2° *Par le dédoublement des indophénols.* — Les indophénols, sous l'influence de l'acide sulfurique et d'une légère élévation de température, se scindent en quinones et en amines ; l'indophénol du phénol donne, dans ces conditions, la quinone et l'aminodiméthylaniline (Bayrac) :



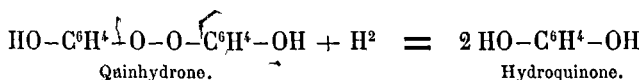
On se sert, pour effectuer cette réaction, d'acide sulfurique renfermant 50 grammes d'eau pour 20 grammes d'acide; on épuise à l'éther, on distille ce dernier et finalement on entraîne la quinone par la vapeur d'eau.

Propriétés physiques. — Les quinones sont généralement solides, jaunes, à odeur spéciale rappelant vaguement l'ozone; elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et volatiles avec la vapeur d'eau.

Propriétés chimiques. — 1° *Action de l'hydrogène.* — Hydrogénées avec précaution, les quinones engendrent des *quinhydrone*s résultant de la fixation de H² sur deux molécules de quinone :



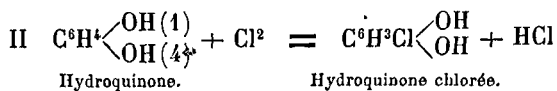
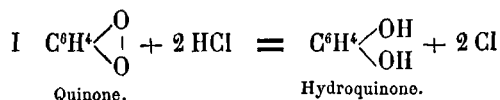
Si l'on pousse l'hydrogénation plus loin, on obtient des hydroquinones (diphénols) :



2° *Action des éléments halogènes.* — Le chlore et le brome attaquent très facilement les quinones en donnant naissance à des produits de substitution chlorés ou bromés.

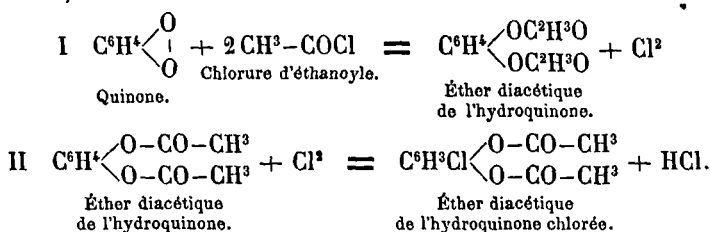
3° *Action des hydracides.* — Les hydracides sont oxydés en même temps que l'halogène formé se substitue aux atomes d'hydrogène du noyau et se transforme en hydracide.

Décomposons la réaction en deux phases, nous avons les équations suivantes :



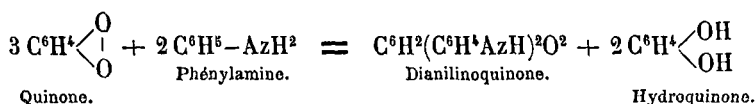
4° *Action des chlorures d'acides.* — Les chlorures d'acides

donnent naissance à une réaction de tout point comparable (Schultz) :

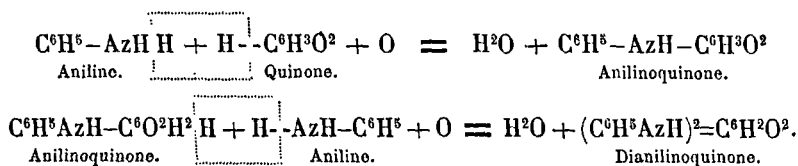


5° *Action des amines phénoliques.* — C'est encore une réaction du même ordre qui se passe, lorsqu'on met en présence, en solution alcoolique, les bases phénoliques et les quinones.

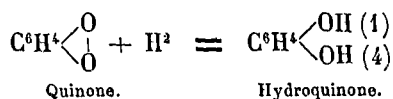
L'aniline donne ainsi une dianilinoquinone en même temps qu'il se forme de l'hydroquinone :



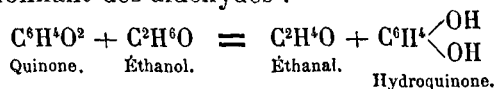
La quinone agit comme oxydant, enlève simultanément à une molécule de quinone un atome d'hydrogène et un autre à l'aniline et donne ainsi une anilinoquinone; cette réaction se répétant deux fois donne la dianilinoquinone :



Pour un atome d'oxygène actif, c'est-à-dire pour une molécule d'hydrogène enlevée, il se forme une molécule d'hydroquinone :



6° *Action des alcools.* — A chaud, les quinones oxydent les alcools en donnant des aldéhydes :



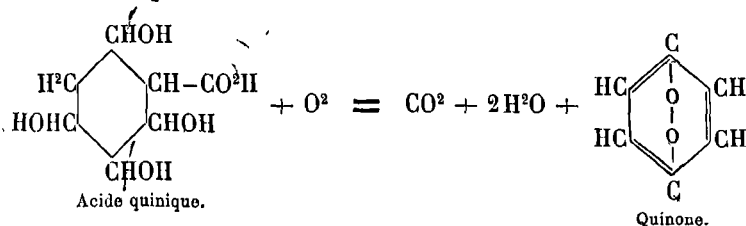
- Cette réaction se fait même à froid, mais lentement.

QUINONES DU GROUPE BENZÉNIQUE

QUINONE $C^6H^4O^2$

Syn. : Benzoquinone.

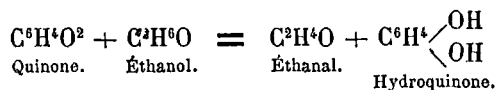
On l'a obtenue primitivement en oxydant l'acide quinique avec le mélange chromique ou le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique :



On l'obtient par l'action du chlorure de chromyle sur le benzène (Etard), par l'oxydation de l'hydroquinone, et on l'a rencontrée dans les produits de la réduction de la quercite par l'acide iodhydrique (Prunier).

Préparation. — On la prépare au moyen de l'aniline (Nietzki). On dissout une partie d'aniline dans huit parties d'acide sulfurique étendu de trente parties d'eau. On refroidit le mélange et l'on ajoute peu à peu trois parties et demie de bichromate de potassium. Il se forme d'abord du noir d'aniline qui se redissout. On chauffe finalement à 35°. On épuise la liqueur à l'éther et celui-ci fournit par distillation la quinone que l'on peut purifier par entraînement à la vapeur d'eau.

La quinone se présente en prismes monocliniques jaunes. Elle possède une odeur rappelant celle du chlore. Elle fond à 116°. Elle est soluble dans l'eau chaude et peu dans l'eau froide. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole. A froid, la quinone transforme lentement l'alcool en aldéhyde :



L'acide azotique l'oxyde à chaud en donnant de l'acide oxalique et de l'acide picrique.

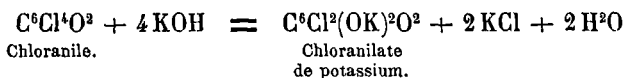
CHLORANILE $C^6Cl^4O^2$

Syn. : Perchloroquinone.

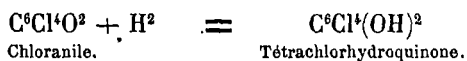
Le chlore transforme la quinone en tri- et tétrachloroquinone. On peut employer le chlore libre ou un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique. On l'obtient, du reste, en oxydant et chlorant le phénol, l'aniline et beaucoup d'autres dérivés benzéniques (acide salicylique, acide quinique, etc.).

Le chloranile cristallise en lames jaune d'or qui se subliment sans fondre. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'éther.

Les oxydants ne l'attaquent pas, mais la potasse étendue le colore en vert noirâtre passant rapidement au rouge, et donne du chloranilate de potassium :



Le perchlorure de phosphore le transforme en benzène hexachloré C^6Cl^6 (chlorure de Julin), et aussi, transitoirement, en C^6Cl^8 (Barral), ce qui prouverait en faveur de la forme dicétonique des quinones. On l'emploie parfois comme oxydant; le chloranile passe alors à l'état de tétrachlorohydroquinone :



Le bromanile $C^6Br^4O^2$ fond en se sublimant; il présente des réactions analogues à celles du chloranile.

L'orthoquinone dérivée du benzène n'est pas connue à l'état de liberté, mais on a préparé ses dérivés tétrachlorés et tétrabromés.

TÉTRACHLORO-ORTHOQUINONE $C^6Cl^4O^2$

On l'obtient en oxydant la tétrachloropyrocatechine par l'acide nitrique. Elle fond à 132°. Le dérivé bromé correspondant fond à 150°.

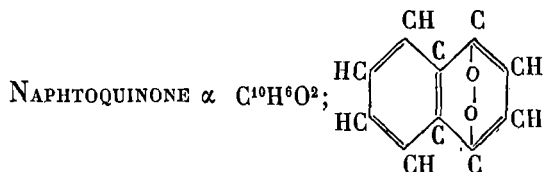


On l'obtient en oxydant la p. toluylènediamine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Elle possède une odeur de chlore et fond à 69°.

Les xyloquinones ne présentent rien de spécial.

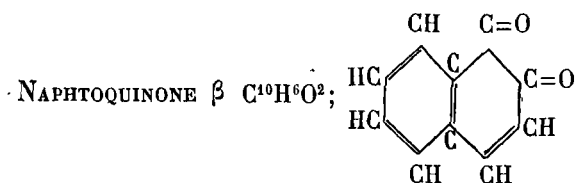
QUINONES DU GROUPE NAPHTALÉNIQUE



On l'obtient en oxydant le naphthalène par l'acide chromique en liqueur acétique, ou mieux en oxydant l'amino-naphtol α ou la naphtylènediamine α . α (1. 4).

Elle forme des aiguilles jaunes tricliniques, est volatile avec la vapeur d'eau et fond à 125°. Elle possède l'odeur de la quinone et se dissout dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, mais est peu soluble dans la ligroïne.

Hydrogénée, elle donne le paradiphénol correspondant.



Syn. : Orthonaphtoquinone.

C'est une dicétone. On l'obtient en oxydant l' α -amino- β -naphtol par le mélange chromique.

Elle se présente sous forme de petites aiguilles rouges fondant à 115°-120° en se décomposant.

Elle n'a pas d'odeur et n'est pas volatile avec la vapeur d'eau.

Hydrogénée au moyen de l'acide sulfureux ou de l'acide iodhydrique, elle donne le diphénol correspondant. L'oxydation

détruit le noyau quinonique et on obtient de l'acide phtalique.

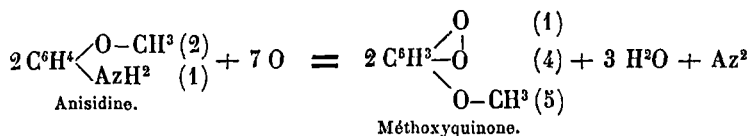
Ces naphtoquinones donnent avec la plus grande facilité des dérivés de substitution chlorés et bromés.

QUINONES A FONCTION PHÉNOLIQUE

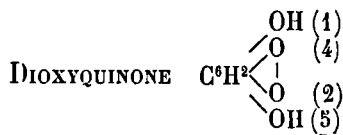
GROUPE BENZENIQUE



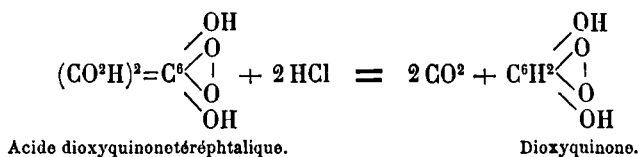
La monoxyquinone n'est pas connue à l'état libre, mais son éther méthylique se prépare en oxydant l'anisidine par le mélange chromique :



Ce sont de fines aiguilles jaunes, fusibles à 140° et possédant l'odeur de quinone.

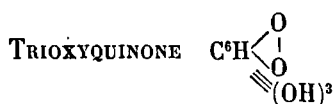


On l'obtient en chauffant l'acide dioxyquinonetéraphthalique avec l'acide chlorhydrique :

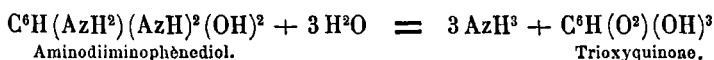


Ce corps ne fond pas à 180°.

L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en tétraoxybenzène $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^4$.

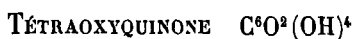


On l'obtient en chauffant à 140°-150°, avec de l'acide chlorhydrique étendu, l'*aminodiiminorésorcine* $C^6H(AzH^2)(AzH^2)(OH)^2$.



Les groupes imine créent la fonction quinonique et le groupe amine donne la troisième fonction phénolique.

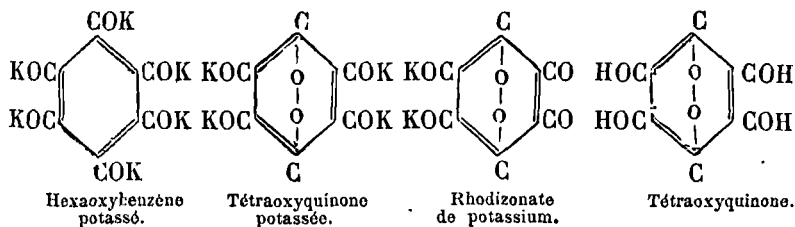
Ce sont des lamelles presque noires, peu solubles dans l'alcool et l'éther, mais solubles dans les alcalis.



Ce corps fonctionne comme un acide bibasique et comme un phénol bivalent. On l'obtient en abandonnant à l'air l'hexaoxybenzène en solution dans le carbonate de soude : il se forme ainsi la tétraoxyquinone disodée $C^6O^2(OH)^2(ONa)^2$. On la prépare encore en traitant par l'alcool le produit brut résultant de l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium et qui n'est autre que l'hexaoxybenzène hexapotassé $(KOK)^6$. La substance vert foncé qui se dépose est le sel tétrapotassique de la tétraoxyquinone $C^6O^2(OK)^4$. Ce composé, traité par l'acide chlorhydrique concentré, donne du chlorure de potassium et régénère la tétraoxyquinone.

Son sel de potassium s'oxyde à l'air et se transforme en une matière rouge qui n'est autre que le rhodizonate de potassium $C^6(O^2)(O^2)(OK)^2$.

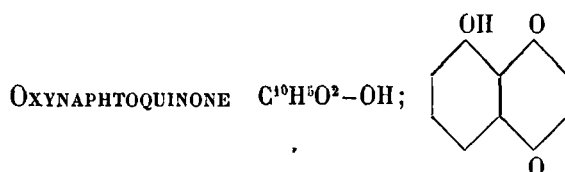
Voici les formules des quatre composés obtenus dans ces diverses réactions :



La tétraoxyquinone, sous l'influence de l'acide nitrique concentré et froid, se transforme avec élévation de température en triquinoyle $C^6O^2O^2O^2 + 8H^2O$.

GRUPE NAPHTALÉNIQUE

Parmi les dérivés appartenant à ce groupe, nous citerons le *juglon* ou *nucine*, qui n'est autre que l'oxynaphtoquinone 1. 4. 8 et la naphthazarine.



Syn. : Juglon, nucine.

Le brou de noix (*Juglans regia*) renferme le diphénol correspondant à cette quinone et que l'on désigne sous le nom d'*hydrojuglon*.

On prépare ce corps au moyen du brou de noix. Pour cela on le fait macérer dans l'éther, puis on oxyde au moyen du mélange chromique le résidu de la solution étherée. Le produit de l'oxydation est extrait à l'éther, puis mis à cristalliser dans un mélange de chloroforme et de ligroïne.

On l'obtient synthétiquement en oxydant le naphthalènediol 1. 8. au moyen du mélange chromique.

Aiguilles d'un rouge foncé, dont la coloration va en s'accroissant avec la température et qui, vers 160°, donnent un liquide noir. Ce corps fond vers 154°. Il est légèrement volatil avec la vapeur d'eau, à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

Réduit par l'hydrogène naissant, il fournit l'hydrojuglon qui existe sous plusieurs formes isomériques dans le brou de noix.

DIOXYNAPHTOQUINONE $C^{10}H^4O^2(OH)^2$

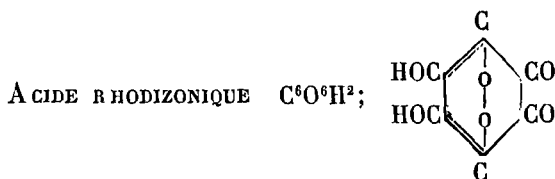
Syn. : Naphtazarine.

On l'obtient en chauffant à 210° l'α dinitronaphtalène avec du zinc et de l'acide sulfurique; il se forme en même temps une trioxynaphtoquinone.

Corps sublimable en aiguilles rouge brun; peu soluble dans l'eau chaude et l'éther.

La naphtazarine se dissout dans les alcalis avec une coloration bleue et dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge fuchsine.

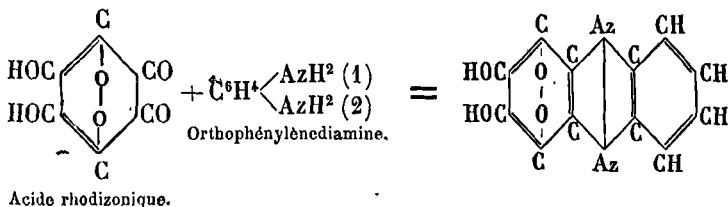
**CORPS RENFERMANT PLUSIEURS
FONCTIONS QUINONE**

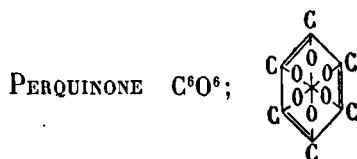


On l'obtient soit en réduisant le triquinoyle (perquinone) par l'acide sulfureux, soit en oxydant à l'air, comme on l'a vu plus haut, la tétraoxyquinone potassée.

L'acide rhodizonique cristallise dans l'eau en lamelles incolores, mais s'altère facilement en solution aqueuse; ses sels sont colorés.

On est conduit à le considérer comme possédant une fonction quinonique ortho parce qu'il se condense avec l'orthophénylènediamine pour donner une *diazine*. Cette diazine, oxydée, peut, à son tour, se combiner avec deux nouvelles molécules d'orthodiamine, pour donner un corps trois fois diazine :

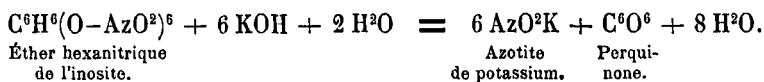




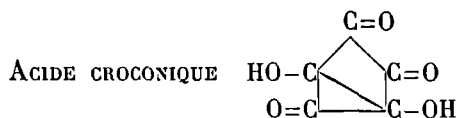
Syn. : Triquinoyle.

Ce corps possède trois fonctions quinone.

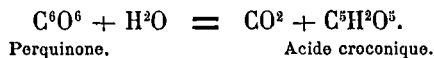
On l'obtient en oxydant soit l'hexaoxybenzène (Nietzki et Benckiser), soit la tétraoxyquinone, soit enfin l'acide rhodizonique. M. Maquenne a obtenu cette perquinone en traitant l'éther hexanitrique de l'inosite par la potasse alcoolique :



Ce corps cristallise avec $8H^2O$. Il fond à 95° et perd de l'acide carbonique et de l'eau. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en hexaoxybenzène $C^6(OH)^6$.



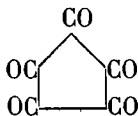
Les agents d'oxydation transforment l'hexaoxybenzène, la tétraoxyquinone, l'acide rhodizonique et la perquinone en acide croconique. La perquinone, par ébullition en présence de l'eau, donne de l'acide carbonique et de l'acide croconique :



L'acide libre cristallise avec trois molécules d'eau en feuilles jaune soufre. Il perd son eau à 100° .

Son sel de potassium est jaune orangé.

Oxyd par l'acide azotique ou le chlore en présence de l'eau, il donne l'acide leuconique :

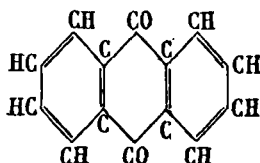


Celui-ci possède bien cinq fonctions cétoniques, car il fournit une pentoxime avec l'hydroxylamine.

Réduit, il régénère l'acide croconique.

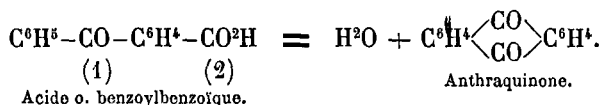
DICÉTONES QUINONIQUES

ANTHRAQUINONE



L'antraquinone et les corps que nous allons décrire possèdent nettement deux fonctions cétoniques; en effet, les carbones sur lesquels porte l'oxydation sont des carbones gras, et les corps obtenus donnent naissance par réduction à des alcools secondaires. Du reste, la plupart des synthèses de l'*antraquinone* conduisent à l'envisager comme une dicéto.

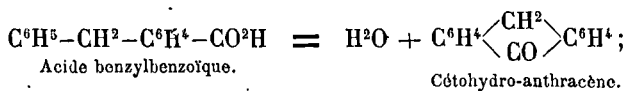
Préparations. — 1° *Au moyen de l'acide benzoylbenzoïque.* — On obtient l'antraquinone en déshydratant, au moyen de l'acide sulfurique, l'acide orthobenzoylbenzoïque :



L'oxydyle de la fonction acide s'élimine avec un atome d'hydrogène du groupement phényle placé en ortho et donne ainsi l'antraquinone.

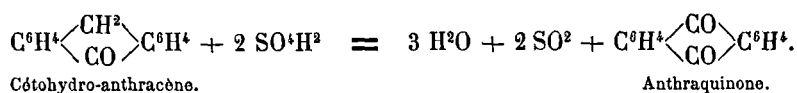
2° *Au moyen de l'acide benzylbenzoïque.* — C'est une réaction du même ordre qui fait que l'acide ortho-benzylbenzoïque donne de l'antraquinone sous l'influence de l'acide sulfurique.

Il se forme d'abord un cétohydroanthracène par élimination de l'oxydyle acide avec un atome d'hydrogène du groupement phényle :

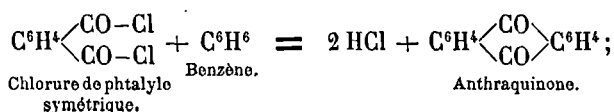


puis l'acide sulfurique, agissant comme oxydant, comme cela a

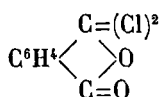
lieu du reste avec l'anthracène, donne de l'acide sulfureux et de l'antraquinone :



3° *Au moyen du chlorure de phtalyle, du benzène et du chlorure d'aluminium.* — Le chlorure de phtalyle, chauffé avec le benzène, en présence de la poudre de zinc ou du chlorure d'aluminium, donne de l'antraquinone :

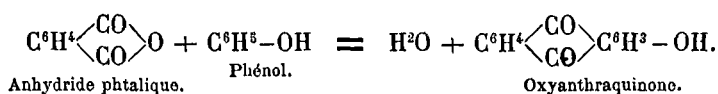


mais les rendements sont faibles, le chlorure de phtalyle étant un mélange de chlorures dont la majeure partie est constituée par le chlorure dissymétrique :



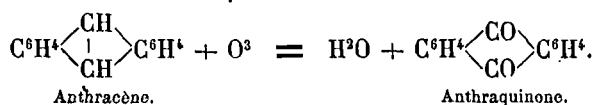
Chlorure de phtalyle dissymétrique.

On obtient d'une façon analogue des antraquinones à fonction phénolique, en condensant l'anhydride phtalique avec les monophénols, les diphénols ou les triphénols benzéniques en présence d'acide sulfurique :



C'est l'atome d'oxygène à cheval sur les deux atomes de carbone de l'anhydride phtalique, qui s'élimine avec deux atomes d'hydrogène contigus du phénol qui entre en réaction.

4° *Par oxydation de l'anthracène.* — C'est l'oxydation de l'anthracène qui donne les meilleurs résultats :



Elle s'effectue en liqueur acétique, au moyen du bichromate de potassium; la transformation est intégrale et ce procédé est même utilisé pour doser l'anthracène dans le mélange des carbures qui l'accompagnent.

On opère de la façon suivante :

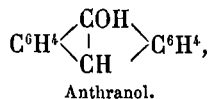
On dissout une partie d'anthracène dans l'acide acétique cristallisable, puis on ajoute à chaud deux parties de bichromate de potassium pulvérisé. Lorsque l'oxydation est terminée, ce que l'on reconnaît à la couleur vert franc de la liqueur, on précipite par l'eau la solution acide, on recueille le précipité et on le sèche. Pour avoir l'anthraquinone tout à fait pure, on la sublime et on la fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés physiques. — Elle se présente sous forme d'aiguilles jaune d'or, fusibles à 273°; 100 grammes d'alcool absolu en dissolvent 2^{gr},26 au point d'ébullition du solvant et seulement 0^{gr},05 à 18°.

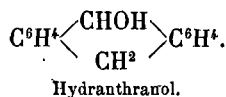
Propriétés chimiques. — Les agents de réduction donnent d'abord naissance à un alcool secondaire à fonction cétonique, désigné sous le nom d'*oxyanthranol* ou *oxanthranol* :



On opère cette réaction en se servant de soude et de poudre de zinc; en employant l'ammoniaque et la poudre de zinc, la réduction est plus complète et on obtient l'*anthranol*, alcool tertiaire :

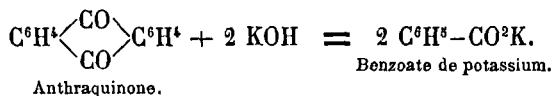


et l'*hydranthranol*, alcool secondaire :



Les dérivés de l'anthraquinone à fonction phénolique donnent naissance à ces mêmes alcools possédant en plus les fonctions phénoliques qui n'ont pas été touchées par les agents de réduction.

La potasse fondue la scinde à 250° en deux molécules d'acide benzoïque :



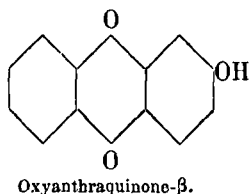
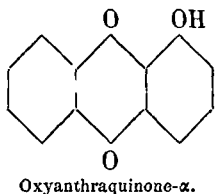
L'acide sulfurique, à chaud, donne naissance à des dérivés mono et disulfonés. Le brome donne de même naissance à des dérivés de substitution bromés.

L'antraquinone, en présence d'amalgame de sodium et d'éther absolu, donne, par addition ultérieure de quelques gouttes d'eau, une coloration rouge disparaissant par agitation à l'air.

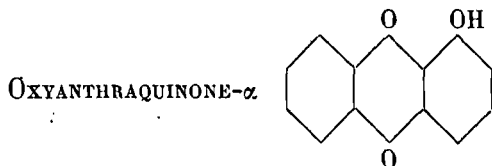
L'antraquinone présente, au point de vue industriel, une grande importance, car elle est le point de départ de la fabrication de l'alizarine et on peut y rattacher la purpurine, qui l'accompagne dans la racine de garance.

ANTHRAQUINONES A FONCTION PHÉNOLIQUE

La théorie prévoit seulement deux monoxyantraquinones : ce sont les oxyantraquinones α et β :



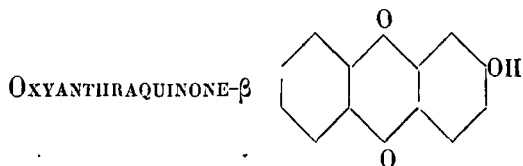
Ces deux isomères sont connus. Fondus avec un alcali, ils donnent naissance à l'alizarine par oxydation au contact de l'air.



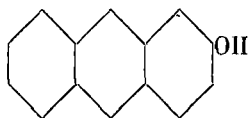
Syn. : Erythroxyantraquinone.

Elle se forme, à côté de son isomère β , par l'action de l'acide sulfurique sur l'anhydride phtalique, en présence du phénol.

Ce sont des aiguilles orangées, fusibles à 190° et solubles dans les alcalis.



Elle fond à 302° et se présente sous forme de longues aiguilles jaunes. L'acide iodhydrique et le phosphore la transforment en anthrol β C¹⁴H¹²O

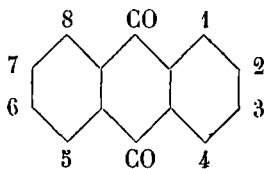


par disparition des deux fonctions cétoniques.

DIOXYANTHRAQUINONES

Les dérivés diphenoliques dérivés de l'antraquinone peuvent exister sous dix formes isomériques. Ces dix isomères que prévoit la théorie sont connus. Quatre contiennent les deux oxyhydroyles phénoliques dans le même noyau benzénique.

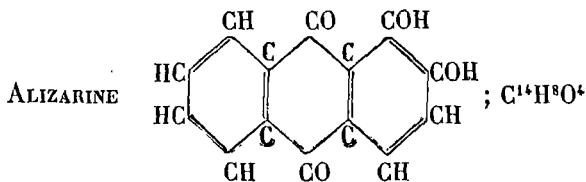
Ce sont : l'alizarine, dérivée de la pyrocatechine 1.2; la purpuroxanthine, dérivée de la résorcine 1.3; la quinizarine, dérivée de l'hydroquinone 1.4; l'hystazarine 2.3, formée aussi avec la pyrocatechine en même temps que l'alizarine.



Les six autres isomères, à part l'anthrurufine, n'ont pas de constitution établie avec certitude.

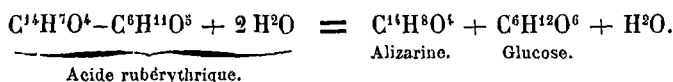
Cesont : l'acide anthraflavique, l'acide isoanthraflavique et la métadioxyanthraquinone qui peuvent être obtenus avec l'acide métaoxybenzoïque, l'anthrurufine 1.5, l'acide frangulique et la chrysazine.

De tous ces isomères, le seul utilisé et par conséquent le seul important est l'alizarine.



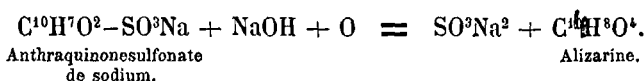
Syn. : Dioxyanthraquinone 1.2.

L'alizarine se trouve dans la garance, combinée au glucose. Le glucoside porte le nom d'*acide rubérythrique*. Il se dédouble sous l'influence de la fermentation, des acides ou des alcalis, en glucose, alizarine et eau :



L'alizarine se prépare synthétiquement dans l'industrie, en traitant l'anthraquinone monosulfonée par la soude.

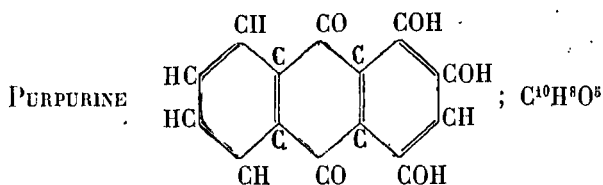
Il y a formation d'une monoxyanthraquinone qui s'oxyde au contact de l'air pour donner l'alizarine :



On a employé autrefois la fusion avec la soude de la monobromoanthraquinone ou de la dichloroanthraquinone, mais ces deux derniers procédés ont été délaissés.

L'alizarine cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 289°-290°. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans les alcalis en donnant une solution bleu violet.

Distillée avec de la poudre de zinc, elle régénère de l'anthracène; c'est ce qui a mis sur la voie de sa constitution et a conduit à sa synthèse (Grabe et Liebermann).



Syn. : Trioxanthraquinone, 1. 2. 4

Elle accompagne l'alizarine dans la garance, et on la sépare de cette dernière par l'action d'une solution bouillante d'alun dans laquelle elle est très soluble; on la fait cristalliser ensuite dans l'alcool absolu. On la prépare synthétiquement en oxydant l'alizarine ou la quinizarine au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

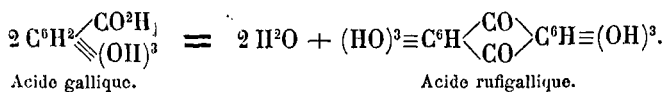
La purpurine fond à 236°, mais se sublime déjà à 150°. Elle est très soluble dans la plupart des dissolvants et donne avec l'eau de chaux ou l'eau de baryte un précipité rouge pourpre. Elle teint en écarlate les étoffes mordancées à l'alumine.

On connaît plusieurs isomères répondant à la formule de la purpurine; ce sont : la *flavopurpurine*, l'*anthrapurpurine* et l'*oxychryszine*.



Syn. : Acide rufgallique.

On l'obtient en traitant l'acide gallique ou le tanin par l'acide sulfurique; dans ce dernier cas, le tanin repasse d'abord par hydratation à l'état d'acide gallique :



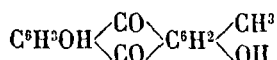
Ce sont des cristaux rouges qui se subliment en aiguilles jaune rougeâtre. Ce corps, insoluble dans l'eau froide, est très peu soluble dans l'alcool et l'éther, mais se dissout dans les alcalis.

Il faut signaler, parmi les composés se rattachant à ce groupe,

l'acide *chrysophanique*, la *chrysarobine* et l'*émordine* qui dérivent du méthylantracène.

DÉRIVÉS QUINONIQUES A FONCTION PHÉNOLIQUE
DU MÉTHYLANTHRACÈNE

ACIDE CHRYSOPHANIQUE $C^{14}H^5(CH^3)O^2(OH)^2$;

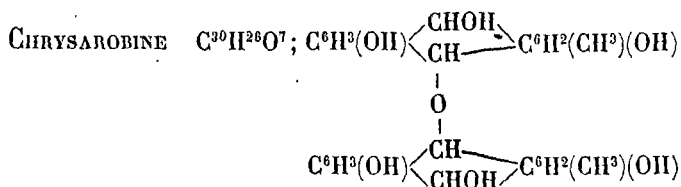


Syn. : Acide rhéique, dioxyméthylantraquinone.

C'est un homologue d'un dérivé isomérique de l'alizarine; il possède une fonction dicétone et deux fonctions phénol. Il existe dans divers sénécs, dans la rhubarbe, dans certains lichens (*parmelia parietina*) et dans le *squamaria elegans*.

On l'obtient par l'oxydation de la chrysarobine, en solution alcaline, sous l'influence de l'oxygène de l'air. Le produit de l'oxydation est précipité par l'acide chlorhydrique et le résidu épuisé à l'éther de pétrole.

Ce sont des aiguilles jaune d'or, fusibles à 102° et se sublimant ensuite en se carbonisant partiellement. L'acide chrysophanique est soluble dans les alcalis et ne possède pas de propriétés tinctoriales, ce qui montre que ses deux oxhydryles ne sont pas en position 1.2.



La chrysarobine est, comme on le voit, un produit de réduction de l'acide chrysophanique; c'est l'oxyde d'un méthyldioxyanthranol.

Elle existe dans la poudre de *goa* et d'*arraroba*. On l'obtient en épuisant la poudre de *goa* par le benzène. On distille ce dernier et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique. La

chrysarobine fond à 170°-178°. Elle se dissout dans les alcalis concentrés et s'oxyde alors à l'air.

MÉTHYLALIZARINE

On connaît une méthylalizarine qui fond à 250°-252° et possède les mêmes qualités tinctoriales que l'alizarine.

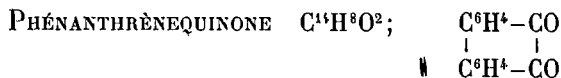
ÉMODINE

Syn. : Trioxyméthylantraquinone.

Elle accompagne l'acide chrysophanique dans la rhubarbe. On la trouve dans l'écorce de bourdaine (*rhamnus frangula*). C'est au moyen de cette dernière qu'on la prépare.

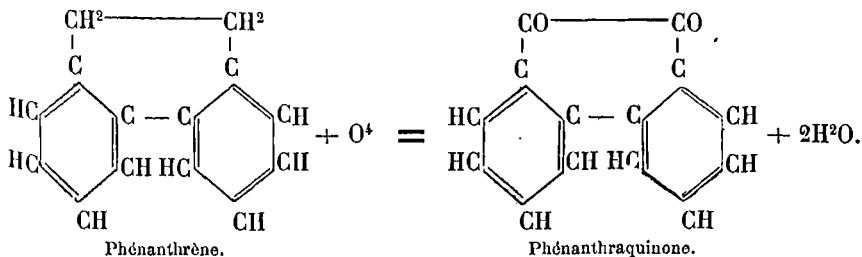
On épuise les écorces par une solution de soude étendue, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le produit dans l'alcool absolu.

L'émodine forme des aiguilles rouge orange, fusibles à 245°-250°. Elle ne possède pas de propriétés tinctoriales.



Syn. : Phénanthraquinone.

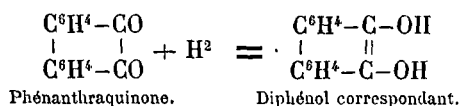
La phénanthraquinone est une dicétone; on l'obtient en oxydant le phénanthrène en solution acétique par l'acide chromique, ou encore, en solution aqueuse, par le mélange chromique :



La phénanthrènequinone forme de longues aiguilles orangées fusibles à 198°; elle distille sans décomposition au-dessus

de 360° et se sublime facilement. Elle est peu soluble dans l'eau et l'alcool froid, mais se dissout bien à chaud dans ce véhicule ainsi que dans l'éther et le benzène. Elle est inodore et ne distille pas avec la vapeur d'eau. La phénanthraquinone donne, par oxydation au moyen de l'acide chromique, l'acide diphénique (biphényledicarbonique)

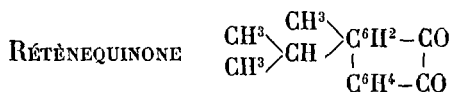
L'hydrogène naissant (SO² en solution aqueuse) fournit le diphénol correspondant :



Ce corps est plutôt, d'après son origine, un glycol bitertiaire, c'est-à-dire une pinacone à fonction éthylénique; on ne connaît pas de composé analogue dans la série grasse.

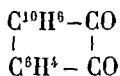
L'hydroxylamine donne une mono et une dioxime.

La phénanthrènequinone forme des diazines avec les ortho-diamines.



Obtenu par oxydation du rétène, elle fond à 98° et bout à 390°; au point de vue chimique, elle se comporte tout à fait comme la phénanthrènequinone.

Il en est de même de la chrysènequinone :

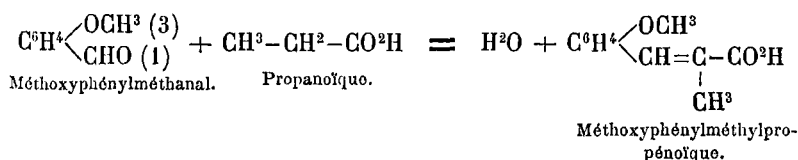


obtenue par oxydation du chrysène par l'acide chromique, qui fond à 235° et se range dans ce même groupe de dicétones.

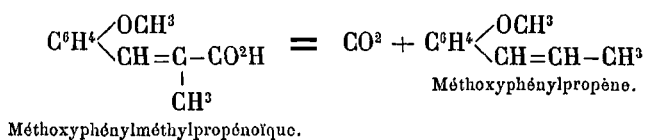
CORPS RENFERMANT DES FONCTIONS PHÉNOLIQUES ET DES FONCTIONS GRASSES

CORPS A FONCTION PHÉNOLIQUE ET A FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

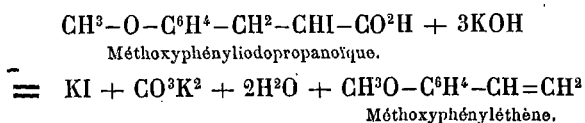
On les obtient en faisant réagir les aldéhydes à fonction phénolique, ou mieux leurs éthers sur les sels de sodium des acides gras en présence des anhydrides correspondants. Ainsi, l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque réagit sur le propanoate de sodium en présence du propanoïde pour donner naissance à un acide à fonction éthylénique :



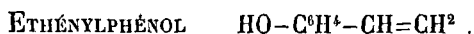
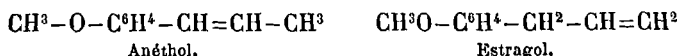
Cet acide perd ensuite, dans l'opération même, de l'acide carbonique, et donne un éther de phénol à fonction éthylénique :



Les acides à fonction phénolique et à fonction éthylénique perdent avec facilité de l'acide carbonique pour donner des phénols à fonction éthylénique. Du reste, les acides phénoliques monohalogénés dans la chaîne portant la fonction acide, traités par un alcali perdent simultanément une molécule d'hydracide et une molécule d'anhydride carbonique et fournissent des phénols à fonction éthylénique (Perkin) :



Quelques-uns de ces phénols, ou plutôt leurs éthers méthyliques, se trouvent dans les essences de badiane, d'anis, d'estragon; tels sont : l'estragol et l'anéthol qui présentent entre eux les mêmes relations d'isomérisie que l'eugénol et l'iso-eugénol :



Syn. : O. vinylphénol, phényloléthène.

On ne connaît que son éther méthylique obtenu par l'une des méthodes que nous avons indiquées.

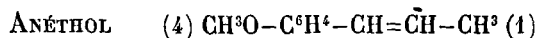
Il bout à 195-200°. Sa densité à 15° est de 1,0095.

Le *dérivé méta* correspondant est huileux et bout à 114-116° sous 16^{mm}.

Le *dérivé para* bout à 204-205° et sa densité à 15° est égale à 1,0029.

PROPÉNYLPHÉNOLS

Il peut exister six isomères des propénylphénols; tous ces corps ne sont pas connus. Les éthers méthyliques des dérivés en position *para* offrent un certain intérêt, car on les trouve dans des essences naturelles, et, de plus, ils servent de point de départ pour la fabrication de l'aldéhyde anisique utilisé comme parfum (aubépine).



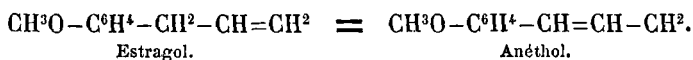
Syn. : paraméthoxyphénylpropène, stéaroptène de l'essence d'anis.

Ce corps forme la majeure partie de l'essence d'anis¹ (*pimpinella anisum*) et de l'essence de badiane (*illicium anisatum*), ou il est accompagné d'un peu de carbure C¹⁰H¹⁶. On le retire de ces essences en les refroidissant; l'anéthol cristallise, on l'essore et on l'exprime. On l'obtient synthétiquement en faisant réagir l'aldéhyde paraméthoxybenzoïque sur le propa-

¹ L'essence d'anis renferme en même temps un isomère du camphre C¹⁰H¹⁶O, la fénelone.

noïque ou en chauffant l'acide paraméthoxyphénylcrotinique (Perkin).

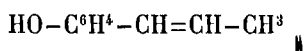
L'anéthol se forme encore lorsque l'on chauffe avec une solution alcaline et alcoolique l'estragol retiré de l'essence d'estragon (Grimaux). Dans ce cas, il y a simplement transposition de la fonction éthylénique, comme cela se passe avec l'eugénol :



Propriétés. — L'anéthol fond à 22°5 et bout à 232°. Il possède l'odeur de l'anis. Oxydé, l'anéthol se scinde à l'endroit de la liaison éthylénique et fournit de l'aldéhyde anisique et de l'éthanoïque :

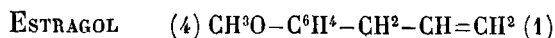


Chauffé avec un alcali à 200-230°, la fonction éther oxyde est saponifiée, et l'on obtient le phénol correspondant :

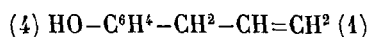


désigné sous le nom d'*anol*.

L'anéthol se polymérise facilement et donne naissance à une série de polymères désignés sous les noms de *photoanéthol*, de *métanéthol*, d'*isanéthol* et d'*anisovine*.



L'estragol est l'éther méthylique du *chavicol* :



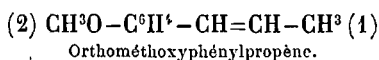
que l'on trouve dans l'essence de bétel (*chavica betle*), où il est accompagné d'un terpène.

Le chavicol est liquide et bout à 237°. Il est coloré en bleu par le perchlorure de fer et fournit à l'oxydation de l'acide anisique.

L'estragol se rencontre dans l'essence d'estragon (*artemisia dracunculus*). Il est liquide et bout à 215-216°, sa densité à 10° est de 0,946 (Grimaux).

Comme nous l'avons dit, il se transforme en anéthol lorsqu'on le chauffe avec de la potasse en solution alcoolique (Grimaux).

L'isomère en position ortho de l'anéthol :



obtenu en condensant l'aldéhyde méthoxybenzoïque avec l'acide propionique bout à 220-230°. Sa densité à 0° est de 1,0075 (Moureu).

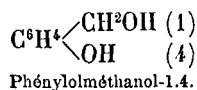
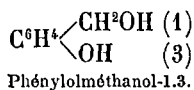
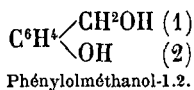
L'isomère méta obtenu de la même façon en partant de l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque bout à 226-229°, sa densité à 0° est de 1,0013 (Moureu).

CORPS A FONCTION PHÉNOLIQUE ET A FONCTION ALCOOLIQUE PRIMAIRE

Un carbure aromatique peut donner naissance à des corps à la fois alcools et phénols; il suffit pour cela qu'il possède une chaîne latérale et, d'autre part, qu'il y ait des atomes d'hydrogène attachés au noyau.

En remplaçant les atomes d'hydrogène de la chaîne latérale par un ou plusieurs oxhydyles, on créera les fonctions alcooliques; en remplaçant ceux du noyau également par des oxhydyles, on créera les fonctions phénoliques.

Le toluène peut ainsi donner naissance à trois alcools phénols bivalents :

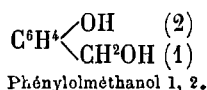


On conçoit très bien que l'on puisse obtenir des corps deux fois, trois fois, *n* fois phénol, le nombre de fonctions phénoliques n'étant limité que par le nombre d'atomes d'hydrogène remplaçables dans le noyau. On conçoit, de même, que l'on

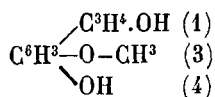
puisse obtenir des corps renfermant deux, trois, n fonctions alcool à côté d'une ou plusieurs fonctions phénoliques; il suffit pour cela que le carbure aromatique considéré renferme un, deux, trois, n atomes de carbone gras capables de servir de support aux fonctions alcooliques.

En réalité, le nombre de dérivés appartenant à cette classe de corps à fonction mixte est encore peu considérable.

État naturel. — Ces phénols alcools se rencontrent dans la nature, combinés aux glucoses; telle est la saligénine :



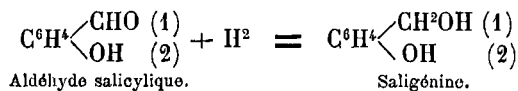
qui se forme dans le dédoublement de la *salicine* et de la *populine*; tel encore l'*alcool coniférylique* :



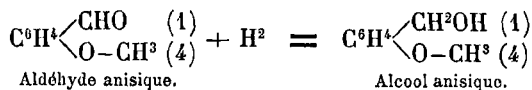
que l'on obtient dans le dédoublement de la *coniférine*.

Préparations. — Au moyen des aldéhydes à fonction phénolique. — 1° On les obtient en hydrogénant les aldéhydes à fonction phénolique.

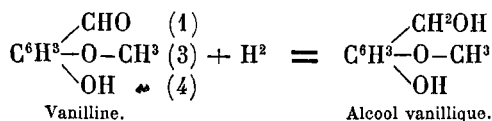
Ainsi, l'aldéhyde salicylique donne l'alcool correspondant :



De même, l'aldéhyde anisique donne l'alcool anisique :



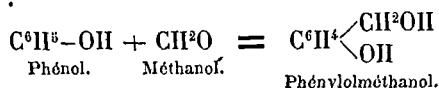
La vanilline donne l'alcool vanillique :



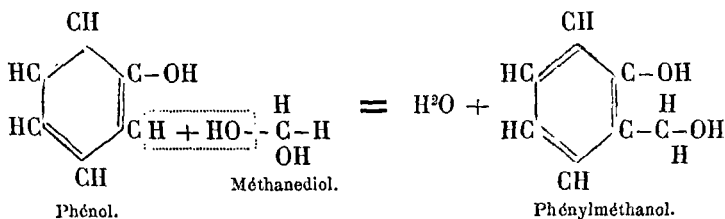
On se sert, pour cette hydrogénation, de l'amalgame de sodium et on opère en liqueur faiblement acide.

2° *Au moyen du méthanal et des phénols.* — On prépare les alcools phénols, par l'action de l'aldéhyde méthylique sur les phénols en liqueur alcaline (Marasse).

Le phénol ordinaire donne la saligénine et l'alcool para-oxybenzylique :



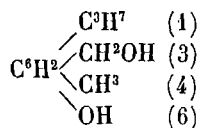
Le mécanisme de la réaction est le suivant : l'aldéhyde méthylique s'unit avec un atome d'hydrogène des corps à fonction phénolique, en créant une fonction alcool. On peut supposer, plus simplement, que c'est l'hydrate d'aldéhyde qui entre en jeu et qu'il s'élimine une molécule d'eau à ses dépens, avec un atome d'hydrogène du noyau :



On opère de la façon suivante :

On dissout le phénol dans une molécule de soude, en solution aqueuse, on ajoute une molécule d'aldéhyde formique du commerce et on laisse en contact jusqu'à disparition de l'odeur de l'aldéhyde. On acidule par l'acide acétique et on épuise à l'éther. Après distillation de celui-ci, on sépare les phénols des alcools phénols, par un entraînement à la vapeur d'eau, les phénols étant volatils dans ces conditions et les alcools ne l'étant pas.

On obtient ainsi avec le p. crésol l'homosaligénine, avec le métacrésol, deux isomères de ce dernier corps; avec le thymol, l'alcool phénol :

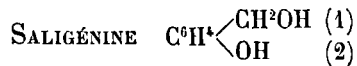


avec le gayacol, l'alcool vanillique.

Propriétés physiques. — Les alcools phénols sont solides, plus solubles dans l'eau que les phénols correspondants, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Ils ne sont pas entraînés par la vapeur d'eau.

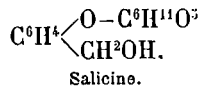
Propriétés chimiques. — Ils donnent avec le perchlorure de fer, lorsqu'ils ont leurs fonctions phénoliques libres, les colorations normales des phénols.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALCOOLIQUE ET UNE FONCTION PHÉNOLIQUE

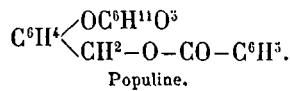


Syn. : Alcool orthoxybenzylique, alcool salicylique, méthylolphénol 1,2, phénylométhanol 1,2.

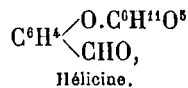
La saligénine, à l'état de combinaison avec le glucose, constitue la *salicine* :



Le dérivé benzoylé correspondant à la fonction alcoolique est la *populine* :

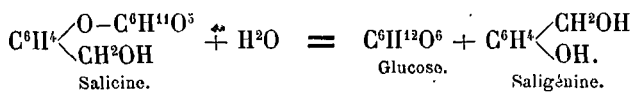


l'aldéhyde correspondant à la salicine est l'*hélicine* :



qui, par hydrogénation et dédoublement, donne la saligénine.

La salicine, sous l'influence de l'émulsine se dédouble en glucose et saligénine :



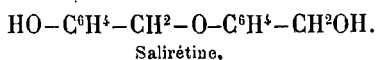
les acides fournissent bien, dans ce dédoublement, du glucose,

mais la saligénine formée en même temps se déshydrate et donne un éther oxyde, la *salirétine*.

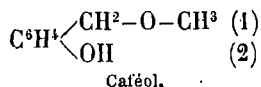
On prépare la saligénine, soit en dédoublant la salicine, soit en hydrogérant l'aldéhyde salicylique, soit enfin par l'action de l'aldéhyde méthylique sur le phénol.

La saligénine cristallise en tables ou en petits rhomboèdres. Elle fond à 84° et se sublime à 100°. Elle se dissout dans 15 parties d'eau à 22° et elle est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Le perchlorure de fer la colore en bleu. L'acide sulfurique monohydraté la dissout en donnant une solution rouge intense.

Chauffée avec les acides étendus, la saligénine donne naissance à un éther oxyde désigné sous le nom de *salirétine* :

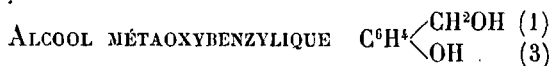
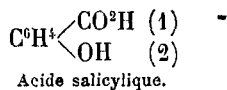


L'éther méthylique de la fonction alcoolique :



ne serait autre que le *caféol*, principe odorant, ou l'un des principes odorants produits dans la torréfaction du café.

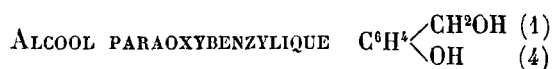
Il bout à 195°-197°, se colore en rouge par le perchlorure de fer et sent le café. Oxydé par fusion avec un alcali, il donne l'acide salicylique :



Syn. : Phénylométhanol, 1. 3.

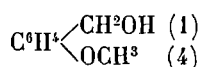
On l'obtient en réduisant l'acide métaoxybenzoïque par l'amalgame de sodium, en présence d'acide chlorhydrique.

Il fond à 67°. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.



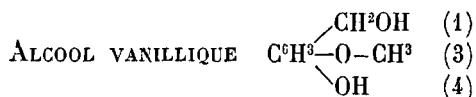
Syn. : Phénylméthanol 1. 4.

On le prépare en hydrogénant l'aldéhyde correspondant par l'amalgame de sodium. Il fond à 110°. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'éther méthylique de la fonction phénolique est l'*alcool anisique* :



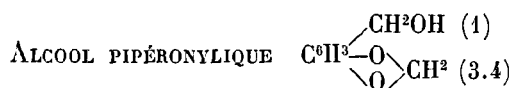
On l'obtient en hydrogénant l'aldéhyde anisique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 25° et bout à 258°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALCOOL ET DEUX FONCTIONS PHÉNOL



Syn. : Méthoxyphénylméthanol.

On l'obtient, à côté de l'hydrovanilloïne, en hydrogénant lentement la vanilline, en solution hydroalcoolique, par l'amalgame de sodium. Il fond à 115° et ne distille pas sans décomposition. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

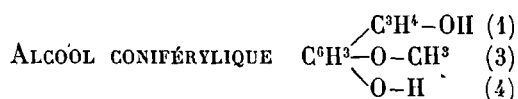


Syn. : Méthènedioxyphénylméthanol.

On le prépare en hydrogénant par l'amalgame de sodium le pipéronal, qui est l'aldéhyde correspondant. On opère en solution aqueuse, à l'ébullition. Il se forme en même temps deux isomères de l'*hydropipéroïne* $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ qui sont vraisemblablement les glycols résultant du doublement de la molécule aldéhydique.

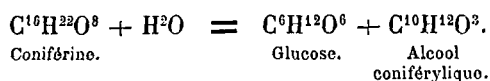
Il forme de longs cristaux fusibles à 51° qui ne sont pas volatils avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

**ALCOOLS PHÉNOLS A FONCTION CARBURE
NON SATURÉ**



Syn. : Méthoxyphénylpropénol.

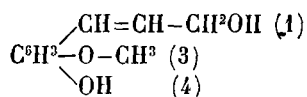
On prépare l'alcool coniférylique en dédoublant la *coniférine* au moyen de l'émulsine; il se forme du glucose et de l'alcool coniférylique :



Ce corps fond à 74°. Il est peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther.

Oxydé par le mélange chromique, il donne de la vanilline de l'éthanal et de l'éthanoïque.

On ne connaît pas avec certitude la place de la fonction éthylénique dans l'alcool; il est vraisemblable qu'elle est à côté du noyau, ce qui conduirait à lui attribuer le schéma suivant :

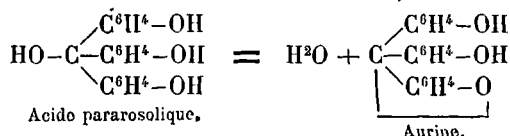


**DÉRIVÉS A FONCTION ALCOOLIQUE TERTIAIRE
ET A FONCTION PHÉNOLIQUE**

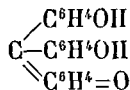
Les composés qui rentrent dans cette classe de corps sont pour la plupart des matières colorantes. On y distingue un support de la matière colorante, que l'on désigne sous le nom de *chromophore* et des groupements apportant la couleur que l'on désigne sous le nom de *chromogènes* ou d'*auxochromes*.

Le chromophore serait, dans le cas de ces matières colorantes, le triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3C-OH$ ou un alcool tertiaire de constitution analogue; les chromogènes seraient les fonctions phénoliques.

Les substances appartenant à ce groupe ne seraient des matières colorantes qu'à condition d'être à l'état d'anhydride et cela les rapproche des phtaléines (voy. ce mot). Ainsi, l'aurine correspondant à l'acide pararosolique est colorée :



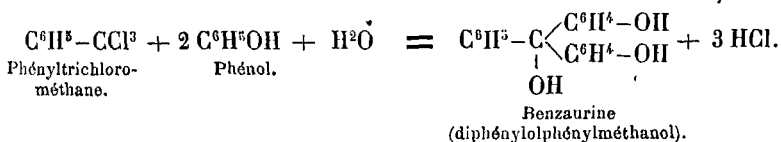
On a du reste émis l'idée que les aurines, comme les phtaléines, n'étaient matières colorantes qu'autant qu'elles renfermaient une fonction quinone et l'on représente alors l'aurine de la façon suivante :



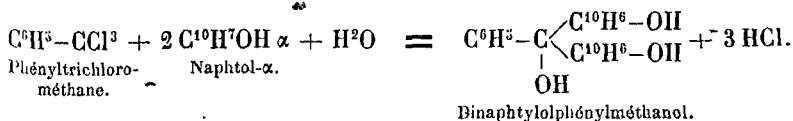
Cette manière de représenter l'aurine permet d'interpréter les réactions aussi facilement que l'autre formule.

Préparations. — 1° *Au moyen du phénylchloroforme et des phénols.* — On prépare les dérivés renfermant, à côté de la fonction alcool tertiaire, deux fonctions phénoliques, en faisant réagir le phénylchloroforme (chlorure de benzényle) $C^6H^5-CCl^3$ ou ses homologues sur les phénols.

Ainsi, le chlorure de benzényle donne avec le phénol ordinaire la *benzaurine* :

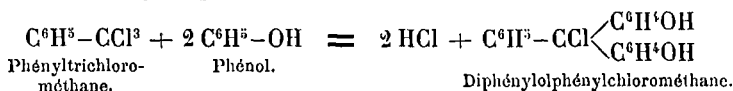


Le naphtol α donne la *naphtolbenzaurine* :

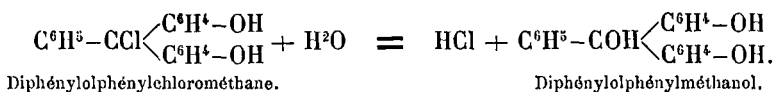


Pour que la condensation se fasse, il est nécessaire que, dans les phénols entrant en réaction, la position para en face des fonctions phénoliques soit libre ; ainsi, l'ortho- et le métacrésol, la pyrocatechine, la résorcine donnent des dérivés de la benzaurine ; au contraire, le paracrésol, l'hydroquinone, le β -naphthol ne donnent pas de corps de ce type.

On réalise cette réaction en chauffant le dérivé chloré avec le phénol ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient l'éther chlorhydrique d'un alcool tertiaire :

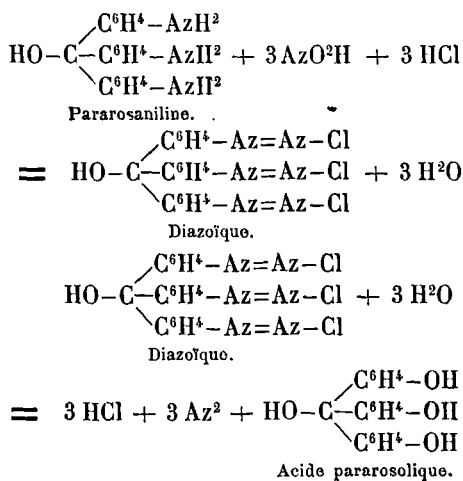


puis, ce dernier est soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau qui saponifie la fonction éther en donnant l'*aurine* :

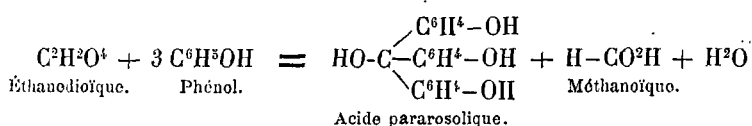


2° *Par diazotation des amines phénoliques à fonction alcoolique.* — On obtient les dérivés renfermant deux ou trois fonctions phénoliques en diazotant les amines correspondantes et en décomposant le diazoïque par l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Ainsi, la pararosanine donne l'aurine :

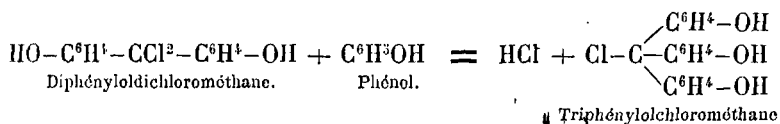


3° *Au moyen de l'acide oxalique et des phénols.* — On prépare les aurines, en chauffant les phénols avec de l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique :

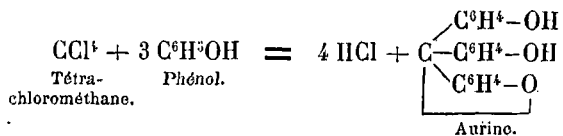


L'acide formique formé est détruit en donnant de l'oxyde de carbone et le carbinol obtenu se déshydrate en donnant un éther oxyde interne avec la fonction phénolique d'un des groupes phénol voisins (aurine).

4° *Au moyen du diphényldichlorométhane et des phénols.* — On obtient encore les aurines en traitant le diphényldichlorométhane $\text{HO}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CCl}_2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{OH}$ par le phénol et l'acide sulfurique; il se forme d'abord l'éther chlorhydrique du triphénol qui, saponifié, donne le carbinol, lequel se déshydrate ultérieurement comme nous le verrons plus loin :



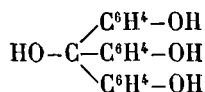
5° *Au moyen du tétrachlorure de carbone et des phénols.* — Le tétrachlorure de carbone, chauffé avec du phénol et du chlorure de zinc, donne de l'aurine (Friedel) :



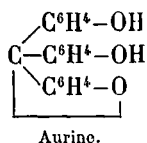
Il est vraisemblable que cette réaction est susceptible de généralisation.

Propriétés physiques. — Les aurines ne sont pas stables à l'état de carbinol; elles perdent une molécule d'eau et donnent naissance à un anhydride interne (éther oxyde) qui est l'aurine proprement dite.

Ainsi, le triphénylométhane :

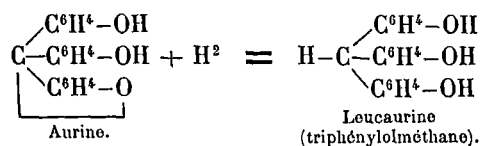


donne l'aurine :



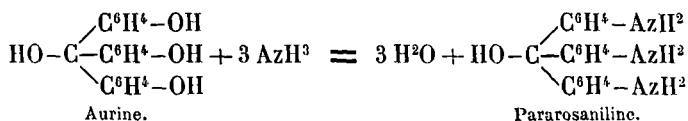
Les aurines sont solides, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther et aussi dans les alcalis avec des colorations plus ou moins rouges. L'acide carbonique les déplace de leurs combinaisons alcalines.

Propriétés chimiques. — 1° *Action des agents de réduction.* — Traitées par les réducteurs, les aurines donnent des leuco-dérivés (dérivés incolores); c'est la fonction alcoolique qui disparaît et l'aurine donne ainsi le triphénylométhane :

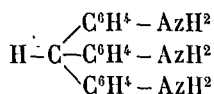


Ces leuco-dérivés régénèrent facilement, du reste, par l'action des oxydants, la matière colorante primitive.

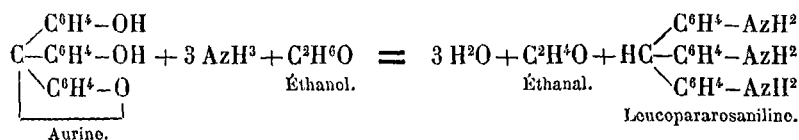
2° *Action de l'ammoniaque.* — L'ammoniaque, en solution aqueuse, réagit très facilement sur les aurines. Ainsi, à 120°, en vase clos, l'aurine proprement dite est transformée en pararosaniline :



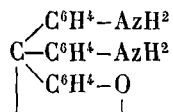
Si l'on chauffe plus haut, par exemple à 150°, et en solution alcoolique, on obtient la leucopararosaniline ou paraleucaniline :



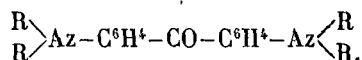
l'alcool joue, dans ce cas, le rôle de réducteur et il se forme de l'aldéhyde :



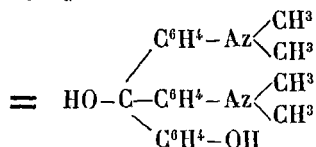
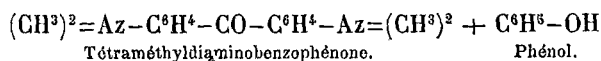
Il est bon de remarquer avec quelle facilité se fait, dans ces fonctions complexes, le remplacement de l'oxhydryle par l'amidogène. Nous avons vu, au contraire, que les phénols dérivés du benzène ou de ses homologues ne subissent cette transformation que sous l'influence d'une température très élevée (270°-280°) et en présence d'un agent avide d'eau comme le chlorure de zinc. Du reste, cette réaction ne se fait pas d'un seul coup; en effet, on peut isoler du produit de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'aurine un composé renfermant deux groupes amidogènes et que l'on désigne sous le nom de *péonine* ou de *coralline rouge*; il répond à la formule :



On obtient des corps du type de la péonine en condensant les phénols avec les dérivés tétra-alcoylés de la diamino-benzophénone :

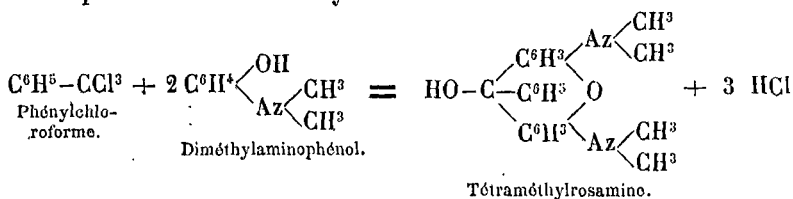


Ainsi, la tétraméthyldiaminobenzophénone donne avec les phénols toute une série de matières colorantes du type de la péonine :

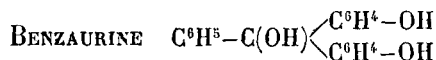


Rosamines. — On conçoit facilement qu'on puisse condenser le phénylchloroforme avec des corps possédant à la fois des fonctions amine, simples ou substituées et des fonctions phénoliques. Les corps que l'on obtient sont des matières colorantes désignées sous le nom de *rosamines*.

Ainsi, le phénylchloroforme donne avec le métadiméthylaminophénol la tétraméthylrosamine :



Ce sont de belles matières colorantes qui sont solubles dans les acides.



Syn. : Dioxytriphénylcarbinol, benzeïne du phénol, phénolbenzéine, diphénylolphénylméthanol.

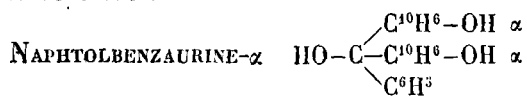
On l'obtient au moyen du phénylchloroforme et du phénol ; elle donne par réduction la *leucobenzéine* ou *leucobenzaurine* qui n'est autre que le diphénylolphénylméthane.

Le leucodérivé est en aiguilles ou en prismes fusibles à 161°.

Oxydé, il régénère la benzaurine.

La benzaurine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

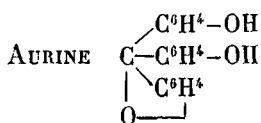
Elle fond vers 100°.



Le produit libre correspond à une formule renfermant une molécule d'eau en moins, c'est donc un anhydride analogue à l'aurine.

On l'obtient avec le phénylchloroforme et le naphтол α .

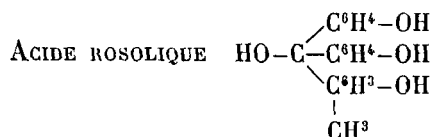
La naphтолbenzaurine α est employée comme indicateur dans le titrage des acides.



Syn. : Acide pararosolique¹.

L'aurine se prépare industriellement en chauffant deux parties de phénol, une partie et demie d'acide oxalique desséché et une partie d'acide sulfurique à 130°-150°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz et que la masse soit transparente. On traite le produit de la réaction par l'eau et l'on chauffe de nouveau. Il entre ainsi en dissolution beaucoup de phénol sulfoné. On dissout dans la soude le produit insoluble, on sature la solution d'acide sulfureux et l'on ajoute de l'eau tant qu'il se forme un précipité. Au bout de quatre ou cinq jours, on chauffe la solution à 70°-80° et on traite par l'acide chlorhydrique concentré. Il se précipite ainsi le sulfite que l'on lave à l'eau et que l'on chauffe à 120°-130°. On dissout enfin le sulfite sec dans l'alcool à 60° bouillant. Il se précipite d'abord de la méthylaurine, puis du sulfate d'aurine. La liqueur alcoolique, traitée par l'acide sulfureux donne de l'aurine. ¶

L'aurine est en cristaux rhombiques, d'un rouge brun à reflets métalliques verts. Elle ne fond pas encore à 220°. Elle se dissout dans les alcalis en donnant une solution rouge fuchsine et elle se combine aux sulfites. Hydrogénée, elle donne le leucodérivé correspondant.

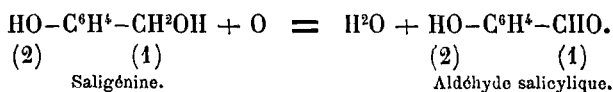


On l'obtient en diazotant la fuchsine. On le prépare en oxydant au moyen de l'acide arsénique et de l'acide sulfurique un mélange de crésol et de phénol. Il ne fond pas à 270°. L'acide rosolique est en cristaux rouges à reflets verts métalliques.

1. On confond sous le même nom l'aurine et l'acide pararosolique; celui-ci, en réalité, est l'hydrate de l'aurine où la fonction éther oxydo est saponifiée.

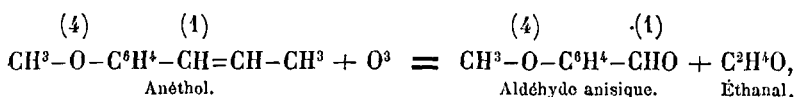
CORPS A FONCTION PHÉNOLIQUE ET A FONCTION ALDÉHYDIQUE

Préparations. — 1° *Avec les alcools correspondants.* — On prépare ces aldéhydes en oxydant les alcools phénols correspondants; ainsi, la saligénine donne l'aldéhyde salicylique :

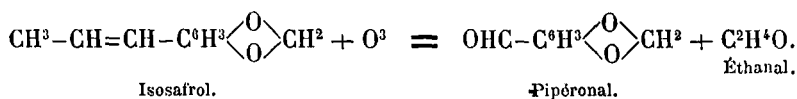


L'agent d'oxydation qui paraît convenir le mieux est l'acide chromique; mais, quand cela est possible, il est préférable de protéger la fonction phénolique, soit en l'acétylant, soit en la méthylant.

2° *Avec les dérivés à fonctions carbure éthylénique et phénolique.* — On oxyde les corps à fonction phénolique qui possèdent une fonction éthylénique au voisinage du noyau aromatique. Ainsi, l'anéthol donne l'aldéhyde anisique :

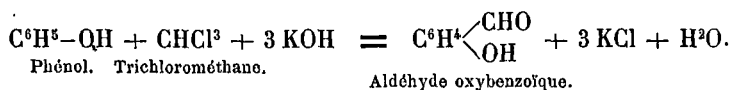


et l'isosafrol donne le pipéronal :



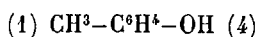
On peut se servir comme agent d'oxydation du permanganate ou de l'acide chromique, mais les fonctions phénoliques doivent être auparavant transformées en éthers oxydes ou éthers sels.

3° *Au moyen du chloroforme et des phénols.* — Le chloroforme réagit sur les phénols, en solution alcaline, pour donner naissance à des aldéhydes phénols (Reimer et Tiemann) :

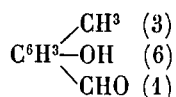


Il se forme, règle générale, deux isomères dans cette réaction. Ainsi, le phénol ordinaire donne de l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde paraoxybenzoïque.

Cependant, quand la position para ou les positions ortho sont occupées, on n'obtient qu'un seul dérivé : tel est le cas du paracrésol :



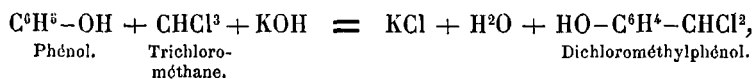
qui donne l'aldéhyde homosalicylique :



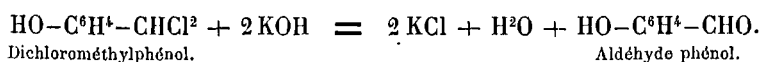
On dissout une molécule de phénol dans trois molécules de soude, on y ajoute, peu à peu, le chloroforme et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de celui-ci; on acidule par un acide étendu, on extrait l'aldéhyde au moyen de l'éther et on distille ce dernier. Le mélange d'aldéhydes reste comme résidu. On entraîne par la vapeur d'eau qui enlève le dérivé ortho et laisse le dérivé para.

On rectifie ensuite par distillation, soit à l'air libre, soit dans le vide.

On peut expliquer le mécanisme de la réaction de la façon suivante : le chloroforme, en présence de l'alcali, attaque le noyau en donnant de l'acide chlorhydrique qui est neutralisé par l'alcali :

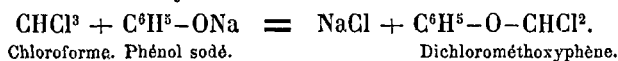


puis, le dérivé dihalogéné réagit à son tour sur la potasse pour donner un chlorure alcalin et un aldéhyde:

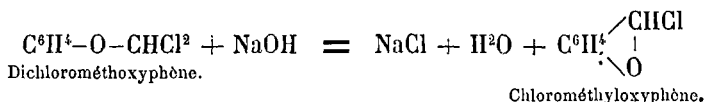


Mais il est plus vraisemblable que la réaction se passe comme il suit :

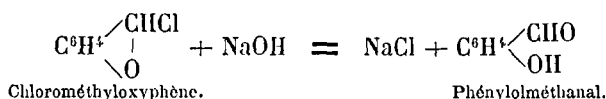
Le chloroforme attaque d'abord la fonction phénolique en donnant un éther oxyde dichloré :



En effet, le chloroforme ne réagit pas sur les éthers oxydes des phénols; puis, sous l'influence de l'alcali, il y a élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique entre le noyau et le dérivé chloré :



Enfin, sous l'influence ultérieure de la soude, il y a saponification du dérivé chloré et ouverture de la chaîne :

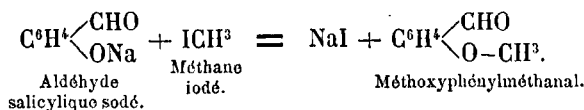


Propriétés. — Les aldéhydes phénols présentent tous les caractères des aldéhydes. Ils se combinent avec le bisulfite de sodium. Les combinaisons des dérivés ortho sont peu solubles dans l'eau, celles des dérivés para le sont davantage.

Hydrogénés, ils donnent les alcools et, oxydés, les acides correspondants.

Les aldéhydes phénoliques ortho sont généralement solubles dans l'eau et peu solubles dans le chloroforme.

Ils donnent, par l'action des anhydrides d'acides, des éthers sels de la fonction phénolique. Les éthers oxydes, que l'on obtient par l'action des iodures alcooliques sur les dérivés sodés des aldéhydes, sont remarquables par leur stabilité vis-à-vis des agents de saponification :

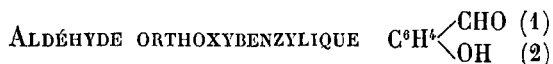


Les aldéhydes phénols ortho sont entraînés par la vapeur d'eau, les dérivés para ne le sont pas. Cependant, les éthers oxydes correspondants le sont facilement. Tel est le cas de l'aldéhyde anisique (4) $\text{CH}_3\text{-O-C}^6\text{H}^4\text{-CHO}$ (1).

Ils sont relativement stables vis-à-vis des agents d'oxydation. C'est à cette stabilité qu'il faut attribuer la propriété que possèdent les aldéhydes n'ayant qu'une fonction phéno-

lique de ne pas réduire la liqueur de Fehling. Ils sont solubles dans les alcalis grâce à leur fonction phénolique.

**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION PHÉNOL
ET UNE FONCTION ALDÉHYDE**



. *Syn.* : Aldéhyde salicylique, méthylalphénol, oxyphénylméthanal.

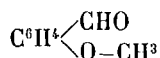
On le trouve à l'état de liberté dans les fleurs de l'ulmaire (*spiræa ulmaria*) dans quelques autres variétés de spirées, dans la racine et les tiges du *crepis foetida* et dans les racines de *polygala* où elle existe probablement à l'état de glucoside.

On le prépare soit en oxydant la salicine ou la saligénine, soit au moyen de la réaction de Reimer et Tiemann par l'action du chloroforme sur le phénol en solution sodique.

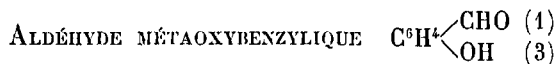
Il bout à 196°,5, fond à 20° et possède une densité supérieure à celle de l'eau. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; ne réduit pas la liqueur de Fehling et se colore en violet intense, en solution aqueuse, sous l'influence du perchlorure de fer étendu.

Oxydé, il donne naissance à l'acide salicylique. Hydrogéné, il fournit la saligénine.

Son éther méthylique :



bout à 238° et fond à 35°.

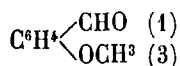


On l'obtient en réduisant l'acide métaoxybenzoïque par l'amalgame de sodium en liqueur faiblement acide; ou bien, on diazote l'aldéhyde méta-aminobenzylrique au moyen de l'acide azoteux et de l'acide sulfurique.

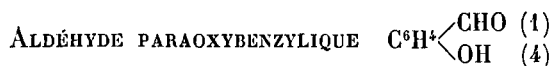
L'aldéhyde cristallise dans l'eau et fond à 104°. Il est soluble

dans l'alcool et l'éther et se colore faiblement en violet par le perchlorure de fer.

Son éther méthylique :



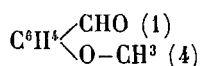
bout à 230°.



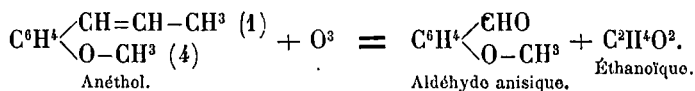
Il se forme, en même temps que l'aldéhyde salicylique, par l'action du chloroforme sur le phénol en liqueur alcaline.

Le produit de la réaction est acidulé et entraîné par la vapeur d'eau qui sépare le phénol et l'aldéhyde salicylique. Le résidu est filtré et épuisé au moyen de l'éther. Celui-ci abandonne l'aldéhyde par évaporation. Il fond à 116° et se sublime sans décomposition. Il se colore faiblement en violet sous l'influence du perchlorure de fer en solution aqueuse.

Son éther méthylique est l'aldéhyde anisique :

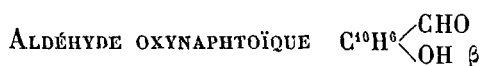


On le prépare en oxydant l'anéthol ou plus simplement l'essence d'anis ou de badiane qui sont formées essentiellement par de l'anéthol au moyen du mélange chromique :



Le produit de l'oxydation est entraîné par la vapeur d'eau et combiné au bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique, lavée à l'alcool et traitée par la soude, régénère l'aldéhyde anisique pur. On peut employer les essences de fenouil et d'estragon qui renferment de l'anéthol ou de l'estragol.

L'aldéhyde anisique bout à 248° et a pour densité 1,1228 à 18°. Il est très peu soluble dans l'eau froide. Son odeur agréable le fait employer comme parfum (aubépine).



Syn. : Naphtolaldéhyde, oxynaphtylméthanal.

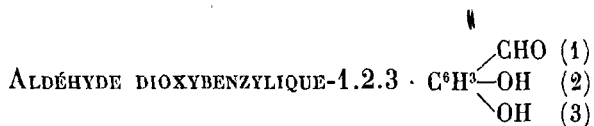
On le prépare par la méthode de Reimer. Il fond à 76°, est difficilement volatil avec la vapeur d'eau, se dissout dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

Il se colore en brun sous l'influence du perchlorure de fer en solution aqueuse.

CORPS POSSÉDANT DEUX FONCTIONS PHÉNOL ET UNE FONCTION ALDÉHYDE

Ces aldéhydes réduisent pour la plupart les sels des métaux nobles.

Des six isomères possibles dérivés du benzène, on en connaît quatre; l'un de ceux-ci, l'aldéhyde protocatéchique, présente une certaine importance, car un de ses éthers méthyliques constitue la *vanilline* et son éther méthylénique le *pipéronal*.

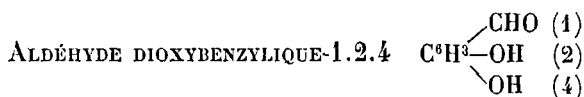


On connaît l'un de ses éthers monométhyliques qui se forme, en même temps que la vanilline, par l'action du chloroforme sur le gayacol en présence de soude.

Il répond à l'une des deux formules suivantes; probablement à la seconde :

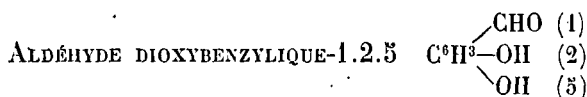


Il distille à 268° dans un courant d'acide carbonique et possède l'odeur de l'aldéhyde salicylique.



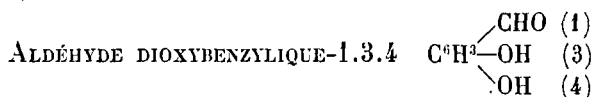
Syn. : Aldéhyde résorcylique.

Obtenu avec la résorcine, le chloroforme et la soude, il fond à 134°-135°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.



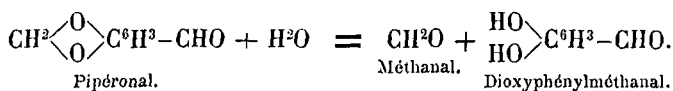
Syn. : Aldéhyde gentisique.

Préparé en partant de l'hydroquinone par la méthode de Reimer et Tiemann, ce corps fond à 99°. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

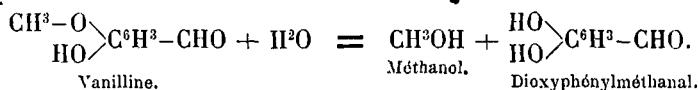


Syn. : Aldéhyde protocatéchique.

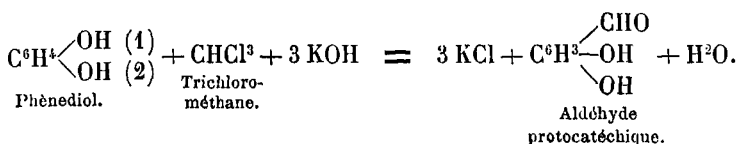
On l'obtient en chauffant en vase clos, à 200°, le pipéronal avec de l'acide chlorhydrique étendu :



ou encore, en chauffant la vanilline ou l'isovanilline, dans les mêmes conditions et avec le même acide :

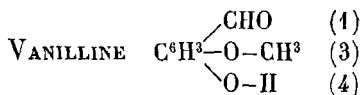
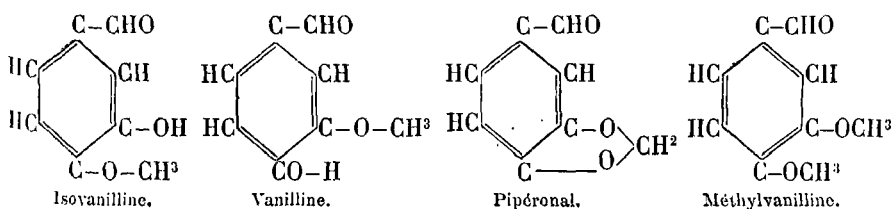


On le prépare synthétiquement, en traitant la pyrocatechine par le chloroforme en solution alcaline :



Ce corps se dissout facilement dans l'eau et fond à 150°. Il réduit les sels d'argent et donne avec le perchlorure de fer en solution aqueuse une coloration verte, comme le fait la pyrocatechine.

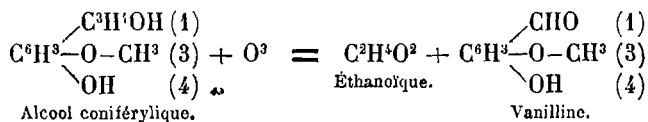
Il peut donner naissance à deux éthers monoéthylques, à un éther méthylénique et à un éther diméthylque. Ces divers corps constituent : la vanilline, l'isovanilline, le pipéronal et la méthylvanilline :



Syn. : Aldéhyde méthylprotocatéchnique, ou plutôt éther méthylque de l'aldéhyde protocatéchnique.

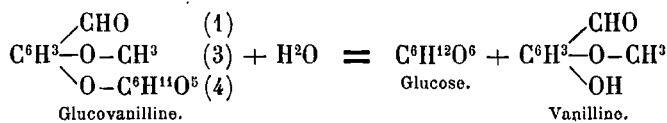
On trouve la vanilline dans les fruits de diverses vanilles (*vanilla planifolia* : 2 p. 100) et dans un grand nombre de fleurs de la famille des Orchidées. On la trouve encore dans le benjoin de Siam. On a signalé sa présence dans les mélasses de betterave (*beta vulgaris*) et aussi dans la substance ligneuse d'un grand nombre de plantes.

Préparations. — 1° *Au moyen de l'alcool coniférylique.* — On la prépare en oxydant l'alcool coniférylique ou la coniférine par le mélange chromique (Tiemann et Haarmann) :

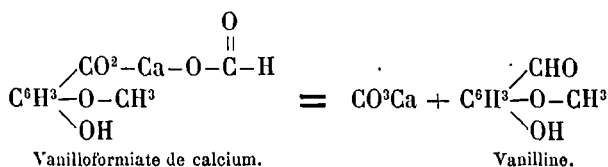


La coniférine, oxydée, donne la *glucovanilline* qui est dédou-

blée en vanilline et en glucose par l'émulsine ou les acides étendus :



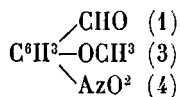
2° *Au moyen du formiate et du vanillate de calcium.* — On l'obtient encore en chauffant un mélange de formiate et de vanillate de calcium :



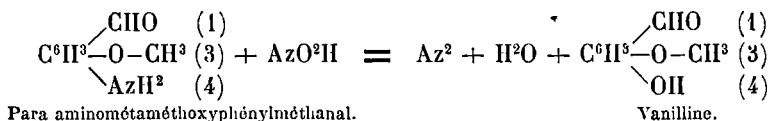
3° *Au moyen du gayacol et du chloroformé.* — Il se forme en même temps l'aldéhyde méthoxysalicylique.

4° *Par l'oxydation de l'eugénol, ou mieux de l'isoeugénol.* — L'oxydation de l'eugénol, de l'olivile, ou mieux de l'isoeugénol par le permanganate de potassium en fournit une certaine quantité.

On a encore préparé la vanilline au moyen de l'aldéhyde paranitro-métaméthoxybenzylrique :



en réduisant le groupement nitré et en-le diazotant ensuite :

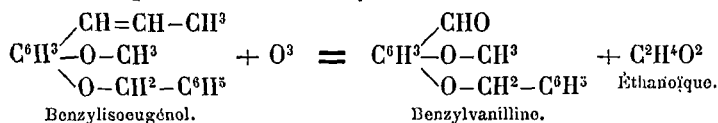


On l'extrait de la vanille en épuisant les gousses par l'alcool et l'éther; le résidu étheré est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole.

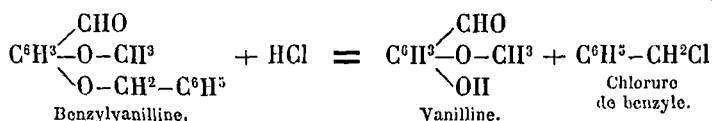
Le procédé synthétique qui donne les meilleurs résultats paraît être l'oxydation de l'isoeugénol, ou plutôt de son dérivé

acétylé ou benzylé par le permanganate de potassium ou le mélange chromique.

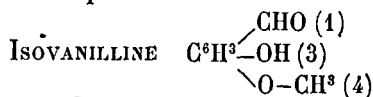
Ainsi, le benzylisoeugénol, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, donne la benzylvanilline :



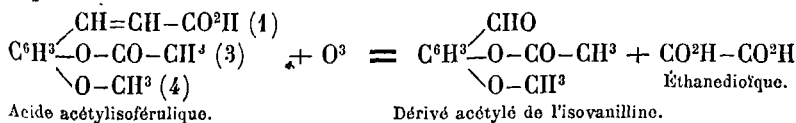
Ce dérivé benzylé, mis à froid en présence d'acide chlorhydrique concentré, donne le chlorure de benzyle et la vanilline :



La vanilline cristallise en aiguilles fusibles à 84°. Elle bout à 285° dans un courant d'acide carbonique. Elle possède l'odeur de vanille. Elle est peu soluble dans l'eau à froid, environ 1 p. 100, elle est soluble dans l'alcool et l'éther, soluble à chaud dans la ligroïne et peu à froid. Elle se colore en bleu par le perchlorure de fer. Elle est réputée décomposer les carbonates, mais c'est là une erreur¹. En revanche, elle est soluble dans les alcalis caustiques. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique en vase clos, à 180°, elle donne de l'aldéhyde protocatéchique. Fondue avec les alcalis, elle fournit de l'acide protocatéchique. Il y a oxydation du groupement fonctionnel aldéhyde et saponification de l'éther oxyde. Hydrogénée, elle donne l'alcool vanillique. Il faut une oxydation énergique pour la transformation en acide vanillique.

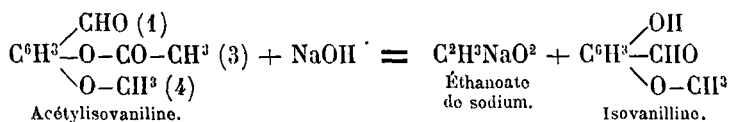


On l'obtient en oxydant le dérivé acétylé de l'acide isoféru-
lique :



1. J'ai, en effet, trouvé qu'elle ne décompose pas le carbonate de soude même en solution chaude.

Ce dérivé acétylé, saponifié par la soude, donne l'isovanilline :

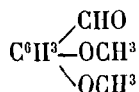


On l'obtient encore par méthylation de l'aldéhyde protocatéchique.

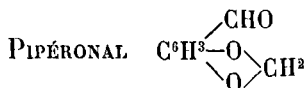
Cristaux monocliniques fusibles à 116°-117°. L'isovanilline est inodore à froid et sent la vanille et l'anis à chaud.

Elle ne se colore pas par le perchlorure de fer.

L'éther diméthylé de l'aldéhyde protocatéchique :

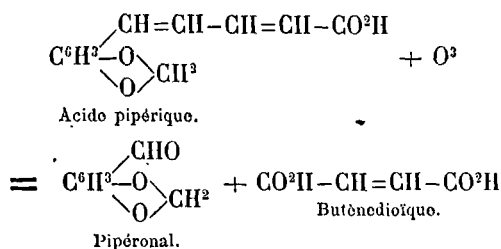


que l'on peut préparer en méthylation la vanilline ou l'isovanilline, fond à 42° et bout à 283°. Il est presque insoluble dans l'eau et sent la vanille.



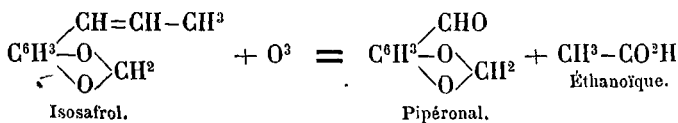
Syn. : Aldéhyde méthylènedioxybenzylique, méthènedioxyphénylméthanal.

On l'obtient en oxydant l'acide pipérique par le permanganate de potassium :



L'acide gras bibasique formé est oxydé à son tour.

On le prépare en oxydant l'isosafrol par le permanganate de potassium :



Cristaux fusibles à 37°, bouillant à 263°.

Ce corps est soluble dans environ 600 parties d'eau froide.

Il possède une odeur mixte de vanilline et de coumarine et est employé en parfumerie sous le nom d'*héliotropine*.

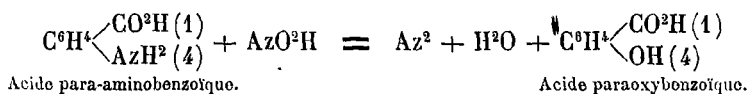
PHÉNOLS A FONCTION ACIDE

Les corps de cette classe possèdent dans leur molécule, en même temps qu'une fonction acide, une ou plusieurs fonctions phénol.

Préparations. — On peut les préparer en partant d'un acide et lui créer une fonction phénol ou partir d'un phénol, et lui créer une fonction acide.

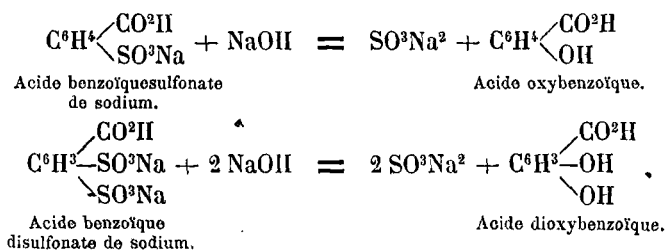
EN PARTANT DE CORPS A FONCTION ACIDE

1° *Au moyen des acides à fonction amine phénolique.* — On obtient les acides qui ne renferment qu'une fonction phénolique, en diazotant les acides aromatiques possédant une fonction amine phénolique :



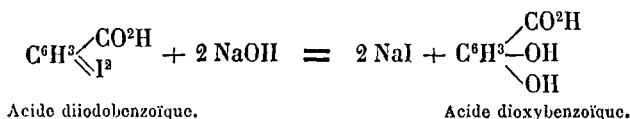
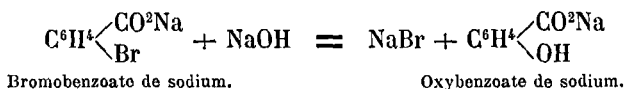
Cette réaction est parfois applicable pour la production des acides polyphénoliques, mais pas toujours, la diazotation entraînant quelquefois la formation d'un diazophénolé interne (voy. Diphénols).

2° *Au moyen des acides sulfonés.* — On les prépare encore en fondant avec de la soude ou de la potasse les dérivés sulfonés des acides aromatiques :



Ces deux réactions sont identiques à celles utilisées pour la création des fonctions phénoliques à partir des carbures.

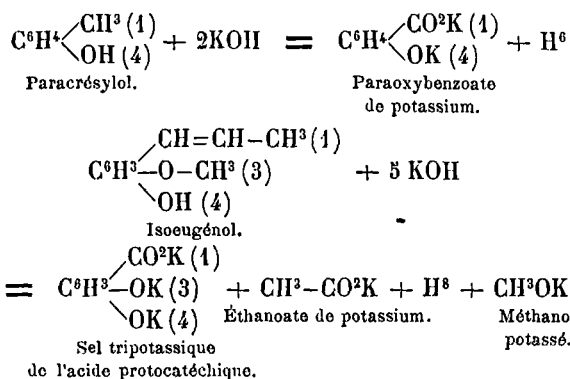
3° *Au moyen des acides halogénés.* — On peut encore chauffer vers 280°-300° avec un alcali un acide halogéné dans le noyau :



EN PARTANT DE CORPS A FONCTION PHÉNOL

On peut former les acides phénols en créant une fonction acide sur un corps renfermant déjà une ou plusieurs fonctions phénoliques.

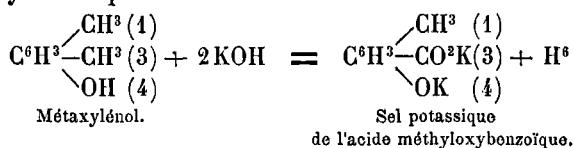
1° *Paroxydation, au moyen des alcalis, des chaînes latérales des corps à fonction phénolique.* — Ainsi, en chauffant les homologues du phénol avec de la potasse, vers 300°, on obtient les oxyacides correspondants :



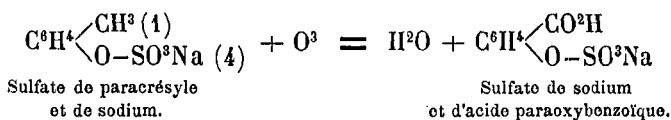
Dans ce dernier cas, il y a eu en même temps saponification de la fonction éther oxyde.

Si le corps renferme plusieurs chaînes grasses, c'est généralement la chaîne voisine de l'oxyhydride phénolique qui est oxydée.

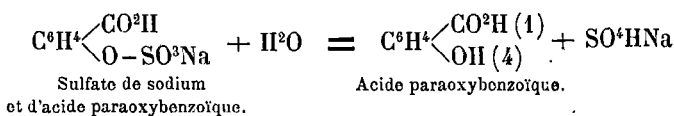
Ainsi, le métaxylénol 1. 3. 4, donne dans ce cas l'acide méthoxybenzoïque 1. 3. 4 :



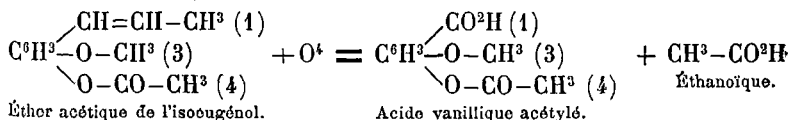
2° *Par oxydation des chaînes latérales.* — Au lieu de réaliser cette oxydation au moyen d'un alcali, on peut employer les oxydants ordinaires, mais il faut alors protéger la fonction phénolique en la combinant, soit à l'acide acétique, soit à l'acide sulfurique :



L'éther sulfurique est ensuite saponifié soit par un alcali, soit par un acide :

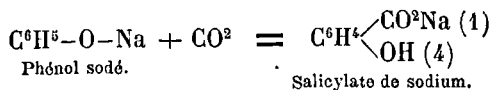


L'éther acétique de l'isoeugénol donne, dans ces conditions, de l'acide vanillique :

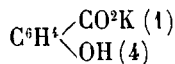


On voit que c'est là le procédé ordinaire de création des fonctions acides.

3° *Par fixation d'acide carbonique sur les phénols.* — Il existe une méthode spéciale de préparation des oxyacides et qui consiste à faire réagir l'acide carbonique soit libre, soit naissant, sur les phénols sodés ou potassés. Le phénol sodé donne naissance avec l'acide carbonique libre au salicylate de sodium :

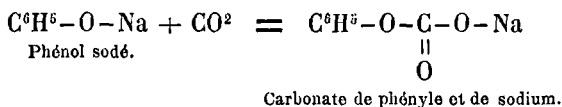


Si l'on opère à basse température (120°-150°), avec l'acide carbonique libre, on obtient dans le cas particulier le dérivé ortho, avec le sodium ou le potassium indifféremment. Si, au contraire, on opère vers 260°, on obtient seulement le dérivé para avec le potassium :

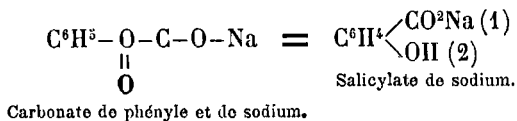


et le dérivé ortho avec le sodium.

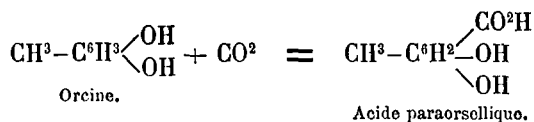
L'acide carbonique réagit à froid sur le dérivé métallique du phénol pour donner un éther monophénylique de l'acide carbonique :



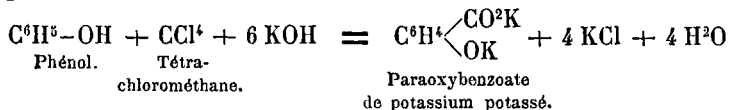
puis, ce composé subit une transposition moléculaire et donne le sel de sodium de l'acide phénol correspondant :



L'orcine donne de même l'acide paraorsellique :



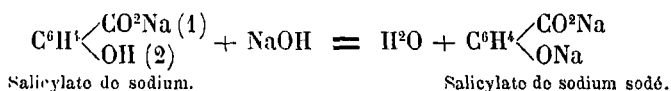
Pour effectuer cette réaction, on peut employer le tétrachlorure de carbone et opérer en solution alcoolique en présence de potasse :



L'acide carbonique naissant se fixe, dans ces conditions, surtout en position para relativement à l'oxyhydre : il se forme toutefois un peu de dérivé ortho. Si la position para est prise, on obtient seulement le dérivé ortho.

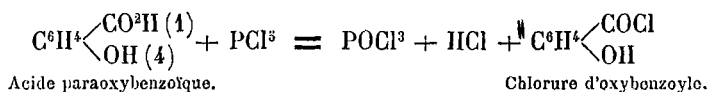
Propriétés physiques. — Les acides phénols sont solides, incolores, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Leur solubilité dans l'eau augmente avec le nombre de leurs oxydrides. Dissous dans les alcalis, ils se colorent généralement en brun par oxydation au contact de l'air.

Propriétés chimiques. — Les acides phénols décomposent les carbonates par leur fonction acide, mais sont susceptibles de donner au contact des alcalis caustiques, suivant le nombre de fonctions phénoliques qu'ils renferment, des sels polybasiques, leurs fonctions phénoliques entrant en réaction :

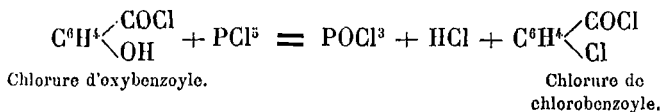


Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, les sels terreux ne le sont pas.

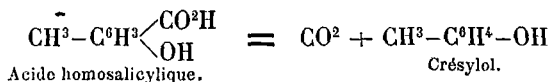
1° *Action du perchlorure de phosphore.* — Les hydracides ne réagissent pas sur la fonction phénolique, mais le perchlorure de phosphore transforme le groupement fonctionnel acide en groupement fonctionnel chlorure d'acide :



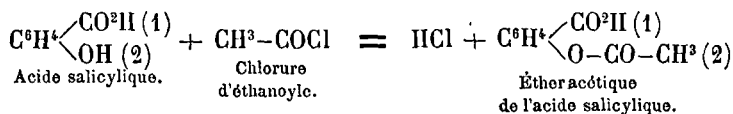
Le groupement phénolique n'est attaqué que difficilement, mais fournit finalement, en présence d'un excès de réactif, le dérivé halogéné correspondant :



2° *Action de la chaleur en présence des bases alcalino-terreuses.* — Les oxyacides, chauffés en présence de chaux ou de baryte, donnent des phénols qui en diffèrent par une molécule d'anhydride carbonique en moins. La plupart du temps, la chaux ou la baryte sont inutiles pour provoquer ce dédoublement :



3° *Action des chlorures d'acides.* — Les chlorures d'acides réagissent sur la fonction phénolique, en donnant les éthers sels correspondants :



CORPS MONOPHÉNOLIQUES ET MONOACIDES

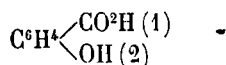
Les oxyacides en position ortho sont solubles dans le chloroforme froid. Les dérivés para ne le sont pas.

Les dérivés ortho sont volatils avec la vapeur d'eau, tandis que les dérivés méta ne le sont pas.

Les dérivés ortho se colorent en bleu ou en violet sous l'influence du perchlorure de fer en solution aqueuse. Les dérivés méta ne se colorent généralement pas.

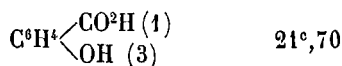
Les dérivés méta sont plus stables que les dérivés ortho et para qui, chauffés avec de l'acide chlorhydrique, perdent de l'acide carbonique. Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, les dérivés méta donnent naissance à des solutions rouge foncé, en même temps qu'il se forme des oxyanthraquinones.

Nous avons vu que les diphénoles en position ortho dégagent moins de chaleur en se combinant aux alcalis que leurs isomères méta et para; nous trouvons qu'il en est de même pour les acides phénols ortho. En effet, l'acide salicylique :

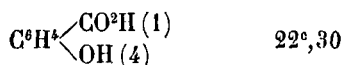


dégage au contact d'un excès de soude 13°^c.22

Le dérivé méta :



Le dérivé para :

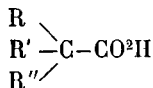


Mais la chaleur de neutralisation au contact d'une seule molécule de soude est sensiblement la même pour les trois iso-

mères : 12°80; 12°99; 12°73; et les vitesses d'éthérisation des acides phénoliques dont l'oxydyle est éthérisé (Mentchoutkine) les rapprochent des acides monobasiques. Voici le tableau des vitesses et des limites d'éthérisation pour les trois acides oxybenzoïques :

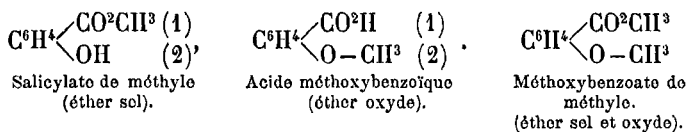
	Vitesse.	Limite.
$C^6H^4 \begin{cases} \text{CO}^2H & (1) \\ \text{OCH}^3 & (2) \end{cases}$	3,67	
$C^6H^4 \begin{cases} \text{CO}^2H & (1) \\ \text{OCH}^3 & (3) \end{cases}$	4,54	70,86
$C^6H^4 \begin{cases} \text{CO}^2H & (1) \\ \text{OCH}^3 & (4) \end{cases}$	5,31	71,44.

La vitesse d'éthérisation est comparable à celle des corps qui ont leur groupement fonctionnel acide fixé à un atome de carbone tertiaire :



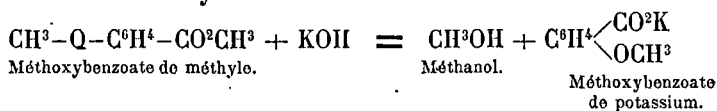
ÉTHERS DES ACIDES PHÉNOLS

Ces oxyacides peuvent former avec les radicaux alcooliques soit des éthers sels, soit des éthers oxydes, soit des corps à la fois éthers sels et éthers oxydes; ainsi, l'acide salicylique donne :

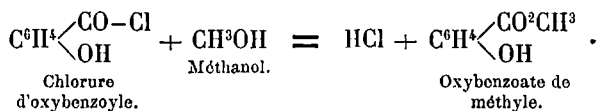


Préparations. — En chauffant ces acides avec deux molécule d'alcali et deux molécules de chlorure ou d'iodure de méthyle, on éthérifie à la fois la fonction acide et la fonction phénol, l'acide salicylique donne ainsi le méthoxybenzoate de méthyle : $CH^3 - O - C^6H^4 - CO^2CH^3$.

Si l'on chauffe ces diéthers avec un alcali, de préférence en solution alcoolique, on saponifie la fonction éther sel et, seule, la fonction éther oxyde subsiste :



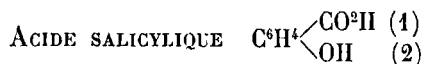
Pour obtenir les éthers sels, on peut faire réagir les chlorures d'acides aromatiques sur les alcools :



ou encore, on peut chauffer le mélange d'alcool et d'acide à étherifier soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec l'acide sulfurique.

Propriétés. — Les éthers oxydes ne se colorent plus par le perchlorure de fer; les éthers sels, au contraire, réagissent encore, la fonction phénolique étant libre.

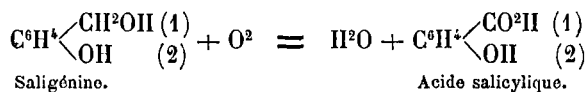
L'acide iodhydrique ou la fusion avec la soude les ramènent à l'état d'oxyacides.



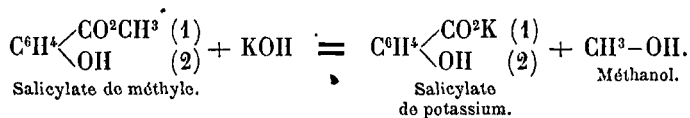
Syn. : Acide orthoxybenzoïque, phénylométhanoïque, phénolméthylloïque. 1. 2.

L'acide salicylique se trouve à l'état d'éther méthylique (éther sel) dans les fleurs d'ulmaire, dans l'essence de *gaultheria procumbens* où il accompagne un terpène. Les *gaultheria punctata* et *leucocarpa* renferment ce même éther à l'état de pureté. L'éther méthylsalicylique existe encore, à l'état de glucoside probablement, dans diverses plantes appartenant aux genres *Polygala* et *Monotropa* (Bourquelot).

Préparations. — On l'a préparé successivement par l'oxydation de la saligénine :



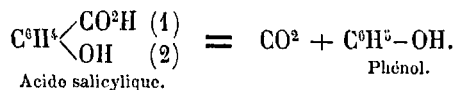
Par la saponification de l'essence de *Wintergreen* (*gaultheria procumbens*) :



On l'a obtenu par la fusion avec un alcali de l'indigo, de la

coumarine, de l'orthocrésol, de l'acide orthotoluènesulfonique, de la salicine, et par diazotation de l'acide orthoaminobenzoïque. On le prépare aujourd'hui par l'action de l'acide carbonique sur le phénol sodé ou potassé. A froid, on obtient le carbonate de phényle et de sodium qui se transforme à chaud en salicylate (voy. Généralités).

L'acide salicylique cristallise dans l'eau en fines aiguilles. Il fond à 155°-156°. Il est volatil avec la vapeur d'eau et se sublime sans décomposition. Cent parties d'eau à 15° en dissolvent 0^{sr},225, et à 100°, 7^{sr},925. Il est soluble dans le chloroforme. Chauffé brusquement, il donne du phénol et de l'anhydrique carbonique :

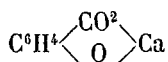


mais, chauffé avec précaution et dans certaines conditions, il se transforme en salicylate de phényle (voy. salol). Il est facilement oxydé par le mélange chromique.

Il donne avec le perchlorure de fer une coloration violette intense.

Il ne doit pas se colorer quand on le dissout à froid dans l'acide sulfurique. L'acide nitrique le transforme en acide picrique et le chlore en chloranile.

On peut le séparer de ses deux isomères en le traitant par de l'eau de chaux à l'ébullition ; on obtient ainsi un précipité insoluble de salicylate basique de calcium :

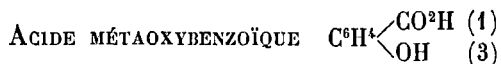


Syn : Éther méthylsalicylique.

Cet éther forme la majeure partie des essences de gaultheria (Wintergreen) d'où on peut le retirer, mais on le prépare synthétiquement en chauffant un mélange d'alcool méthylique, d'acide salicylique et d'acide sulfurique (Cahours). On distille

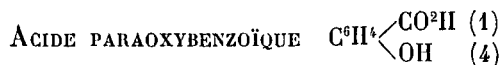
de nouveau l'huile passée à la distillation, on la lave à l'eau, on la sèche et on la rectifie.

Le salicylate de méthyle bout à 224° et a pour densité à 16° $D = 1,1819$. Il se colore en violet au contact du perchlore de fer en solution aqueuse étendue.



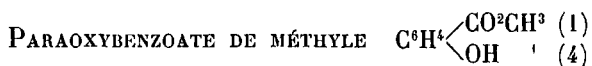
On l'obtient en diazotant l'acide méta-aminobenzoïque, ou en fondant avec la soude les dérivés de l'acide benzoïque, chlorés, bromés, iodés ou sulfonés en méta.

Il fond à 200° et se sublime sans décomposition. Il est soluble dans 260 fois son poids d'eau à 0°.



On l'obtient en fondant avec un alcali le benjoin, le sang dragon, l'aloès, le paracrésol, l'acide anisique et les dérivés de l'acide benzoïque, chlorés, bromés, iodés ou sulfonés en para. On peut de même diazoter l'acide para-aminobenzoïque, mais on le prépare par l'action de l'acide carbonique sur le phénol potassé chauffé vers 220°, ou par l'action du tétrachlorure de carbone sur le phénol en solution alcoolique et alcaline.

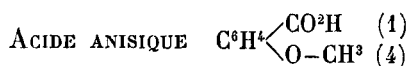
Il cristallise dans l'eau avec une molécule de ce solvant qu'il perd à 100°. Il fond à 210° en se décomposant légèrement et il est soluble dans 580 parties d'eau à 0°. Il ne se colore pas par le perchlore de fer.



On l'obtient en chauffant l'acide paraoxybenzoïque en solution sodique avec une molécule d'iodure de méthyle.

Il fond à 117° et distille à 283°.

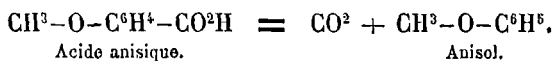
L'éther oxyde correspondant est l'acide anisique.



Syn. : Acide paraméthoxybenzoïque.

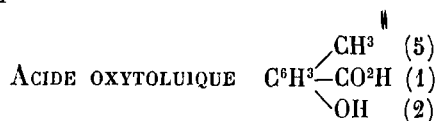
On peut employer pour l'obtenir les essences d'anis, de fenouil, d'estragon, de badiane. On le prépare encore en méthyplant les deux fonctions de l'acide paraoxybenzoïque, puis en saponifiant par un alcali la fonction éther sel.

Il fond à 184° et bout à 280°; il est soluble dans l'eau bouillante et l'alcool froid. Distillé sur de la chaux ou de la baryte, il donne de l'anisol et de l'acide carbonique :



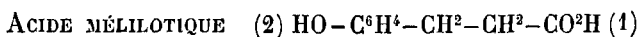
L'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique le transforment, à chaud, en acide paraoxybenzoïque.

Parmi les dix isomères connus des acides oxytoluïques, nous ne citerons que l'acide crésotinique qui a été préconisé en thérapeutique.



Syn. : Acide crésotinique α , acide para-homosalicylique.

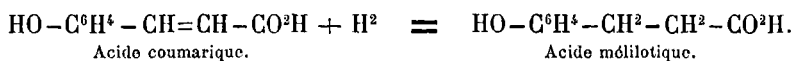
Obtenu par fixation d'acide carbonique sur le paracrésol, ce corps se présente sous forme de longues aiguilles fusibles à 151°, volatiles avec la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau et se colore en violet sous l'influence du perchlorure de fer en solution aqueuse étendue.



Syn. : Acide hydrocumarique, acide hydroxycinnamique.

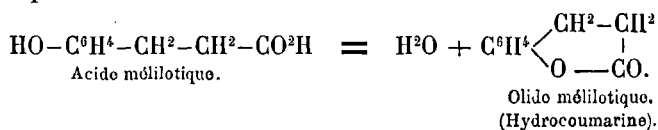
On le trouve à l'état libre dans le mélilot (*melilotus officinalis*) où il accompagne la coumarine. On le prépare en hydro-

génant la coumarine ou l'acide coumarique par l'amalgame de sodium :

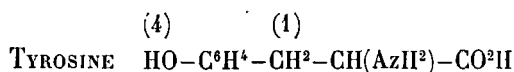


Il fond à 83°. Il est soluble dans vingt parties d'eau, et se colore en bleu en présence d'une solution aqueuse de perchlore de fer.

Son caractère fondamental est de se transformer facilement en olide, ce qui est normal, les groupements acide et phénol étant en position δ :



A ce groupe se rattache la tyrosine, qui possède en plus une fonction amine dérivée d'un alcool secondaire.



Syn. : Acide paraoxyphénylaminopropionique, oxyphénylpropanaminoïque.

On trouve la tyrosine dans le foie après un empoisonnement par le phosphore, ou dans certaines maladies du foie. On l'a signalée dans l'urine de l'homme, dans la cochenille, dans la mélasse de betterave. On la trouve, à côté de la leucine, dans les produits de la décomposition des matières albuminoïdes sous l'influence des alcalis, et on l'obtient en traitant les plumes, les cheveux, les cornes de bœuf par l'acide sulfurique étendu.

On la prépare au moyen des cornes.

On en a également retiré des tubercules de dahlia, de la betterave, de la pomme de terre et de certains champignons appartenant au genre *Russula* (Bertrand).

On précipite le suc de ces plantes par l'alcool; la liqueur filtrée, évaporée en consistance de sirop clair, laisse déposer la tyrosine que l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Elle forme de fines aiguilles à éclat soyeux, fusibles à 235°, solubles dans 254 parties d'eau froide. Elle est soluble dans les

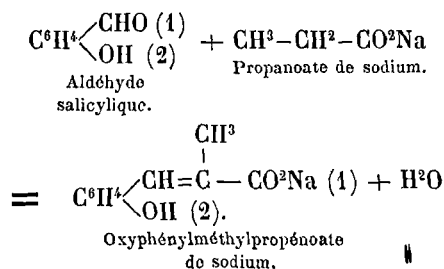
alcalis et possède le pouvoir rotatoire gauche, le carbone possédant la fonction amine étant asymétrique.

Elle s'oxyde au contact de l'air, sous l'influence d'un ferment soluble spécial, la *tyrosinase* (Bertrand).

PHÉNOLS A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE ET A FONCTION ACIDE

Nous n'étudierons que le groupe de l'acide coumarique et de son olide (lactone), la coumarine.

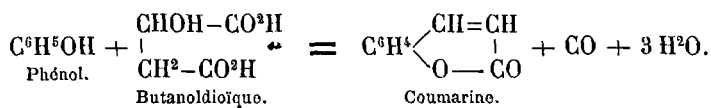
1° On prépare les homologues de la coumarine ou de l'oxyacide correspondant, en condensant les aldéhydes phénols en position ortho avec le sel de sodium d'un acide organique, en présence d'un anhydride d'acide (Perkin) :



L'acide, mis en liberté et chauffé, donne la méthylcoumarine. La fixation du groupe aldéhydique se fait toujours sur l'atome de carbone voisin de la fonction acide. On peut employer l'anhydride acétique comme agent de condensation. Il se fait toujours, en même temps, par perte d'acide carbonique, le phénol à fonction carbure éthylénique correspondant.

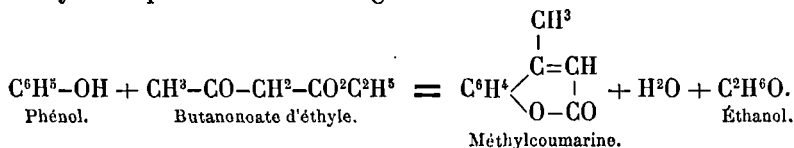
2° On obtient la coumarine et ses homologues en chauffant les phénols avec l'acide malique, en présence d'acide sulfurique (von Pechmann).

Le phénol ordinaire donne ainsi la coumarine :



Enfin, on obtient encore les coumarines, en faisant réagir,

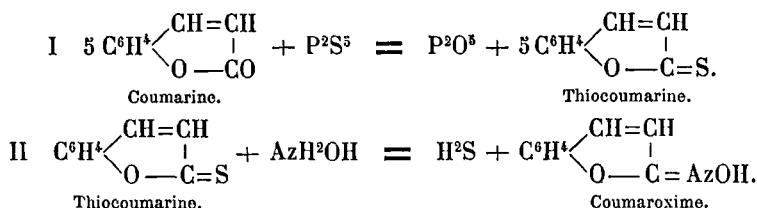
en présence d'un corps avide d'eau, les phénols sur l'éther acétylacétique ou ses homologues :



On opère généralement la déshydratation au moyen de l'acide sulfurique concentré et froid.

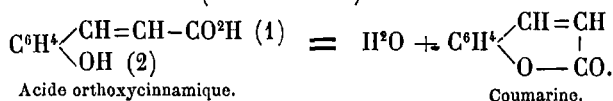
Propriétés. — Les coumarines sont solides, et possèdent, en général, des odeurs agréables.

Les coumarines, traitées par le sulfure de phosphore, donnent des thiocoumarines, et celles-ci donnent naissance avec l'hydroxylamine, à de l'hydrogène sulfuré et à une oxime. Voici ces deux réactions :

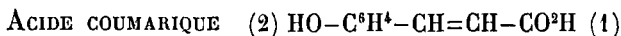


Cette réaction offre un certain intérêt, car le groupement lactonique se conduit ici comme un groupement cétonique.

Les acides coumariques, traités par les agents de déshydratation, en particulier par l'acide bromhydrique à froid, se transforment en olides (coumarines) :



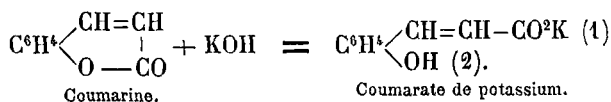
Inversement, les coumarines, chauffées avec les alcalis, en solution alcoolique, régénèrent l'acide phénol correspondant.



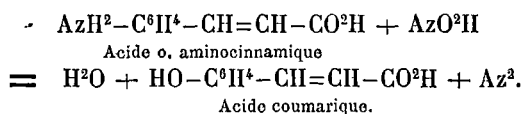
Syn. : Acide orthoxycinnamique, oxyphénylpropénoïque.

On le trouve dans le mélilot (*melilotus officinalis*), le faham (*angrecum fragrans*), la fève tonka (*coumarouna odorata* ou *dipterix odorata*) où il existe à côté de la coumarine.

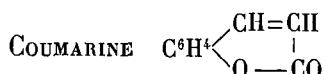
On l'obtient en hydratant la coumarine, sous l'influence de la potasse alcoolique :



On le prépare en diazotant l'acide orthoaminocinnamique en présence d'acide sulfurique :

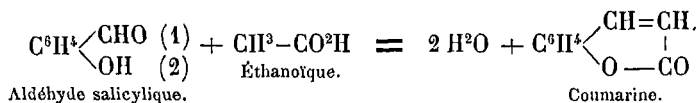


Il forme de longues aiguilles fusibles à 207°-208° et n'est pas volatil sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau. Mis en présence d'acide bromhydrique à froid, il se transforme en coumarine.



La coumarine existe dans les plantes où nous avons signalé l'acide coumarique; on la trouve aussi dans l'aspérule (*asperula odorata*), dans l'*anthoxanthum odoratum* et dans d'autres plantes encore où elle est décelée par son odeur.

On l'obtient synthétiquement en faisant réagir sur l'aldéhyde salicylique l'acétate de sodium et l'anhydride acétique (Perkin) :



L'atome d'oxygène de la fonction aldéhydique s'élimine sous forme d'une molécule d'eau avec deux atomes d'hydrogène du groupement méthyle de l'acide acétique, et l'on obtient ainsi l'acide coumarique qui, par perte d'eau, donne l'olide correspondant, c'est-à-dire la coumarine.

On la prépare au moyen des fèves tonka que l'on épuise à

chaud avec de l'alcool à 80 p. 100. Les solutions alcooliques distillées laissent comme résidu la coumarine que l'on purifie. Elle forme des cristaux rhombiques, fusibles à 67° et bout à 290°.

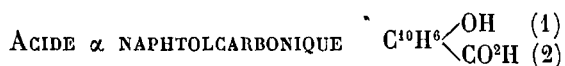
Elle possède une odeur agréable. Elle est assez soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther.

GROUPE NAPHTALÉNIQUE

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION PHÉNOL ET UNE FONCTION ACIDE

Les monophénols dérivés du naphthalène et possédant un groupement fonctionnel acide peuvent exister sous quatorze formes isomériques, puisque ce sont des dérivés bisubstitués du naphthalène. On en connaît neuf; on les désigne sous les noms d'acides *oxynaphthoïques* ou d'*acides naphtholcarboniques*, en indiquant par des lettres ou des chiffres la place des deux fonctions dans la molécule.

Ils se forment par les méthodes générales que nous avons indiquées, à savoir : la fixation d'acide carbonique sur un naphthol sodé, la diazotation d'un acide à fonction amine phénolique ou la fusion d'un acide sulfoné avec la potasse.



Il se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 185°, peu solubles dans l'eau chaude, mais solubles dans l'alcool et l'éther. Il se colore en bleu intense sous l'influence du perchlore de fer.



Obtenu au moyen du dérivé sulfoné correspondant; il fond à 234°-237° en se sublimant; il est facilement soluble dans l'eau bouillante et donne avec le perchlore de fer en solution aqueuse un précipité violet.

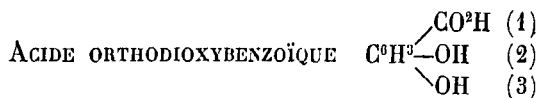


Obtenu par la diazotation de l'amine acide correspondante.

Il fond à 106°, est très soluble dans l'eau et se caractérise facilement par la formation d'une olide fusible à 108° et qui se sublime en aiguilles.

Nous passerons sous silence les autres acides phénols du groupe naphthalénique, car ils ne présentent rien de particulier.

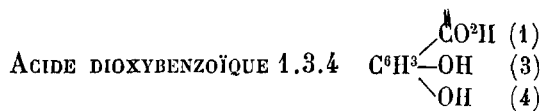
POLYPHÉNOLS A FONCTION ACIDE



Syn. : Acide pyrocatechine-orthocarbonique.

On l'obtient en fondant l'acide méta-iodosalicylique avec un alcali.

Il fond à 204° et se colore en bleu par le perchlorure de fer.



Syn. : Acide protocatechique.

Il existe dans les fruits de *Illicium religiosum*.

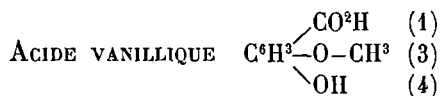
On l'obtient en fondant avec un alcali l'acide anisique sulfoné, le paracrésol sulfoné, l'acide métaoxybenzoïque sulfoné, l'acide bromanisique, l'acide paraoxybenzoïque chloré, bromé, iodé ou sulfoné, l'eugénol, la vanilline, l'acide vanillique, le pipéronal, l'acide pipéronylique, l'acide pipérique, les catéchines, la maclurine, les résines de gayac et de benjoin, le sang-dragon, etc.

On l'obtient synthétiquement en chauffant à 140° la pyrocatechine avec le carbonate d'ammoniaque.

On le prépare au moyen de l'acide paraoxybenzoïque chloré ou en fondant le kino avec la soude.

Il fond à 199° et se décompose par la distillation sèche en pyrocatechine et acide carbonique.

Il est soluble dans environ 50 fois son poids d'eau à la température ordinaire et donne avec le perchlorure de fer une coloration verte intense.



Syn. : Acide méthylprotocatéchique; méthoxyphénylométhanoïque.

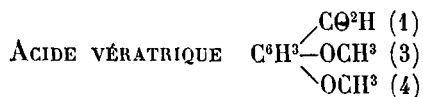
On l'obtient par oxydation de la coniférine, de l'acétyl-eugénol, de l'acétylvanilline et de l'acide acétylisoférulique que l'on saponifie ensuite.

Il fond à 207° et se dissout dans environ 850 fois son poids d'eau à la température ordinaire. Distillé sur de la chaux, il donne du gayacol (1) HO-C⁶H⁴-O-CH³ (2). Il ne se colore pas en présence du perchlorure de fer en solution aqueuse.



On le prépare en méthyliant l'acide protocatéchique au moyen de la soude et du chlorure ou de l'iodure de méthyle. Le méthyle se fixe en para.

Il fond à 250° et ne se colore pas par le perchlorure de fer.

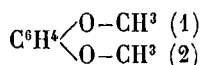


Syn. : Acide diméthoxybenzoïque.

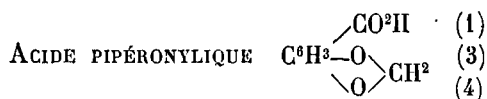
Il existe en petite quantité dans les semences de cévadille (*Schaenocaulon officinale*). On peut le préparer en méthyliant l'acide vanillique ou l'acide isovanillique, ou en oxydant le méthylisoeugénol.

Il se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 179°5, solubles dans 2150 fois leur poids d'eau à 14°.

Distillé en présence de baryte, il donne le *vératrol* :

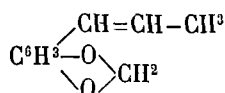


éther diméthylrique de la pyrocatechine.



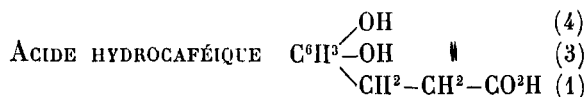
Syn. : Éther méthylénique de l'acide protocatechique, méthènedioxybenzoïque.

On le trouve dans l'écorce de coto; on l'obtient en oxydant l'acide pipérique ou le pipéronal, au moyen du permanganate, mais on le prépare en oxydant l'isosafrol :



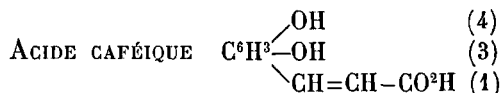
par le même agent.

Il fond à 227°-228°. Il est presque insoluble dans l'eau froide; fondu avec un alcali, il donne de l'acide protocatechique.



On l'obtient en hydrogénant l'acide caféique par l'amalgame de sodium; ce sont des cristaux rhombiques solubles dans l'eau et réduisant la liqueur de Fehling.

POLYPHÉNOLS A FONCTION ACIDE ET A FONCTION CARBURE NON SATURÉ



Syn. : Acide dioxycinnamique.

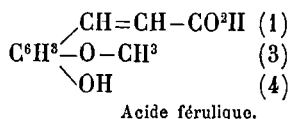
On l'a trouvé dans la ciguë (*Cicuta virosa*).

On le prépare en chauffant pendant une heure l'extrait de

café avec de la potasse. On laisse refroidir, on acidule et on épuise au moyen de l'éther. Le résidu de la distillation étherée, décoloré au noir animal, est purifié par cristallisation dans l'eau. L'extrait de café en fournit ainsi 12 à 14 p. 100.

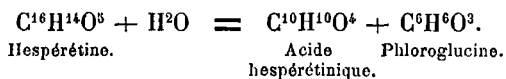
Prismes ou lamelles jaunes, très solubles dans l'eau, se colorant en vert par le perchlorure de fer.

Son éther méthylique en méta :



n'est autre que l'*acide férulique* qui existe dans l'*asa foetida*.

Son éther méthylique en para est l'*acide isoférulique* ou *hespérétinique* que l'on obtient en méthylant l'acide caféique ou au moyen de l'*hespérétine* qui, sous l'influence de l'ébullition avec la potasse, se dédouble en acide isoférulique et en phloroglucine :



L'acide isoférulique forme des aiguilles fusibles à 228°. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Il ne se colore pas sous l'influence du perchlorure de fer.

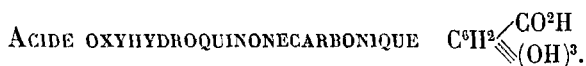
TRIPHÉNOLS A FONCTION ACIDE

Parmi les acides appartenant à ce groupe, l'acide gallique offre, au point de vue général, une importance considérable, car il se forme dans le dédoublement du tanin, corps très répandu dans les végétaux élevés en organisation.



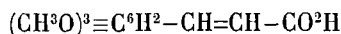
Syn. : Acide trioxybenzoïque.

On l'obtient en chauffant le pyrogallol (phénetriol 1.2.3) avec le carbonate d'ammonium. Il est constitué par des aiguilles à éclat soyeux, solubles dans 767 parties d'eau à 12°,5. Il est soluble dans l'éther et moins dans l'alcool. Il se colore en violet au contact d'une solution très étendue de perchlorure de fer.

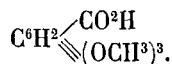


On ne connaît que ses éthers.

L'éther triméthylé s'obtient en oxydant par le permanganate de potassium l'éther triméthylé de l'acide esculétinique :



L'éther :

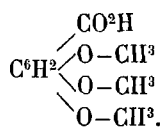


fond à 109°.



On l'obtient en chauffant pendant quelques minutes la phloroglucine en solution aqueuse avec le carbonate de potassium.

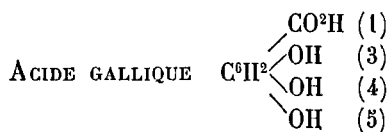
Soluble dans l'alcool et l'éther et peu dans l'eau, ce corps se colore en bleu intense par le perchlorure de fer. L'éther méthylé des fonctions phénoliques :



Acide asaronique.

est l'*acide asaronique* que l'on prépare en oxydant l'*asarone* au

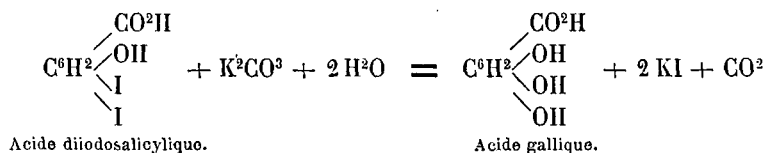
moyen du permanganate de potassium en solution aqueuse. Il fond à 144° et bout à 300°; il est peu soluble dans l'eau.



Syn. : Acide trioxybenzoïque 1, 3, 4, 5.

L'acide gallique existe dans un certain nombre de végétaux; on l'a trouvé dans le sumac, le dividivi (*Cæsalpinia coriaria*), la busserolle (*Arctostaphylos uva ursi*), dans l'écorce de racine de grenadier (*Punica granatum*), dans le thé (*Thea chinensis*). Il est possible que la présence de cet acide dans ces plantes soit due au dédoublement du tanin.

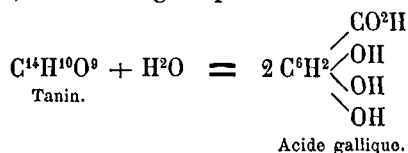
On réalise la synthèse de l'acide gallique en chauffant à 130° l'acide diiodosalicylique avec une solution aqueuse de carbonate de potassium (Lautemann) :



Cette réaction, qui serait en contradiction avec la formule que nous avons donnée, a été démentie par M. Demole.

On peut encore fondre avec un alcali l'acide bromoprotocatéchique, l'acide diiodoparaoxybenzoïque ou l'acide bromovératrique. On l'obtient encore en chauffant à 130° le kino avec de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, mais on le prépare au moyen de la noix de galle.

On laisse macérer la noix de galle pendant plusieurs jours dans l'eau; le tanin se dissout et l'on abandonne aux moisissures la liqueur décantée. Le tanin se dédouble rapidement, par hydratation, en acide gallique :



Les moisissures qui provoquent ce dédoublement sont *l'aspergillus niger*, le *penicillium glaucum* et le *sterigmatocystis nigra* (Van Tieghem).

L'acide gallique formé est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante d'où il se dépose avec une molécule d'eau de cristallisation. Il forme des aiguilles ou des prismes tricliniques perdant leur eau de cristallisation vers 120° et fondant en se décomposant de 222° à 240°. Il est soluble dans environ 130 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante.

L'éther en dissout 2,5 pour 100 à 15°, l'alcool absolu 27,95 (Bourgoin).

La distillation sèche le transforme en pyrogallol par perte d'acide carbonique. Il réduit la liqueur de Fehling et sa tendance à l'oxydation est telle qu'il absorbe avec une grande énergie l'oxygène de l'air en présence des liqueurs alcalines, en donnant la *galloflavine*, matière colorante du groupe de la xanthone.

Le perchlorure de fer, en solution très étendue, fournit un précipité bleu noir qui se redissout dans un excès de perchlorure avec une teinte verte.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne de l'acide rufigallique (voy. Hexaoxyanthraquinone).

Oxydé au moyen de l'acide arsénique ou de l'iode, il fournit de l'acide ellagique.

L'acide gallique ne précipite pas la gélatine de ses solutions, ce qui le distingue des tanins. Il se colore en rouge au contact d'une solution de cyanure de potassium; la coloration disparaît par le repos, mais reparaît par agitation.

Il donne des sels et des éthers par ses fonctions acide et phénol.

TANINS

Il existe dans un grand nombre de plantes des substances amorphes, solubles dans l'eau, qui précipitent la gélatine et la plupart des alcaloïdes de leurs solutions et qui donnent avec le perchlorure de fer des précipités ou des colorations variant du

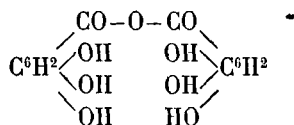
noir bleuâtre au vert. On a donné à ces substances le nom générique de tanins. Les combinaisons qu'elles forment avec la gélatine ou les matières albuminoïdes analogues sont impu-
rescibles.

Parmi ces composés, les uns donnent dans leur dédoublement, sous l'influence des acides, naissance à une ou plusieurs molécules de sucre et à des acides à fonction phénolique ou des polyphénols, ce sont des glucosides (voy. ce mot), les autres, au contraire, se dédoublent en deux molécules d'acides à fonction phénolique; tel est le tanin proprement dit.

On est loin de connaître tous ces corps. Leur étude est, en effet, très difficile et nous allons voir qu'en ne considérant que ceux formés par l'union de deux molécules d'acide gallique avec élimination d'une molécule d'eau, on peut en prévoir un certain nombre; de plus, la plupart d'entre eux ne sont pas cristallisés et il est vraisemblable qu'une même plante puisse renfermer deux ou plusieurs tanins de propriétés extrêmement voisines, ce qui présente les plus grandes difficultés pour leur séparation.

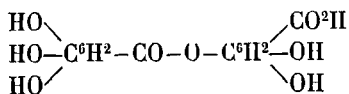
L'acide gallique, corps une fois acide et trois fois phénol, peut donner un anhydride d'acide. Il peut réagir par sa fonction acide sur la fonction acide ou sur les fonctions phénol d'une molécule voisine; il peut également se combiner par ses fonctions phénoliques avec les fonctions phénoliques d'une molécule voisine; nous aurons ainsi trois classes de composés :

1° *Des anhydrides d'acides :*



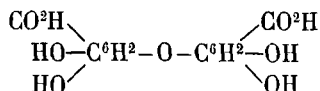
qui ne seront pas stables en présence de l'eau et que nous pouvons par conséquent éliminer.

2° *Des éthers sels phénoliques*

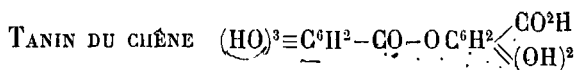


qui seront stables. Ils posséderont encore une fonction acide et seront cinq fois phénol; c'est à ce type qu'appartient le tanin de la noix de galle. Nous pouvons avoir trois isomères de ce corps, suivant la position de la fonction phénol qui aura été étherifiée par la fonction acide.

3° *Des éthers phénoliquess :*



corps deux fois acide et quatre fois phénol. Ces corps seront stables et pourront exister sous six formes isomériques.



Syn. : Tanin, tannin, acide digallique, acide tannique.

On ne connaît pas complètement la constitution du tanin, en ce sens que l'on ne sait pas quel est l'oxyhydrile qui est étherifié par la fonction acide.

M. Schiff a réalisé la synthèse d'un corps répondant à la formule du tanin, en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide gallique, ou encore en soumettant à l'ébullition avec de l'acide arsénique une solution aqueuse d'acide gallique. Ce corps, qui présente les propriétés du tanin, lui est peut-être identique.

Préparations. — On le prépare au moyen des galles de chêne.

La noix de galle, finement pulvérisée, est épuisée, dans un appareil à déplacement, par un mélange d'eau, d'alcool et d'éther. Le liquide qui s'écoule se divise en deux couches : une supérieure étherée, renfermant des matières colorantes, de l'acide gallique, de l'acide ellagique, etc., une inférieure aqueuse, qui contient le tanin à l'état de dissolution. On évapore à l'étuve ce dernier liquide et on obtient un tanin spongieux.

Pour le purifier, il suffit de l'agiter avec un mélange d'eau et d'éther. L'éther enlève les matières étrangères qu'il pourrait

encore contenir et la solution aqueuse de tanin est de nouveau évaporée.

Propriétés. — Le tanin est amorphe, jaunâtre, à saveur très astringente. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et tout à fait insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

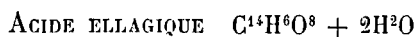
Chauffé, il fond vers 210° et se décompose en donnant naissance à de l'anhydride carbonique, à du pyrogallol et à de l'acide métagallique,

Il est inaltérable à l'air sec, mais, dans un milieu humide, il absorbe de l'oxygène, dégage de l'anhydride carbonique et se transforme partiellement en acide gallique. Cette décomposition est activée en présence d'une trace d'alcali.

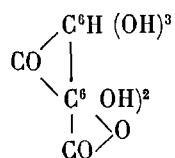
Le tanin réduit les sels d'or et d'argent et aussi la liqueur de Fehling. Il rougit le tournesol, donne avec les bases des sels non cristallisables et du reste peu stables.

Il précipite l'émétique, l'albumine, la gélatine, les sels d'alcaloïdes, l'empois d'amidon, etc.

Ses solutions sont précipitées par les acides minéraux, le chlorure de sodium et l'acétate de potassium. Un lambeau de peau fraîche l'enlève complètement à ses solutions, en donnant une combinaison impulrescible. C'est sur cette propriété que repose le tannage des peaux.



On considère l'acide ellagique comme étant un dérivé de la fluorénone et on lui donne la formule suivante :



ce qui en fait un corps à la fois cétone et olide possédant cinq fonctions phénols.

On le trouve dans certains bézoards orientaux qui contiennent en même temps de l'acide *lithofellique*, dans les gousses du di-

vidi (*cæsalpinia coriaria*), dans les mirobolans, dans les écorces de chêne et de sapin.

On l'obtient synthétiquement, comme nous l'avons vu, en oxydant l'acide gallique.

On le prépare au moyen du tanin de l'écorce de racine de grenadier qui se dédouble, à chaud, sous l'influence des acides étendus en sucre et en acide ellagique.

Il se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune très peu soluble dans l'eau bouillante, légèrement soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Il se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune brun. Il se colore au contact du perchlorure de fer en bleu vert, puis en bleu noir.

Il fournit un dérivé pentacétylé.

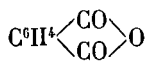
CORPS A FONCTION PHÉNOLIQUE ET A FONCTION LACTONIQUE

PHTALÉINES

On donne le nom de *phtaléines* à des matières colorantes résultant de la condensation de l'anhydride phtalique avec les phénols (Baeyer).

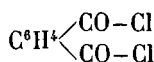
Constitution. — Leur constitution est établie de la manière suivante :

L'anhydride phtalique :

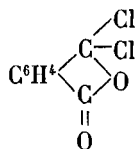


PCCl⁵

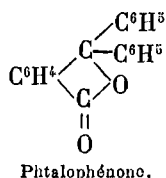
donne naissance avec le perchlorure de phosphore, non pas au chlorure de phtalyle symétrique ?



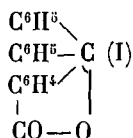
mais à un chlorure dissymétrique :



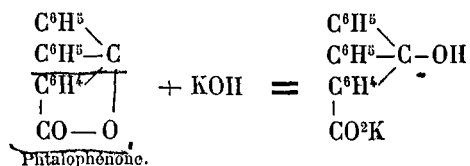
Ce chlorure réagit sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance au corps :



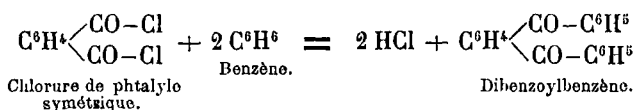
que l'on désigne sous le nom de *phtalophénone*. C'est ce groupement qui est le *chromophore* dans les matières colorantes de ce groupe; si, en effet, on introduit des groupes oxhydryle ou des groupements amine (chromogènes) par substitution dans les phényles, on obtient des matières colorantes. On voit qu'elles appartiennent au groupe du triphénylméthane; en effet, la phtalophénone possède au carbone (I) trois restes phényle dont l'un sert à constituer la fonction lactone :



La constitution de la phtalophénone est bien telle qu'on la voit ci-dessus, car, sous l'influence des alcalis concentrés, elle donne naissance au sel de l'oxyacide correspondant à la lactone :

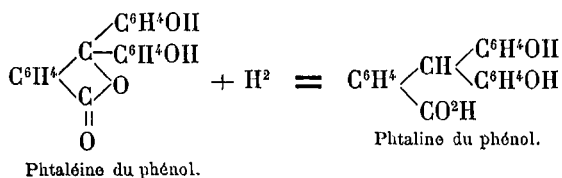


Si, au contraire, elle dérivait du chlorure de phtalyle symétrique, elle aurait fourni par l'action du benzène et du chlorure d'aluminium un corps possédant deux fonctions cétoniques :



Propriétés.— Les phtaléines, traitées par l'hydrogène naissant, fixent H² et donnent naissance aux corps désignés sous le nom de *phtalines*.

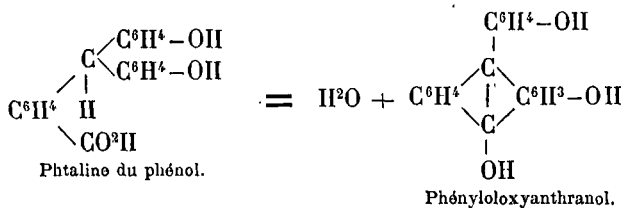
Dans ceux-ci la fonction lactone a disparu et l'on se trouve en présence d'un corps à fonction acide; ainsi, la phtaléine du phénol donne la *phtaline du phénol* :



Les phtalines sont incolores, mais s'oxydent au contact de l'air pour donner des phtaléines. C'est le carbone tertiaire qui donne naissance à une fonction alcool et celle-ci réagit sur la fonction acide en éliminant de l'eau et en régénérant la lactone primitive.

Les phtalines, mises en présence de l'acide sulfurique, se déshydratent et donnent naissance à des *phtalidines*.

Les phtalidines sont des dérivés de l'anthracène; ainsi, la phtalidine obtenue au moyen de la phtaline du phénol n'est autre chose qu'un dérivé dihydroxylé d'un phénylanthranol :



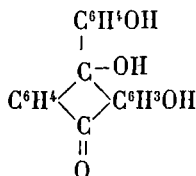
L'oxygène bivalent de l'acide s'élimine avec un atome d'hydrogène du noyau d'un des deux restes phénoliques et en donnant avec l'atome d'hydrogène méthanique une molécule d'eau, en même temps qu'une liaison s'établit entre les deux atomes de carbone.

La constitution de ces phtalidines est nettement établie. En effet, la distillation de la phtalidine du phénol avec la poudre

de zinc fournit du phénylanthracène; l'anthranol, dans les mêmes conditions, donne de l'anthracène.

Enfin, l'oxydation des phtalidines donne naissance à des *phtalidéines*; celles-ci ne sont autre chose que des oxanthranols.

La phtalidine du phénol donne la phtalidéine dont voici la formule :



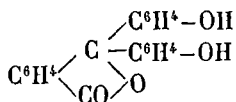
On voit donc que les phtalidines et les phtalidéines sont des dérivés de l'anthracène.

Observations sur la constitution des phtaléines.

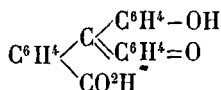
La constitution, telle qu'elle a été établie plus haut, rend parfaitement compte des faits fournis par l'histoire des phtaléines. Cependant, on a proposé de les envisager comme existant sous deux formes tautomériques.

Friedländer a attribué aux phtaléines libres la formule que nous avons adoptée et aux phtaléines à l'état de sel une formule quinonique.

Voici les deux schémas représentant la phtaléine du phénol :



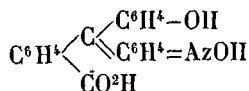
Formule lactonique.
(Phtaléine libre, incolore.)



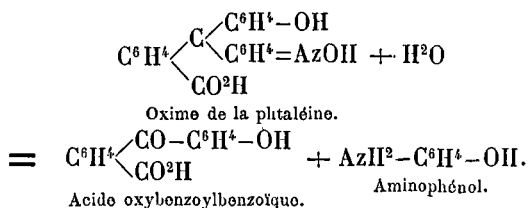
Formule quinonique tautomère.
(Phtaléine à l'état de sel, colorée.)

Les raisons qui ont poussé la plupart des chimistes à adopter cette façon de voir sont les suivantes :

1° La phtaléine du phénol donne avec l'hydroxylamine une oxime que l'on peut représenter par le schéma suivant :

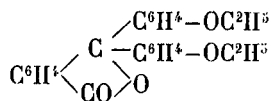


Cette réaction est faite en liqueur alcaline. Cette oxime, hydratée au moyen de l'acide sulfurique, se transforme quantitativement en aminophénol et acide oxybenzoylbenzoïque :



L'existence de cette oxime n'impliquerait pas celle d'une fonction cétonique (quinonique); en effet, la coumarine, corps à fonction lactonique, donne, dans des conditions spéciales une oxime, mais le dédoublement de l'oxime de la phtaléine sous l'influence de l'acide sulfurique montre que l'oxime n'est pas formée sur le groupement acide, ce qui nécessite dès lors l'existence d'une fonction cétonique. Malheureusement les oximes sont sujettes à caution à cause de la facilité avec laquelle elles subissent des transpositions moléculaires. Si l'on rapproche des phtaléines l'acide rosolique, à qui l'on attribue une formule de constitution quinonique, on est conduit à admettre que la formation des solutions colorées des phtaléines sous l'influence des alcalis, à partir des phtaléines incolores en solution neutre, est due à une transposition moléculaire qui a pour effet de faire passer la forme lactonique à l'état de forme quinonique.

MM. Haller et Guyot ont cherché à résoudre directement le problème de la constitution. Ils préparent d'abord avec le chlorure de phtalyle, le phénéthol et le chlorure d'aluminium une diéthoxyphthaléine :

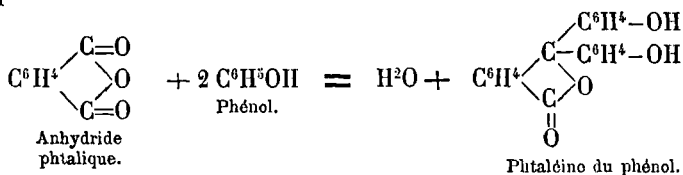


dont la constitution est démontrée par la synthèse; puis, partant de la phtaléine du phénol, ils la traitent par l'iode d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, et ils obtiennent un

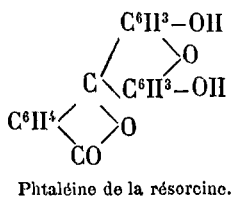
dérivé diéthylyé identique à celui obtenu en partant du phénéthol et du chlorure de phtalyle. Il s'ensuit donc que la phtaléine du phénol possède, même en liqueur alcaline, deux oxhydryles, à moins d'admettre une transposition moléculaire, peu probable dans ce dernier cas. On doit donc rejeter l'hypothèse de l'existence d'une fonction quinonique dans les phtaléines.

Préparations. — On prépare les phtaléines en faisant réagir le chlorure de phtalyle ou l'anhydride phtalique sur les phénols uni- ou plurivalents en présence d'un agent de déshydratation : acide sulfurique, chlorure de zinc, etc.

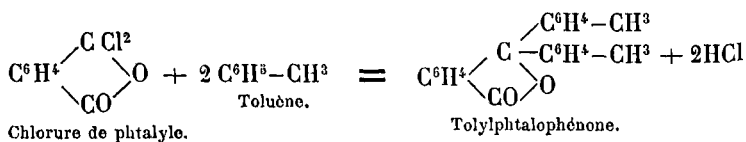
Le phénol et l'anhydride phtalique donnent ainsi la phtaléine du phénol :



Si le phénol est plurivalent, les oxhydryles de deux molécules phénoliques peuvent s'unir entre eux en donnant un anhydride (oxyde phénolique); le corps ainsi formé fait encore partie de la classe des phtaléines. Ainsi, la résorcine donne le dérivé suivant :

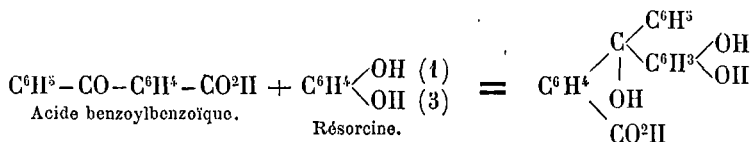


2° On obtient les phtaléines à fonction simple (lactones) en faisant réagir, comme nous l'avons vu, le chlorure de phtalyle sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium :

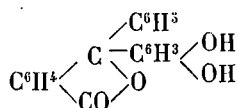


3° On obtient les phtaléines en chauffant l'acide benzoyl-

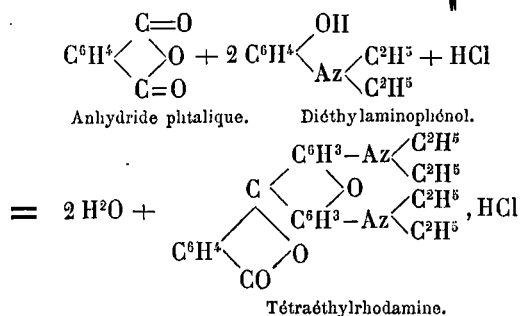
benzoïque avec les phénols. Ainsi, avec la résorcine, on obtient la réaction suivante :



puis l'oxyacide perd de l'eau en donnant la lactone (phtaléine) :



4° On prépare des phtaléines possédant en même temps des fonctions phénoliques et des fonctions amine phénolique, en faisant réagir l'anhydride phtalique sur les aminophénols, en présence des agents de déshydratation. On obtient ainsi des matières colorantes qui ont reçu le nom de *rhodamines*. Par exemple, en fondant l'anhydride phtalique avec le diéthylméta-aminophénol on obtient la rhodamine B. :

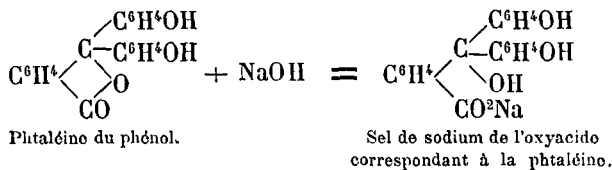


Propriétés physiques. — Les phtaléines sont incolores, elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'elles renferment des fonctions phénoliques libres, elles sont solubles dans les alcalis et les solutions sont colorées.

Par ébullition avec la soude ou la potasse, ou par le contact plus ou moins prolongé avec les alcalis caustiques, elles

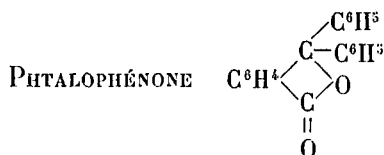
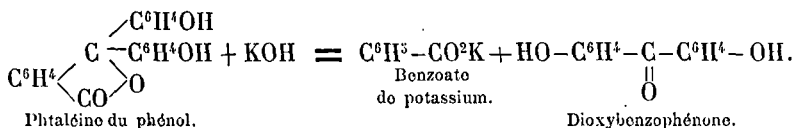
donnent naissance aux sels de l'oxyacide correspondant à la lactone ¹ :



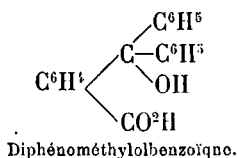
Ces sels sont incolores.

Les phtaléines donnent facilement naissance à des produits de substitution chlorés, bromés, iodés. Il se fixe ainsi deux ou quatre atomes d'élément halogène. Les dérivés halogénés de la phtaléine de la résorcine forment toute une série de matières colorantes utilisées pour la teinture de la soie, de la laine et du coton et que l'on désigne sous le nom d'*éosines*.

Fondues avec de la soude ou de la potasse, les phtaléines donnent naissance à des cétones à fonction phénolique et à un acide monobasique, le plus souvent l'acide benzoïque :



La phtalophénone est la lactone correspondant à l'acide :

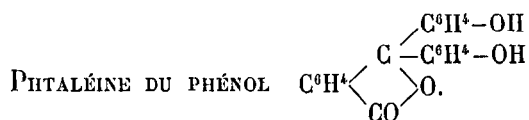


Celui-ci n'existe pas à l'état de liberté et, lorsqu'on cherche à l'isoler, donne immédiatement la lactone correspondante.

On obtient la phtalophénone en traitant à la température

i. La phtalophénone exige l'emploi d'une solution alcoolique alcaline.

de 40° un mélange de benzène et de chlorure de phtalyle par le chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction, décomposé par l'eau, est décanté et séché. On sépare le benzène par distillation; le résidu cristallise. La phtalophénone ainsi formée est purifiée par cristallisation dans l'alcool; elle fond à 115°. Elle est insoluble dans les alcalis, mais à chaud, les solutions alcooliques de potasse donnent le sel de potassium de l'oxyacide correspondant (acide à fonction alcoolique). Nitrée par l'acide azotique fumant, transformée en amine par l'hydrogène naissant, diazotée en liqueur sulfurique puis chauffée, la phtalophénone donne la phtaléine du phénol.

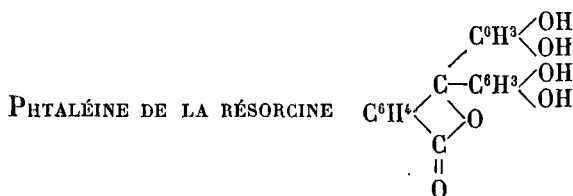


Syn. : Phénolphtaléine.

On prépare la phtaléine du phénol en chauffant l'anhydride phtalique avec de l'acide sulfurique et du phénol.

Le produit de la réaction est traité par l'eau et chauffé aussi longtemps qu'on perçoit l'odeur de phénol. Le résidu est dissous dans la soude et précipité par l'acide acétique.

La phtaléine du phénol fond vers 253°; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool. En solution alcaline étendue, elle est rouge. Cette solution rouge se décolore par addition d'un excès d'alcali ou lorsqu'on la chauffe. Il se forme dans ce cas le sel de l'acide alcool correspondant à la lactone, sel qui est incolore.



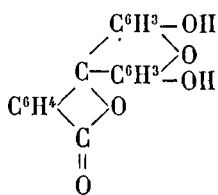
Syn. : Fluorescéine.

On l'obtient en chauffant pendant douze heures, à la température de 195°-200°, un mélange d'une partie d'anhydride phta-

lique et d'une partie et demie de résorcine. Après refroidissement, le produit de la réaction est lavé à l'eau bouillante, puis épuisé par l'alcool bouillant qui, en se refroidissant, abandonne la fluorescéine.

La fluorescéine se décompose avant de fondre; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Elle donne un anhydride lorsqu'on la chauffe à 100°. Cet anhydride est plus stable que le produit hydraté; il a pour formule de constitution :

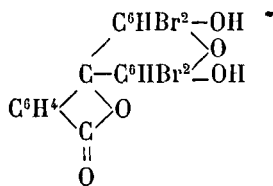


Fluorescéine.

La déshydratation s'est effectuée entre deux oxhydroyles phénoliques des deux molécules de résorcine.

La fluorescéine est soluble en liqueur alcaline et ses solutions sont, dans ces conditions, rouges ou jaune rougeâtre par transparence, et présentent par réflexion une belle fluorescence verte, surtout en solution étendue.

Lorsqu'on traite la fluorescéine en solution alcoolique par le brome (4 molécules), on obtient un dérivé tétrabromé dont les sels de potassium, de sodium, d'ammonium sont désignés sous le nom d'*éosines*. L'éosine a pour formule :



Éosine.

Ces éosines sont de belles matières colorantes rouges employées à teindre la soie, la laine ou le coton. Leur prix élevé en restreint généralement l'emploi à la teinture de la soie.

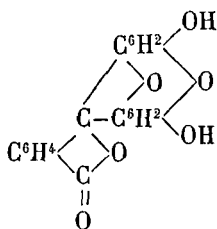
L'éther monométhylé d'une des fonctions phénoliques con-

stitue une matière colorante désignée sous le nom d'*érythrine* et l'éther monoéthylique sous celui de *primerose*. On connaît des produits iodés (*Erythrosine*), des produits chlorobromés (*Phloxine*), chloro-iodés (*Rose bengale*), bromonitrés (*Safrosine*) qui dérivent tous de la fluorescéine.

PHTALÉINE DU PYROGALLOL.

Syn. : Galléine.

On l'obtient par l'action, à 200°, de l'anhydride phtalique sur le pyrogallol; elle a pour formule :

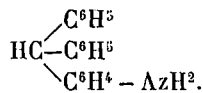


L'acide sulfurique la convertit à chaud en *céruléine* C²⁰H⁸O⁶.

CORPS A FONCTION AMINE PHÉNOLIQUE ET A FONCTION ALCOOL

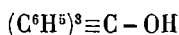
Ce groupe renferme des matières colorantes vertes, rouges ou bleues qui se rattachent au triphénylméthane, à ses homologues ou à des corps du même type; tel est le *diphénylnaphtylméthane*.

Si, dans le triphénylméthane, nous remplaçons un des atomes d'hydrogène du groupe phényle par un reste amidogène, nous obtenons un aminotriphénylméthane :

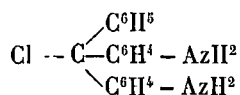


Nous pouvons remplacer, dans le reste amine, les atomes d'hydrogène par des restes de carbures gras ou aromatiques. Cet aminotriphénylméthane ou ses dérivés, oxydés, donnent nais-

sance aux alcools tertiaires correspondants. C'est l'atome de carbone gras qui est transformé par oxydation directe en fonction alcool tertiaire. Ces corps renferment dès lors le chromophore triphénylcarbinol (triphénylméthanol) :

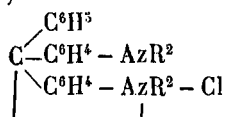


et les chromogènes AzH^2 ou AzHR , $\text{Az}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$, et sont aptes à posséder des propriétés colorantes. Cependant, les corps de ce type sont colorés mais ne sont pas des matières colorantes; il faut pour cela que deux au moins des groupements phényles soient aminés en position para pour obtenir une matière capable de teindre. Ainsi, le diaminotriphénylcarbinol, ou plutôt ses éthers halogénés :

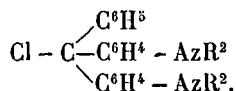


sont des matières colorantes.

Constitution. — Jusqu'à ces derniers temps, on pensait que la substance n'était colorante qu'à condition de donner un anhydride interne; ainsi, on attribuait au vert malachite la formule suivante dans laquelle R représente des restes méthyles (E. et O. Fischer) :



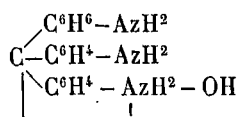
On en faisait ainsi un sel d'ammonium quaternaire. M. Rosenstiehl a montré que l'on devait considérer cette matière colorante comme l'éther d'un alcool tertiaire et que la formule devait être écrite :



La démonstration de M. Rosenstiehl est basée sur ce fait que les matières colorantes triaminées fixent quatre molécules d'hydracide. Or, la formule de M. Fischer n'ayant que trois

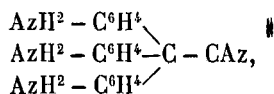
atomes d'azote salifiables, ne permettrait que la fixation de trois molécules de ces mêmes hydracides. De même, les matières colorantes diaminées (vert malachite) fixent trois molécules d'hydracide.

La constitution proposée par M. Rosenstiehl est encore appuyée par ce fait que ces matières colorantes donnent naissance à un alcool sous l'influence des alcalis ; or, si l'halogène était fixé sur un atome d'azote, il devrait se faire dans le cas des fuchsines un hydrate d'ammonium instable :



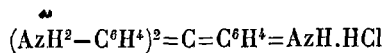
et non un alcool.

Enfin, ce qui porte encore à envisager le dérivé monohalogéné comme un éther chlorhydrique, c'est la formation d'un nitrile sous l'influence du cyanure de potassium ; le chlorhydrate de pararosaniline donne, par exemple, le triaminotriphényléthanenitrile :



corps incolore, comme on peut s'y attendre, puisque, en réalité, il correspond à la leucobase de la pararosaniline. Enfin, pour terminer, il suffit d'ajouter que les carbinols (alcools) correspondant à ces matières colorantes donnent des éthers oxydes que l'on obtient facilement par l'action de la potasse en solution alcoolique sur les éthers chlorhydriques (Rosenstiehl).

Il faut mentionner encore une formule due à M. Nietzki, dans laquelle un des groupements phénylamine serait à l'état de dérivé quinonique (imine) :



Elle prête aux mêmes critiques que la formule de MM. E. et

O. Fischer. Un corps ainsi constitué devrait, sous l'influence des alcalis, donner un dérivé différent de la leucobase de la pararosaniline par H^2 ou former un hydrate d'imine dont on ne connaît encore aucun représentant. Nous devons ajouter néanmoins que la mesure de la conductibilité électrique (A. Miolati) a montré que la fuchsine se comportait plutôt comme un sel que comme un éther, mais cette observation discordante a peu d'importance, car l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol est lui-même dissocié en majeure partie au contact de l'eau en alcool et acide chlorhydrique, aussi adopterons-nous la formule proposée par M. Rosenstiehl.

Alcools (carbinols). — Les alcools libres ne sont pas colorés et M. Prudhomme considère ces carbinols comme des bases puissantes, capables de fixer l'acide carbonique de l'air pour donner des sels colorés (éthers carboniques d'alcools) qui se décomposent, il est vrai, en donnant à chaud de l'anhydride carbonique et le carbinol incolore.

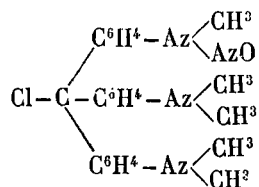
Tous les éthers halogénés du type du diaminotriphénylméthane où l'on a remplacé les atomes d'hydrogène des groupements amines par des restes alcoylés, appartiennent au groupement du vert malachite.

Ils ont un groupement phényle libre, c'est-à-dire n'ayant aucune substitution et ils sont tous verts.

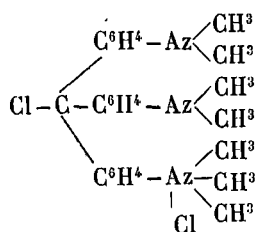
On peut néanmoins obtenir des verts d'un dérivé plus azoté, par exemple du triaminotriphénylméthane. Il suffit, pour cela, d'annihiler une des fonctions basiques; on y arrive en la transformant en amide, en dérivé nitrosé, ou encore en la faisant passer à l'état de sel d'ammonium quaternaire.

Ainsi, l'éther chlorhydrique de l'acétyltétraméthyltriaminotriphénylcarbinol est vert :

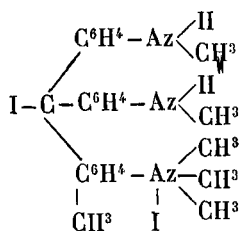
L'éther chlorhydrique du nitrosopentaméthyltriaminotriphénylcarbinol est vert :



l'éther chlorhydrique du chlorhydrate d'heptaméthyltriaminotriphénylcarbinol l'est également :



Il en est encore de même du *vert à l'iode* qui a pour formule :

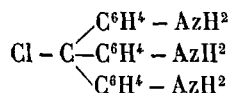


Ainsi, nous saisissons dès l'abord une relation entre la couleur de la matière colorante et sa constitution. Tout dérivé du diaminotriphénylméthane est vert ¹ et de plus, si dans un dérivé triaminé on annihile le caractère basique d'un des trois groupements AzH², celui-ci devient nul au point de vue de son action sur le reste de la molécule et la couleur obtenue est encore verte.

Si, dans les éthers du triphénylcarbinol on remplace, en posi-

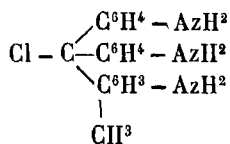
1. Il faut qu'il y ait au moins à chacun des atomes d'azote un atome d'hydrogène remplacé par un reste alcoolique.

tion para, les atomes d'hydrogène dans chacun des groupes phényle par des groupements amine, on obtient des matières colorantes rouges. Ainsi, la pararosaniline, matière colorante rouge, a pour formule :



Éther chlorhydrique du triaminotriphénylméthane.

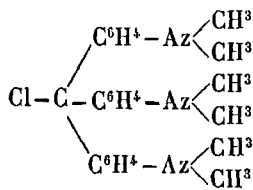
La fuchsine répond à la formule d'un homologue :



Éther chlorhydrique de l'aminotolyldiaminodiphénylméthanol.

Si l'on introduit dans les amidogènes des restes d'alcools (alcoyles), les matières colorantes tirent vers le violet et cela d'autant plus que le nombre d'atomes d'hydrogène remplacés est plus grand et que le poids moléculaire des alcoyles est plus considérable.

Ainsi, l'hexaméthylpararosaniline est un violet :



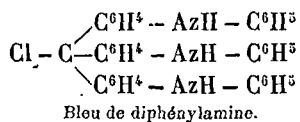
Violet de Paris.

Le dérivé éthyly correspondant, désigné sous le nom de *violet d'éthyle*, possède une teinte plus bleue.

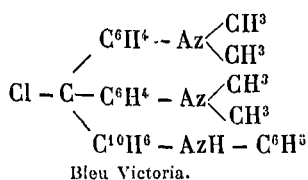
Les alcoyles aromatiques conduisent au même résultat; le benzyle $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2$ équivaut à peu près à un méthyle (Prud'homme), mais si l'on remplace trois des atomes d'hydrogène des groupes amidogènes dans la pararosaniline, par des groupements phényle, on obtient des bleus¹.

1. Une et deux substitutions ne conduisent qu'à des violets.

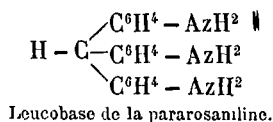
Tel est le *bleu de diphénylamine* :



On obtient encore des bleus en introduisant un naphyle dans la tétraméthylpararosaniline. Ainsi, le *bleu Victoria* est l'éther chlorhydrique du tétraméthylphényltriaminodiphénylnaphtylcarbinol :



Propriétés. — Toutes ces matières colorantes possèdent la propriété de donner par réduction des *leucobases*, c'est-à-dire des dérivés incolores. La fonction éther est transformée en fonction carbure; ainsi, la leucobase de la pararosaniline est le triaminotriphénylméthane :



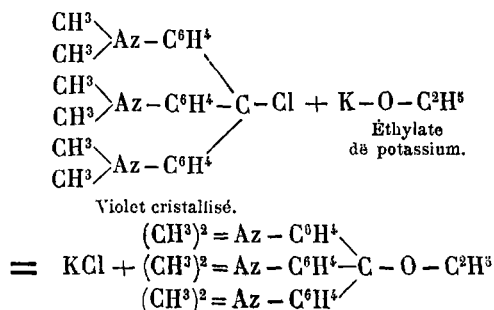
Ces leucobases s'oxydent pour régénérer l'alcool dont l'éther halogéné constitue généralement la matière colorante.

Les matières colorantes du groupe du triphénylméthane sont incolores en solution très acide et en solution fortement alcaline.

Dans le premier cas, tous les atomes d'azotes sont passés à l'état quintivalent et nous savons que ce groupement n'est plus chromogène. Dans le second cas, au contraire, on a donné naissance au carbinol incolore.

Ces matières colorantes peuvent être sulfonées, chlorées, nitrées, carboxylées; ces dernières opérations changent peu la teinte du produit fondamental.

Si l'on traite, à chaud, les éthers chlorhydriques des alcools tertiaires par la potasse dissoute dans les divers alcools, on obtient les éthers oxydes correspondant aux alcools employés. Ainsi, le *violet cristallisé* et l'alcool éthylique donnent la réaction suivante :



Ces corps incolores teignent à la façon du carbinol correspondant, et mis en présence d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, régénèrent, à froid, l'éther chlorhydrique primitif (Rosenstiehl).

Règle générale, les solutions aqueuses des matières colorantes du groupe tout entier sont précipitées à l'état insoluble par l'addition de sel marin.

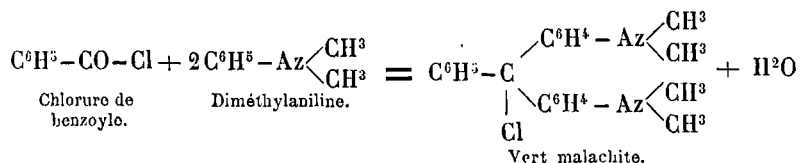
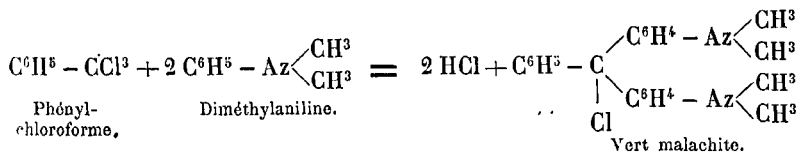
Nous allons étudier ces dérivés, en suivant leur ordre croissant de complication; c'est ainsi que nous exposerons l'étude des dérivés diaminés du triphénylméthane (vert malachite), puis celle des dérivés triaminés du triphénylméthane (rosanilines), et enfin les produits de substitution à l'azote de ces dérivés triaminés.

DÉRIVÉS DU DIAMINOTRIPHÉNYLMÉTHANE

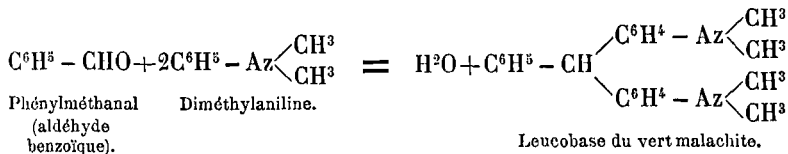
VERTS MALACHITES

On obtient les verts malachites par l'action du phénylchloroforme, du chlorure de benzoyle ou de l'anhydride benzoïque sur la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc. On

peut remplacer la diméthylaniline par une amine analogue : aniline¹, o. toluidine ou bien par des bases tertiaires :

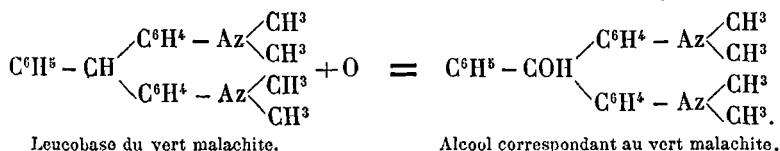


On prépare les leucobases correspondantes en chauffant l'aldéhyde benzylque avec les amines phénoliques, en présence de chlorure de zinc. Ainsi, la diméthylaniline donne la leucobase du vert malachite :



On peut employer comme agent de condensation l'acide oxalique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou mieux le bisulfate de potassium.

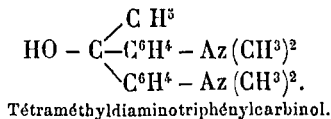
Les leucobases que l'on obtient ainsi sont transformées en carbinols par action des oxydants : permanganate de potassium, acide chromique ou mieux bioxyde de manganèse ou bioxyde de plomb² en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique :



1. Avec l'aniline on obtient une matière colorante rouge.
2. L'oxydation effectuée avec un excès de bioxyde de plomb conduit à la formation d'une benzidine tétralcylée, la tétraméthylbenzidine dans le cas du vert malachite ordinaire.

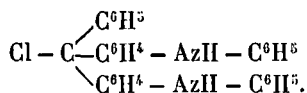
Le *diaminotriphénylméthane*, obtenu au moyen de l'aniline et de l'aldéhyde benzoïque, fond à 115°.

Le *dérivé tétraméthylé*, obtenu avec l'aldéhyde benzoïque et la diméthylaniline, est dimorphe; il fond à 93°-94° ou à 102° : Oxydé, il donne le *tétraméthyldiaminotriphénylcarbinol*, corps incolore qui fond à 130° :



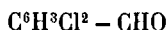
Ce sont les éthers chlorhydrique ou oxalique de cet alcool, unis parfois au chlorure de zinc, qui constituent les *verts malachites du commerce*. Ils teignent la soie et la laine sans mordant et le coton mordancé au tanin et à l'alumine ou au tanin et à l'émétique (oxalate d'antimoine)¹.

Le dérivé diphénylé correspondant au type fondamental, et que l'on obtient en faisant réagir le phénylchloroforme sur la diphénylamine, est appelé *viridine* :



Ce vert donne facilement un dérivé monosulfoné dont le sel de sodium est désigné sous le nom de *vert alcalin*.

On conçoit facilement que ce groupe puisse renfermer un nombre considérable de matières colorantes, car nombreuses sont les bases qu'on peut copuler avec l'aldéhyde benzoïque et de plus la réaction s'étend aux dérivés nitrés, sulfonés, chlorés ou bromés des bases et aux mêmes dérivés de l'aldéhyde benzoïque ou de ses homologues. Quelques-unes de ces couleurs sont même utilisées dans l'industrie, c'est ainsi que le vert malachite obtenu avec l'aldéhyde benzoïque dichloré :



et la diméthylaniline ou la diéthylaniline s'appelle *succédané d'indigo*.

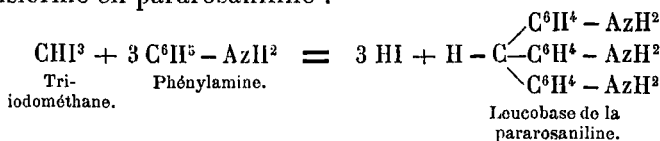
1. Commercialement, et dans l'industrie des couleurs, on désigne l'oxalate d'antimoine sous le nom d'émétique.

**DÉRIVÉS DU TRIAMINOTRIPHÉNYLMÉTHANE
ET HOMOLOGUES**

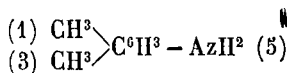
**MATIÈRES COLORANTES ROUGES, VIOLETTES
BLEUES OU VERTES**

Préparations. — On obtient les matières colorantes de ce groupe par quelques réactions générales.

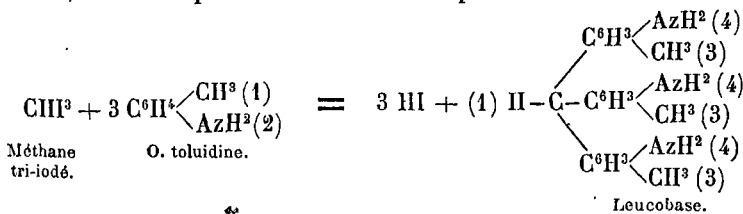
1° *Au moyen de l'iodoforme et des amines.* — Lorsqu'on chauffe l'aniline pure avec de l'iodoforme, on obtient en quantité abondante de la pararosanine (Caro). Il se forme d'abord la leucobase correspondante qui, par oxydation ultérieure, se transforme en pararosanine :



Les amines dont les positions para sont occupées, comme par exemple la paratoluidine (1) $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}^2$ (4), et celles dont les deux positions méta sont substituées, comme la xylydine 1.3.5

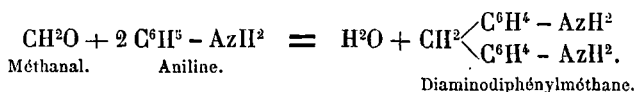


ne réagissent pas, mais les autres donnent avec facilité des pararosanilines ou des homologues de celle-ci; telles sont l'orthotoluidine et la xylydine 1.3.4. (Nœlting). Avec l'orthotoluidine, on obtient un triaminotritolylméthane qui, par oxydation, donne la pararosanine correspondante :

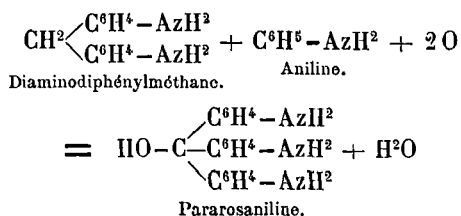


2° *Au moyen de l'aldéhyde formique et des amines phénoliques.* — Les amines phénoliques, chauffées, en présence de leur

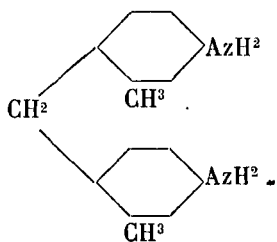
chlorhydrate, avec du méthanal, donnent naissance à un dérivé du diphénylméthane :



Ce dérivé, oxydé en présence d'une molécule d'aniline, donne la pararosanine :



Ce procédé est très général, cependant les dérivés du diaminodiphénylméthane qui portent un groupe alcoyle en ortho relativement au point d'attache avec le carbone méthanique et qui par conséquent sont en méta dans la base primitive ne donnent pas de fuchsines par oxydation en présence d'une nouvelle molécule de base ; ainsi, le produit de condensation de la métatoluidine avec l'aldéhyde formique :

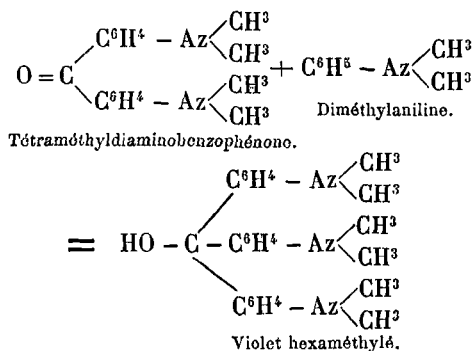


oxydé en présence de métatoluidine ne fournit pas de matière colorante rouge.

3° *Au moyen des dérivés diamminés de la benzophénone.* — Les dérivés diamminés de la benzophénone se condensent avec les amines tertiaires cycliques et certaines amines secondaires pour donner directement des matières colorantes appartenant au groupe du triaminotriphénylméthane.

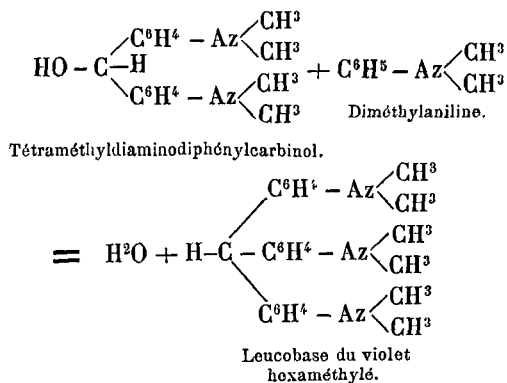
On emploie comme agent de condensation l'oxychlorure de phosphore (Kern et Caro).

Il se forme d'abord le carbinol qui, sous l'influence de l'oxychlorure, se transforme en éther chlorhydrique :



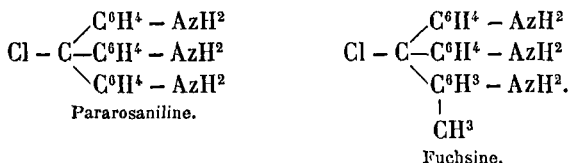
On peut, au lieu d'utiliser les dérivés de la benzophénone, se servir de l'alcool secondaire correspondant que l'on désigne commercialement sous le nom d'*hydrol* (Kern). Celui-ci, à l'état de chlorhydrate, se condense, en solution aqueuse, avec les chlorhydrates des bases dont la position para est libre, pour donner les leucobases correspondant aux matières colorantes que nous venons d'envisager.

Ainsi, l'hydrol donne avec la diméthylaniline la leucobase du violet cristallisé :



MATIÈRES COLORANTES ROUGES

Les deux corps fondamentaux de cette série sont le chlorhydrate de pararosanine et la fuchsine :

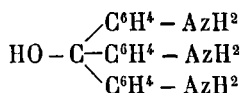


Le premier est un dérivé du triphénylméthane, le second un dérivé du diphenylcrétylméthane.

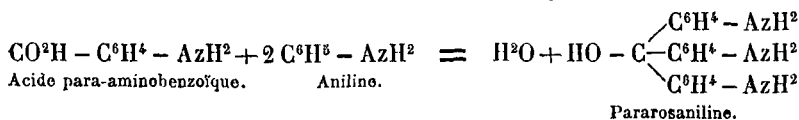
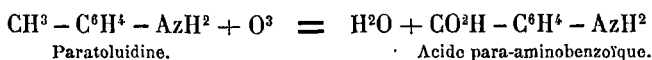
On peut les obtenir en partant de l'aurine ou de l'acide rosolique que l'on traite, en vase clos, à 120°, par l'ammoniaque en solution aqueuse.

Constitution. — La pararosanine contient ses trois groupements amine en position para relativement au point d'attache avec le carbone gras. En effet, chauffée en autoclave avec l'acide chlorhydrique, elle se décompose en paradiaminobenzophénone $\text{H}^2\text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}^2$, indiquant ainsi que deux des groupements sont en position para; de plus, la synthèse de la pararosanine au moyen de l'aldéhyde para-aminobenzoïque et de l'aniline fixe la troisième position.

PARAROSANILINE



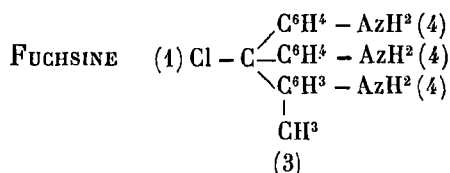
On prépare la pararosanine en oxydant un mélange d'une molécule de paratoluidine et de deux molécules d'aniline. C'est le groupement méthyle de la paratoluidine qui est oxydé et donne un groupement acide qui se condense ensuite avec l'aniline pour donner un carbinol :



Ce carbinol, au contact des acides, donne à froid les éthers correspondants qui sont les matières colorantes.

L'agent d'oxydation qui donne les meilleurs résultats est l'acide arsénique.

Les agents réducteurs transforment la pararosanine en paraleucanine $\text{CII} \equiv (\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^3)^3$.

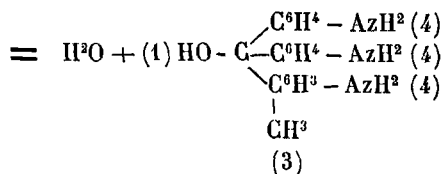
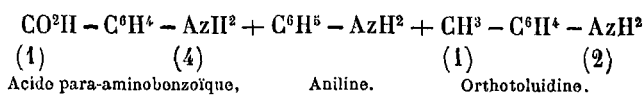


Syn. : Chlorhydrate de rosaniline.

On la prépare en oxydant au moyen de l'acide arsénique un mélange d'une molécule de paratoluidine, d'une molécule d'orthotoluidine et d'une molécule d'aniline.

C'est la paratoluidine qui fournit le carbone méthanique.

Celui-ci, transformé en fonction acide, se condense avec les deux autres molécules d'amines pour donner le carbinol dont l'éther chlorhydrique est la fuchsine :

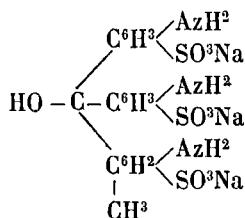


On chauffe à 130°-140° le mélange des bases et de l'oxydant (acide arsénique). Quand la réaction est terminée, on entraîne par la vapeur d'eau, pour séparer les bases qui n'ont pas réagi, on dissout la matière dans l'acide chlorhydrique et on précipite la fuchsine par le chlorure de sodium. On la sépare ainsi de l'acide arsénieux qui reste en solution.

Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool.

Elle forme de beaux cristaux verts à éclat métallique. Elle teint la soie et la laine sans mordant, mais le coton exige un mordantage au tanin.

Les acides et les alcalis la décolorent, les premiers en formant des sels neutres, les seconds en donnant le carbinol (incolore). Dans les deux cas, la coloration reparait par neutralisation. L'acide sulfureux la décolore en solution aqueuse en donnant un bisulfite qui, au contact des corps à fonction aldéhydique, donne naissance à une condensation qui fait reparaitre une nouvelle matière colorante. Le sel de sodium de son dérivé trisulfoné, obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la fuchsine, a pour formule :



Il est désigné sous le nom de *fuchsine acide*, *Rubine S.*, *Magenta acide*.

DÉRIVÉS ALCOYLÉS DES ROSANILINES

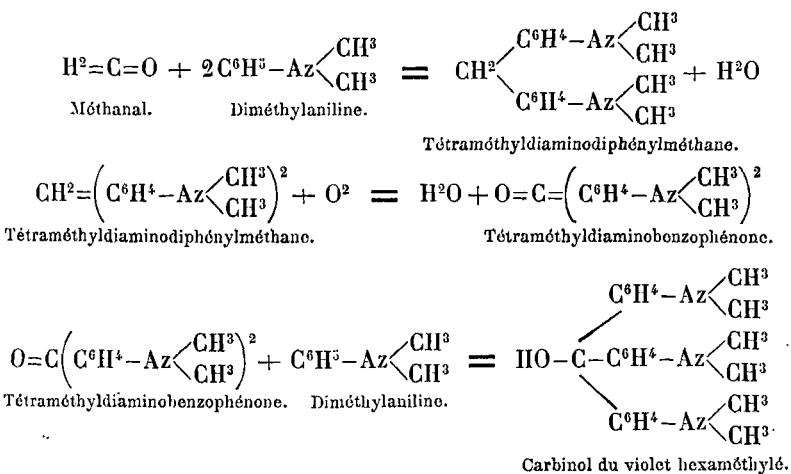
VIOLETS

Lorsqu'on méthyle les rosanilines, celles-ci passent du rouge au violet et cette dernière teinte s'accroît, c'est-à-dire tend vers le bleu avec le nombre croissant des groupements méthyle ou éthyle.

On obtient les dérivés pentasubstitués en oxydant les amines tertiaires ; ainsi, le violet de méthyle s'obtient en oxydant la diméthylaniline (Lauth). Le procédé qui donne les meilleurs résultats est celui de Lauth ; il consiste à pratiquer l'oxydation de la diméthylaniline au moyen de chlorure cuivrique, en présence de sel ou de sable qui servent simplement de support à la matière à oxyder. Le violet ainsi obtenu (violet de Lauth) est

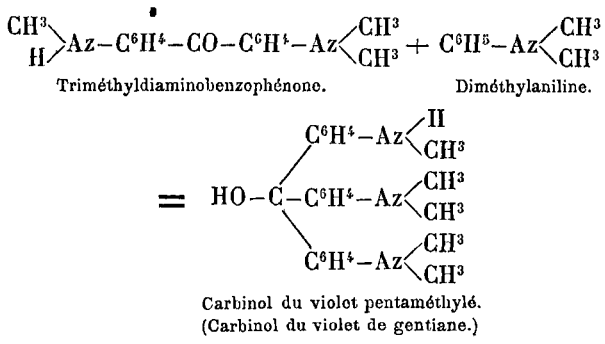
un mélange de pentaméthyl et d'hexaméthylpararosaniline.

Il est probable qu'un des groupes méthyle fixés à l'azote se détache et donne de l'aldéhyde méthylique (méthanal), qui se condense avec deux molécules de diméthylaniline en un dérivé du diphenylméthane; celui-ci s'oxyde, à son tour, donne un dérivé de la benzophénone qui, finalement, se condense avec une troisième molécule d'amine pour donner une rosaniline :



Il peut aussi se former un dérivé pentaméthylé, l'amine ayant fourni le groupement méthyle entrant en réaction.

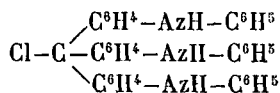
On prépare encore les dérivés tétra, penta ou hexa-alcoylés en condensant la diaminobenzophénone plus ou moins alcoylée avec les amines :



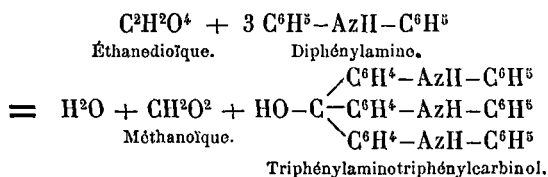
DÉRIVÉS PHÉNYLÉS DES ROSANILINES

BLEUS

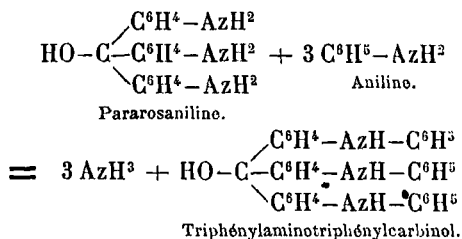
Si l'on introduit dans la pararosaniline ou la rosaniline trois groupes phényles fixés à l'azote, on obtient des bleus, dont le type est le bleu de diphenylamine :



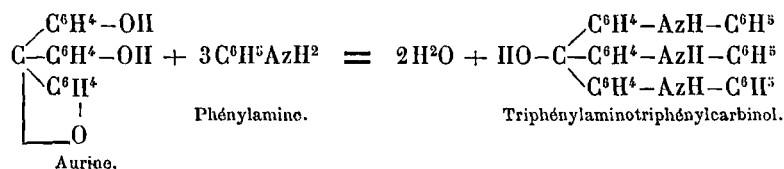
On les prépare soit en faisant réagir la diphenylamine sur l'acide oxalique à la température de 120° à 130° :



soit, en chauffant la pararosaniline ou la rosaniline avec l'aniline à la température de 180°; il se dégage de l'ammoniaque et l'on obtient la base triphénylée :



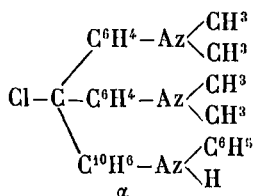
On les obtient encore en traitant les aurines par l'aniline; celle-ci joue le même rôle que l'ammoniaque et donne des bases triphénylées :



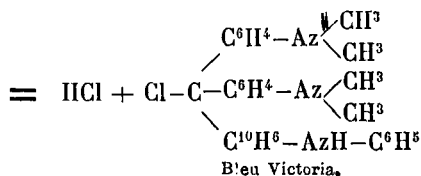
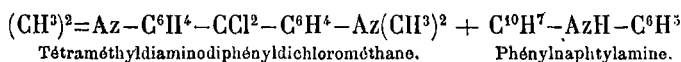
C'est le carbinol correspondant à l'*azuline*.

Ces bleus sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Sulfonés, ils donnent des sels de sodium solubles dans l'eau.

On connaît encore des bleus qui résultent du remplacement d'un groupement phényle par un reste naphtyle. L'influence de ce groupement sur le virage au bleu est plus considérable que celle d'un groupement phényle. On peut prendre pour type de ce groupe le *bleu Victoria* :



On le prépare en condensant le chlorure correspondant à la tétraméthyl-diaminobenzophénone avec l' α -phénylnaphtylamine :



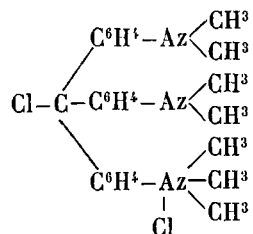
Les autres dérivés de ce groupe sont obtenus par des condensations analogues.

DÉRIVÉS ALCOYLÉS DES ROSANILINES

VERTS

Les verts industriels dérivés du triaminotriphénylméthane ou de ses homologues contiennent un atome d'azote à l'état quintivalent (ammonium).

Ainsi, le vert méthyle a pour formule :

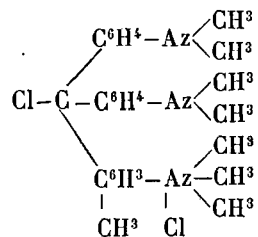


On l'obtient par l'action de l'azotate, de l'iodure, du bromure ou du chlorure de méthyle, sur le violet de méthyle.

On le désigne encore sous le nom de *vert lumière*, *vert de Paris*, *vert étincelle*.

Commercialement, on vend le sel double de zinc et de vert méthyle (vert méthyle + ZnCl^2)

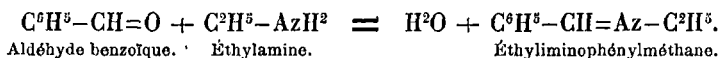
Le *vert à l'iode*¹ est le dérivé chloré correspondant à l'heptaméthylrosaniline. Il ne renferme pas d'iode :



CORPS A FONCTION IMINE SIMPLE ET A FONCTION IMINE COMPLEXE

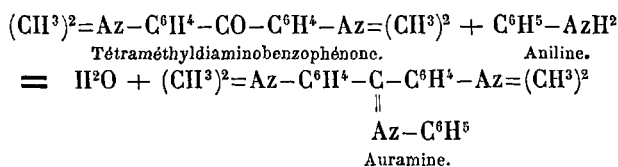
L'ammoniaque ou les amines primaires, en réagissant sur les aldéhydes, sur les cétones ou sur les quinones, donnent naissance à des imines par perte d'une molécule d'eau.

Ainsi, l'éthylamine donne naissance avec l'aldéhyde benzoïque, à la *benzylidène-éthylamine* :

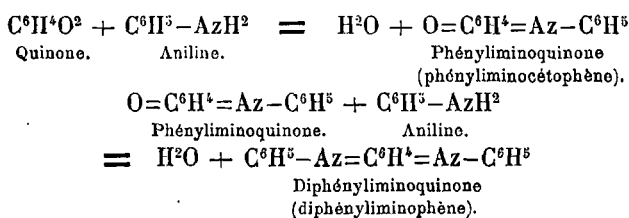


1. Ce dérivé fut préparé d'abord avec l'iodure de méthyle et renfermait réelle-

La tétraméthyl-diamino-benzophénone, en réagissant sur l'aniline, donne naissance à une *auramine* :

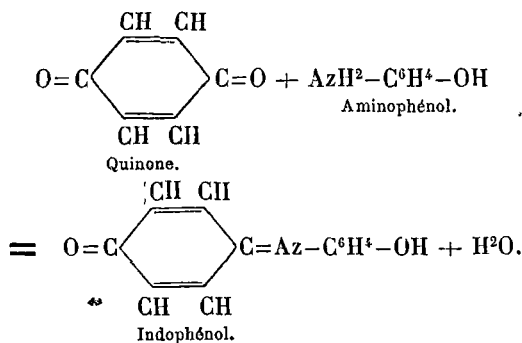


La quinone donne, avec une molécule d'aniline, un corps une fois imine, puis, avec deux molécules, un corps deux fois imine :



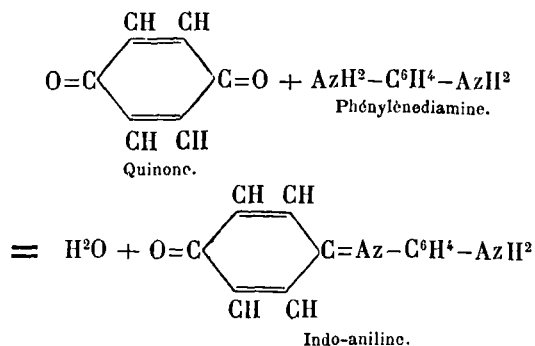
Les corps obtenus avec les dérivés de la benzophénone et avec les quinones présentent une certaine importance industrielle, car ils fournissent des matières colorantes qui ont été employées et qui sont encore utilisées aujourd'hui.

Si la quinone se combine avec une molécule d'amine à fonction phénolique, le corps que l'on obtient est un *indophénol* et le dérivé le plus simple qui appartienne à cette série est celui que l'on obtient en faisant réagir l'aminophénol sur la quinone que nous considérerons dans toutes ces réactions comme ayant la formule d'une dicétone :

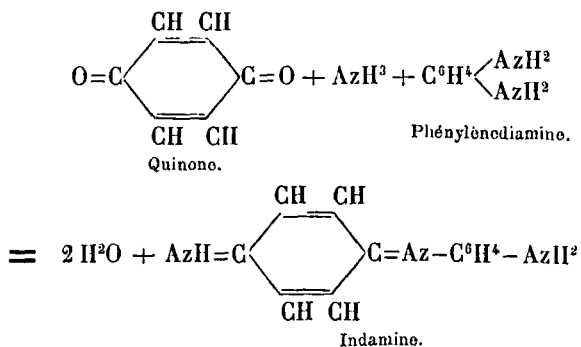


ment de l'iode, aujourd'hui le commerce y a substitué le dérivé chloré dont nous donnons la formule.

Si la combinaison se fait avec une diamine, on obtient une *indo-aniline* :



Enfin, si la combinaison se fait par une fonction quinonique, avec une diamine, et par l'autre avec l'ammoniaque, on obtient une *indamine* :



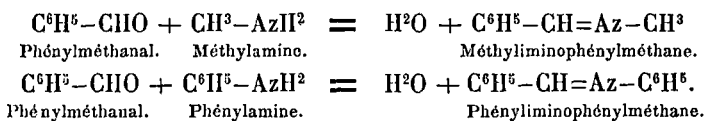
Nous allons passer rapidement en revue chacune de ces classes de corps.

IMINES PRIMAIRES

Les imines primaires¹ s'obtiennent en condensant les aldéhydes avec les amines primaires; la condensation avec les

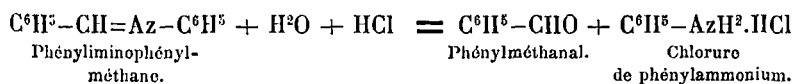
(1) On a désigné sous le nom d'imines primaires les imines dérivées d'une fonction aldéhyde, et sous celui d'imines secondaires celles qui sont dérivées d'une fonction cétone.

amines grasses se fait par simple mélange; avec les amines phénoliques, il est nécessaire de chauffer :



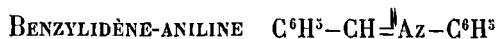
Propriétés. — Les imines dérivées des amines grasses sont généralement liquides; celles qui sont préparées avec les amines phénoliques sont le plus souvent solides. Elles sont volatiles avec la vapeur d'eau.

Chauffées avec l'acide chlorhydrique concentré, elles régénèrent l'aldéhyde et l'amine générateurs de l'imine :



Syn. : Méthyliminophénylméthane.

On l'obtient en mélangeant des solutions aqueuses de méthylamine et d'aldéhyde benzoïque. Ce corps est liquide et bout vers 181°.



Syn. : Phényliminophénylméthane.

On l'obtient au moyen de l'aniline et de l'aldéhyde benzoïque. Ce corps fond à 48°-49°. Hydrogéné par l'amalgame de sodium, il fixe H² et donne une amine secondaire, la phénylbenzylaniline C⁶H⁵-CH²-AzH-C⁶H⁵.



Syn. : Naphtyliminophénylméthane.

On la prépare en combinant l'aldéhyde benzoïque avec le bisulfite de naphtylamine. Poudre jaune insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. Ce corps ne se combine pas aux acides.

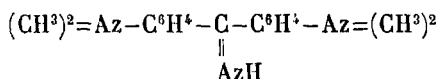
BENZYLIDÈNENAPHTYLAMINE β $C^6H^5-CH=Az-C^{10}H^7$ β

Préparé en mélangeant, en solution alcoolique, l'aldéhyde benzoïque et la β -naphtylamine, ce corps fond à 102°-103°. Il est peu soluble dans l'alcool et facilement dans le chloroforme.

IMINES SECONDAIRES

Les imines secondaires s'obtiennent par la condensation de l'ammoniaque ou des amines primaires avec les cétones.

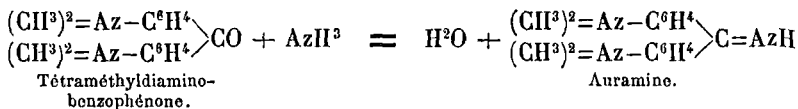
A ce groupe se rattachent des matières colorantes désignées sous le nom d'*auramines*; elles possèdent à la fois deux fonctions amine et une fonction imine. L'auramine proprement dite répond à la formule :



Bis-diméthylaminophényl-méthanimine.

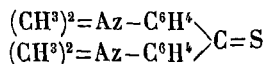
Préparations. — On les prépare : 1° en faisant réagir un chlorure d'ammonium primaire sur la tétraméthyldiamino-benzophénone.

En opérant avec l'ammoniaque, on chauffe vers 150°-160° et on ajoute au mélange du chlorure de zinc :

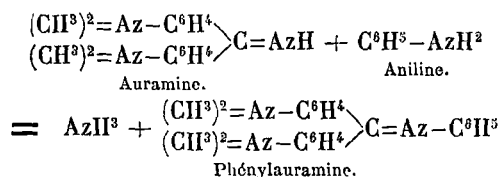


On peut employer, au lieu de chlorure d'ammonium, tout autre sel ammoniacal ou tout producteur d'ammoniaque comme l'acétamide, l'acide cyanique, les urées, etc.

2° On peut remplacer dans cette réaction la tétraméthyldiaminobenzophénone par le dérivé sulfuré correspondant, la tétraméthyldiaminothiobenzophénone :



3° On obtient des auramines dont l'atome d'hydrogène de la fonction imine de l'auramine fondamentale est remplacé par des restes de carbures, en chauffant l'auramine avec les amines phénoliques. Il se dégage de l'ammoniaque dans la réaction :

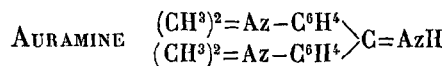
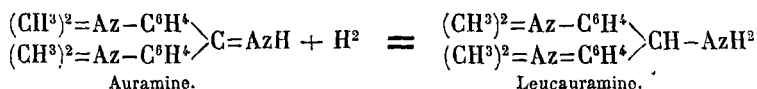


Propriétés. — Les auramines sont des matières colorantes jaunes, utilisées à l'état de chlorhydrates. Ce sont, en réalité, des dérivés du diphénylméthane. Ces matières colorantes sont insolubles dans l'eau et dans l'éther, mais solubles dans l'alcool.

Elles sont peu stables vis-à-vis des acides concentrés; ainsi, l'acide chlorhydrique dédouble par hydratation l'auramine en tétraméthyldiaminobenzophénone et en chlorure d'ammonium; c'est en somme la réaction inverse de celle qui leur a donné naissance.

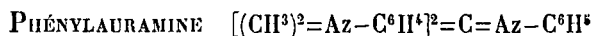
L'hydrogènesulfuré transforme quantitativement l'auramine en ammoniaque et en tétraméthyldiaminothiobenzophénone; c'est le meilleur procédé de préparation de ce corps.

Hydrogénées en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, ces matières colorantes donnent naissance aux *leuco-auramines*. Il y a fixation d'hydrogène, et la fonction imine se transforme en fonction amine :



L'auramine forme des lamelles jaune citron insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool et fusibles à 136°.

On l'obtient en traitant le chlorhydrate correspondant par l'ammoniaque. Le chlorhydrate fond à 267° :

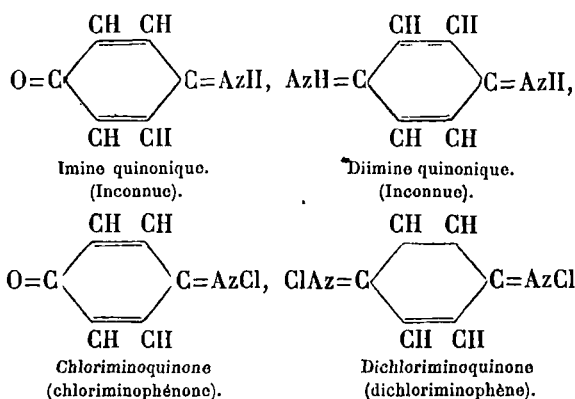


Aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool et fusibles à 170°-171°.

IMINES QUINONIQUES

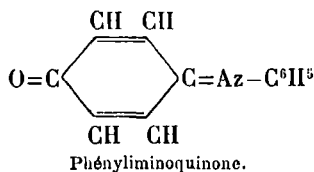
Parmi les imines quinoniques, nous rangerons, comme nous l'avons dit plus haut : les imines dérivées des quinones ou plutôt leurs dérivés chlorés, désignés sous le nom de *chloriminoquinones*; les imines à fonction phénolique désignées sous le nom d'*indophénols*; les imines à fonction amine nommées *indoanilines* et enfin les corps possédant une double fonction imine quinonique et une fonction amine, désignés sous le nom d'*indamines*.

On ne connaît pas l'imine quinonique fondamentale ni même d'imines quinoniques à proprement parler, mais on connaît le dérivé monochloré de la mono-imine et le dérivé dichloré de la di-imine correspondant à la quinone :



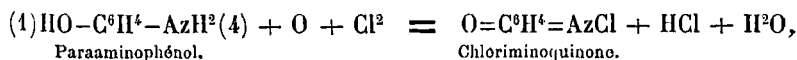
Cependant on connaît des dérivés de la mono-imine de la quinone dont l'atome d'hydrogène est remplacé par un

résidu phénolique. Telle est, par exemple, la phényliminoquinone :

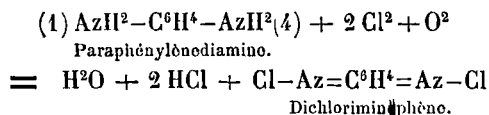


CHLORIMINOQUINONES

On obtient la chloriminoquinone en oxydant, au moyen de l'hypochlorite de calcium, le paraaminophénol en solution chlorhydrique :



Le dichloriminophène s'obtient en oxydant la paraphénylènediamine en solution chlorhydrique, au moyen du même réactif :



Ces composés font explosion lorsqu'ils sont soumis à une brusque élévation de température. En partant d'un aminophénol ou d'une diamine *mono* ou *polyhalogénée* dans le noyau, on obtient les imines halogénées correspondantes.



Syn. : Chloriminophénone.

Obtenu, comme nous l'avons dit, au moyen du para-amino-phénol, ce corps forme des cristaux jaune d'or, fusibles à 85°. Il possède l'odeur de quinone, est volatil avec la vapeur d'eau, mais n'est pas susceptible de distiller sans décomposition.

Il est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool,

l'éther, le chloroforme et l'acide acétique. Les agents d'hydrogénation régénèrent le paraaminophénol.



Syn. : Dichloriminobenzène, dichloriminophène.

Obtenu au moyen de la paraphénylènediamine, elle forme des aiguilles qui se décomposent à 124° en faisant explosion.

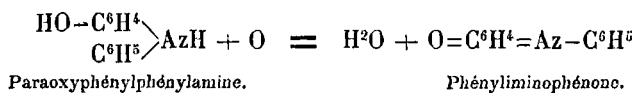
Ce corps est insoluble dans l'eau bouillante, mais soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Le dérivé bromé correspondant, obtenu en oxydant la paraphénylènediamine, au moyen de l'eau de brome, est cristallisé et fait explosion à 86°.

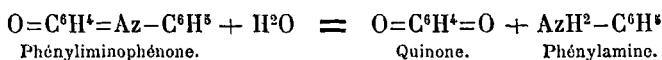
DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION CARBONÉS DES IMINES QUINONIQUES

On les obtient en oxydant, au moyen de l'oxyde mercurique, les amines secondaires possédant une fonction phénolique en position para.

Ainsi, la paraoxyphénylphénylamine donne la phényliminophénone :



Ces composés sont peu stables; chauffés avec les acides, en solution aqueuse concentrée, ils se dédoublent en une molécule de quinone et une molécule d'amine phénolique :

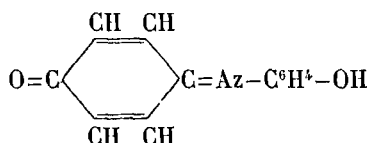


Syn. : Phényliminoquinone, phényliminobenzènegécétone.

Ce corps se présente sous forme de cristaux rouge feu, fusibles à 97° et facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

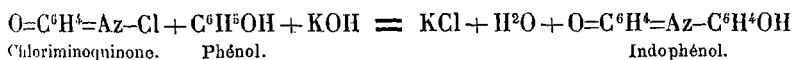
INDOPHÉNOLS

Les indophénols sont des imines quinoniques substituées à l'azote par un reste de carbure possédant une fonction phénolique. L'indophénol le plus simple répond à la formule suivante :

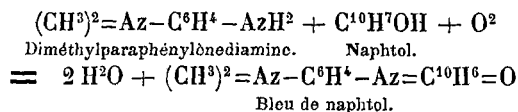


Phénylolinophénone (indophénol proprement dit).

Préparations. — 1° On les prépare en faisant réagir les chloriminoquinones sur les phénols, en présence d'alcali (Kœchlin et Witt) :



2° On les obtient encore en faisant réagir les phénols sur le paraaminophénol ou les diamines phénoliques, en présence des agents d'oxydation. Si l'on protège une des fonctions amine en la diméthylant, par exemple, on obtient des indophénols à fonction amine (indoanilines); ainsi, la diméthylparaphénylènediamine réagit sur le naphтол, en donnant un corps de ce type :



Propriétés. — Ces corps sont peu stables; chauffés avec les acides concentrés, en solution aqueuse, ils donnent une quinone et un amidophénol. Leurs solutions alcooliques sont rouges, leurs solutions alcalines ou ammoniacales sont bleues.

Réduits, les indophénols donnent des leucodérivés qui, par oxydation, régénèrent le composé primitif.

INDOPHÉNOL $\text{HO}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{Az}=\text{C}^6\text{H}^4=\text{O}$

Syn. : Phényloliminoquinone, phényloliminobenzècétone, phényloliminophénone.

On le prépare comme nous l'avons dit, ou en chauffant le bleu de phénylène (voy. Indamines) avec une solution aqueuse de soude. Il est instable et n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état de liberté. On en connaît les dérivés halogénés.

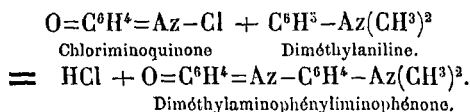
INDOANILINES

Les indoanilines ont été désignées par M. Witt sous le nom d'indophénols.

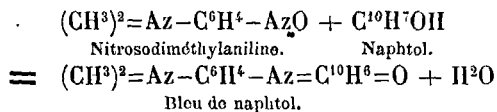
On les prépare :

1° Par l'action des chloriminoquinones sur les amines tertiaires en solution alcoolique.

Ainsi, la chloriminoquinone et la diméthylaniline donnent le bleu de phénol :



2° Par l'action de la nitroso- ou de la nitrodiméthylaniline sur les phénols en solution alcaline :

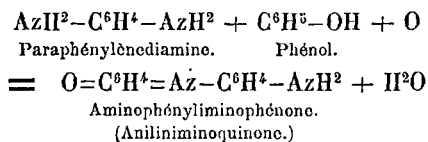


C'est le phénol qui se transforme en quinone.

On opère en présence d'un réducteur comme le glucose, le zinc et la soude, ou le chlorure d'étain, et l'on oxyde le leuco-dérivé obtenu.

3° Par oxydation, en milieu alcalin et au moyen des hypochlorites, d'un mélange de paraphénylènediamine et de phénol

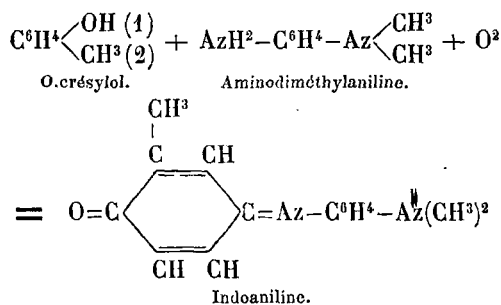
ou bien de paraaminophénol et d'amine phénolique primaire (Nietzki) :



4° Par oxydation de la diméthylpara-amino-aniline en présence d'un phénol et en solution acide (Bayrac).

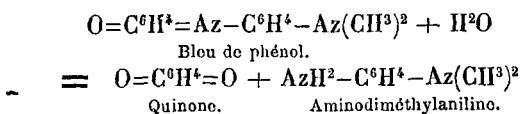
On réduit en solution acétique la nitrosodiméthylaniline au moyen de la poudre de zinc qui la transforme en aminodiméthylaniline. On filtre la solution, on ajoute la quantité théorique de phénol et on oxyde au moyen de bichromate de potassium. L'indoaniline se précipite lorsqu'on dilue la liqueur acide : on la recueille.

L'orthocrésyloïl donne ainsi l'indoaniline suivante :



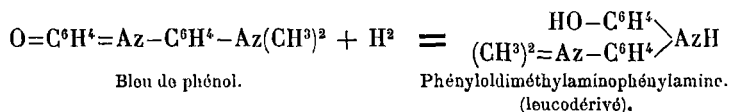
Propriétés. — Les indoanilines sont cristallisées et à peu près insolubles dans l'eau qu'elles colorent en un beau bleu. Leur solution étherée est violette. Elles sont solubles dans l'alcool, le benzène, la ligroïne. Les indoanilines sont stables vis-à-vis des alcalis et elles ne se dissolvent pas dans ces derniers, ce qui les sépare nettement des indophénols.

Elles donnent à froid, avec les acides, des sels incolores, mais, à chaud, elles se dédoublent en quinones et en diamines :



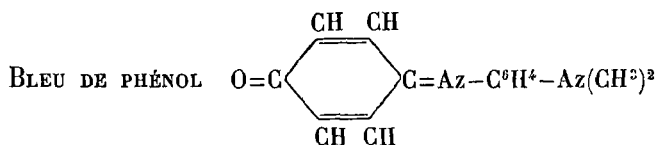
Traitées par les réducteurs, les indoanilines se transforment en amines secondaires à fonction phénolique.

Ainsi, le bleu de phénol donne la réaction suivante :



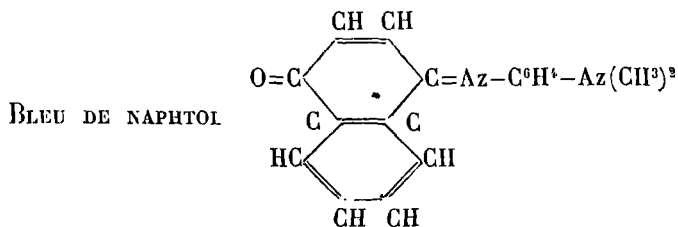
Ces bases secondaires s'oxydent en liqueur alcaline avec la plus grande facilité, même par l'action de l'oxygène de l'air, en régénérant la matière colorante primitive.

On les utilise dans la teinture. On imprègne le tissu avec une solution alcaline du leucodérivé et on oxyde ultérieurement sur la fibre, soit par l'oxygène de l'air, soit par le bichromate de potassium.



Syn. : Quinonediméthylaniline, diméthylaminophényliminophénone.

On l'obtient par les différents procédés que nous venons d'indiquer. Il cristallise avec une demi-molécule d'eau et fond à 133°-134°.

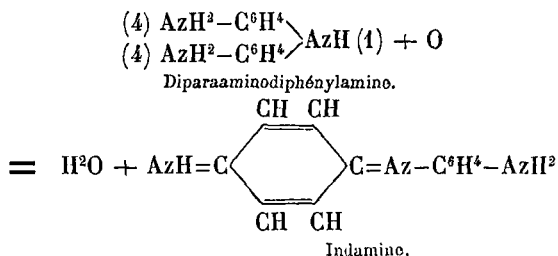


Syn. : Naphtoquinonediméthylanilimine, diméthylaminophényliminonaphtone.

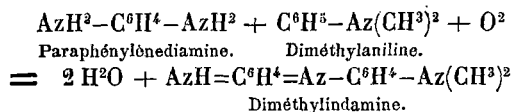
Cette matière colorante a été désignée commercialement sous le nom d'*indophénol* (Kœchlin et Witt). Elle se dépose de l'alcool en cristaux bleu violet à reflets bronzés. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther.

INDAMINES

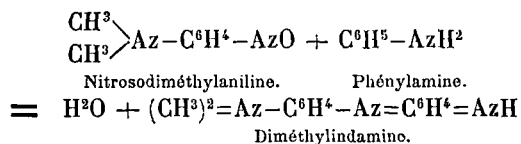
On obtient l'indamine fondamentale en oxydant, au moyen du bichromate de potassium, la diparaaminodiphénylamine (Nietzki) :



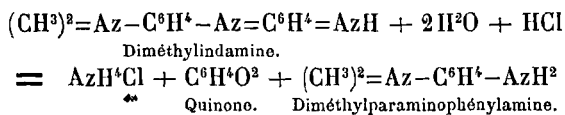
On obtient les indamines homologues en oxydant, en liqueur neutre et à froid, le mélange de paraphénylènediamine et des homologues de l'aniline :



On les prépare en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur les amines phénoliques ou sur les mét&diamines (Witt) :



Propriétés. — Les indamines sont des bases faibles, se combinant aux acides pour donner des sels bleus ou verts. Les acides concentrés les dédoublent en diamines, sels ammoniacaux et quinones :



Réduites, elles donnent des dérivés de la diphénylamine.

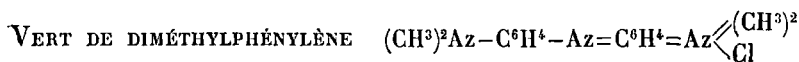
Leur instabilité s'oppose à leur emploi, mais elles sont utilisées pour la fabrication des *safranines*.



Syn. : Indamine proprement dite.

On l'obtient par un des procédés que nous avons indiqués.

Oxydé en présence d'un sel d'aniline, cette indamine fournit la phéno-safranine.



Syn. : Vert de Bindschedler.

On l'obtient en oxydant, au moyen du bichromate de potassium, un mélange équimoléculaire de diméthylparaphénylènediamine et de diméthylaniline.

On emploie dans la teinture le chlorozincate correspondant.

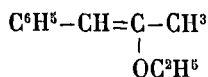
Réduit, il donne la tétraméthyldiaminodiphénylamine. Mis en présence de soude caustique, il perd de la diméthylamine et fournit un indophénol : le *bleu de phénol*.

DÉRIVÉS POSSÉDANT UN NOYAU CARBONÉ ET PLUSIEURS FONCTIONS DE LA SÉRIE GRASSE

Comme nous l'avons déjà vu dans l'étude des fonctions simples de la série grasse fixées sur un noyau carboné, celui-ci n'apporte que peu de perturbations dans la fonction ; nous allons voir qu'il en est de même pour les fonctions multiples. Aussi serons-nous bref sur cette partie de la chimie.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALCOOL ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

On connaît, dans cette classe, l'alcool cinnamylique et aussi les éthers oxydes d'alcools éthyléniques, qui, saponifiés, repassent à la forme tautomère : aldéhyde ou cétone. Tels sont l'éthoxyphényléthène $C^6H^5-CH=CH-OC^2H^5$ et l'éthoxyphénylpropène :



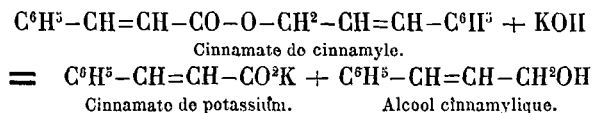
que l'on obtient en traitant les dérivés halogénés correspondants par l'éthylate de sodium.



Syn. : Styrene, alcool cinnamique, phénylpropénol, propénylolphène.

Cet alcool existe, combiné à l'acide cinnamique, dans le styrax liquide et le baume du Pérou. C'est au moyen du

styrax qu'on le prépare. Après avoir enlevé le styrolène par entraînement à la vapeur d'eau, on saponifie par la potasse le cinnamate de cinnamyle (styracine) :



et l'on entraîne de nouveau à la vapeur d'eau. On épuise les liquides aqueux au moyen de l'éther et celui-ci abandonne par évaporation ou distillation l'alcool cinnamylique.

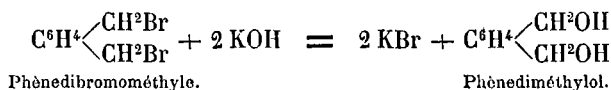
L'alcool cinnamylique fond à 33° et bout à 250°. Il possède une odeur de jacinthe qui le fait employer en parfumerie. Il est soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. Oxydé, il donne l'aldéhyde, puis l'acide cinnamique.

CORPS A NOYAU CARBONÉ POSSÉDANT PLUSIEURS FONCTIONS ALCOOLIQUES

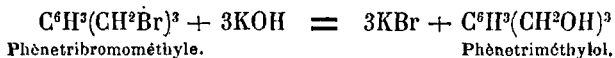
Comme dans la série grasse, les corps possédant deux ou trois oxhydroyles attachés à un même atome de carbone ne sont pas stables à l'état de liberté, ils perdent de l'eau. Les dérivés bihydroxylés donnent naissance, suivant que le carbone est primaire ou secondaire, à des aldéhydes ou à des cétones; les dérivés trihydroxylés forment des acides. Par contre, toujours comme dans la série grasse, on connaît les dérivés halogénés et les éthers oxydes (acétals et ortho-éthers) correspondants.

Préparations. — Ces corps se préparent comme ceux de la série grasse :

1° *Par saponification des dérivés halogénés.* — Ainsi, le bromure de xylène donne le glycol tolylénique :

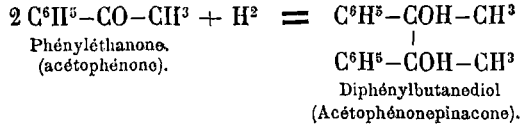


De même, le mésitylène tribromé dans les chaînes latérales donne l'alcool correspondant :



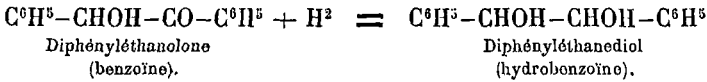
2° *Par hydrogénation des cétones ou des aldéhydes.* — Les cétones et les aldéhydes aromatiques ont plus de tendance à donner des pinacones (voy. ce mot) par hydrogénation que les cétones et les aldéhydes de la série grasse.

La phényléthanone donne ainsi un glycol :

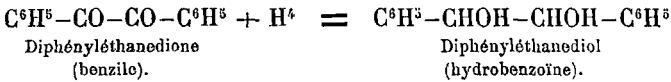


3° *En hydrogénant les dicétones ou les cétones possédant une fonction alcool.*

Ainsi, la benzoïne, hydrogénée par l'amalgame de sodium, donne l'hydrobenzoïne :



De même, le benzile donne l'hydrobenzoïne :



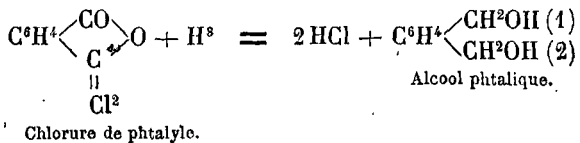
Propriétés. — Ces corps possèdent les propriétés des poly-alcools de la série grasse.

CORPS POSSÉDANT DEUX FONCTIONS ALCOOL



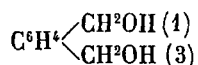
Syn. : Alcool phtalique, phèncdiméthylol.

Indépendamment des méthodes que nous avons signalées, on l'obtient en réduisant en liqueur acétique le chlorure de phtalyle par l'amalgame de sodium :



Il forme des tables fusibles à 64°, solubles dans quatre fois leur poids d'éther.

Le *dérivé méta* :



fond à 46°-47° et le *dérivé para* à 112°-113°.

Ces corps sont très solubles dans l'eau.

ALCOOL STYROLÉNIQUE $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{OH}$

Syn. : Phénylglycol, phényléthanediol.

Obtenu en partant du dérivé bihalogéné correspondant, il fond à 67°-68° et bout à 270°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène et l'éther. L'acide azotique étendu le transforme en phényléthanolone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{CH}^2\text{OH}$.

PHÉNYLPROPANEDIOL $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}^3$

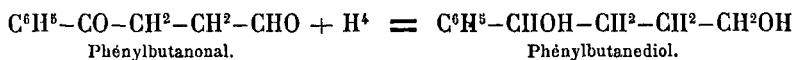
Syn. : Phénylméthyléthylèneglycol.

Préparé au moyen du dérivé halogéné correspondant, il fond à 52°-53° et est très soluble dans l'eau.

PHÉNYLBUTYLÈNEGlyCOL $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$

Syn. : Phénylbutanediol.

Obtenu en hydrogénant au moyen de l'amalgame de sodium l'aldéhydecétone correspondant (Bureker) :



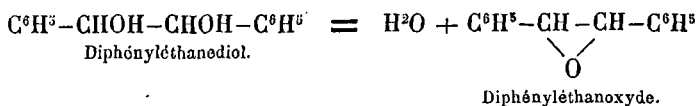
Sirop épais bouillant à 200°, presque insoluble dans l'eau.

HYDROBENZOÏNE $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C}^6\text{H}^5$

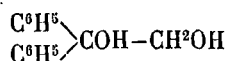
Syn. : Diphényléthanediol.

Préparé par l'hydrogénation de la benzoïne, cet alcool fond à 138° et bout au-dessus de 300°. Il est soluble dans 400 parties d'eau à 15° et facilement dans l'alcool. Chauffé avec de l'acide

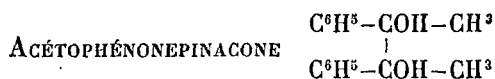
sulfurique à 20 p. 100, il donne l'oxyde d'éthylène correspondant :



Par réduction de l'aldéhyde benzoïque au moyen de l'amalgame de sodium on obtient à côté de la benzoïne, un isomère désigné sous le nom d'*isohydrobenzoïne* qui, à l'état anhydre fond à 119°-5. Il est possible que ce soit un isomère dissymétrique de la benzoïne répondant à la formule :



ou encore un isomère stéréochimique de l'hydrobenzoïne, celle-ci pouvant, comme l'acide tartrique, donner synthétiquement un racémique (dédoublable en isomères droit et gauche) et un inactif par nature (voy. Acides tartriques).



Syn. : Diphénylbutanediol.

Produit par l'hydrogénation de l'acétophénone, ce corps se présente en longues aiguilles ou en prismes courts fusibles à 120°. Il est insoluble dans l'eau.

Nous passerons sous silence les autres dérivés de ce groupe qui n'ajouteraient rien à nos connaissances générales.

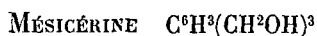
CORPS POSSÉDANT TROIS FONCTIONS ALCOOL



Syn. : Phénylpropanetriol, phénylglycérine.

On l'obtient en chauffant à 155°-165° le phénylpropanol dibromé $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CIBr-CIBr-CH}^2\text{OH}$ (bromure de styrone) avec

de l'eau et de l'acétate d'argent. Ce corps se présente sous forme d'une masse gommeuse possédant une saveur amère et ne distillant pas sans décomposition. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther (Grimaux).

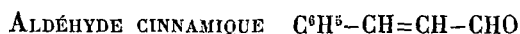


Syn. : Mésitylèneglycérine, phènètriméthylol.

On obtient en chauffant vers 160° le dérivé bromé correspondant, avec de l'eau, en présence du carbonate de plomb. C'est un corps sirupeux au moment où il vient d'être préparé, mais il cristallise lentement. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme (Colson).

ALDÉHYDES A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE

Le corps le plus important rentrant dans cette classe est l'aldéhyde cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$. Nous ne retracons que brièvement son histoire qui pourra être étendue comme réactions aux corps similaires.



Syn. : Phénylacroléine, phénylpropénal, propénylalphène.

Cet aldéhyde forme la majeure partie des essences de cannelle de Chine ou de Ceylan. Ces essences contiennent en outre un terpène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$.

On fait la synthèse de cet aldéhyde en distillant un mélange de cinnamate et de formiate de calcium, ou en condensant l'éthanal avec l'aldéhyde benzoïque au moyen de l'acide chlorhydrique :



La condensation se fait mieux lorsqu'on opère, à froid, en présence de soude en solution aqueuse étendue.

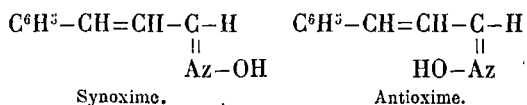
On la retire industriellement de l'essence de cannelle. On

met l'essence en contact avec un excès de bisulfite de sodium en solution concentrée ou mieux de bisulfite de potassium, car la combinaison sodique est assez soluble dans l'eau. Dès que le tout est pris en masse, on exprime fortement à la presse, on décompose la combinaison bisulfitique au moyen de l'acide sulfurique étendu et on entraîne à la vapeur d'eau.

C'est un liquide huileux qui ne distille pas à la pression ordinaire sans décomposition; sa densité est de 1,0497.

Ce corps s'oxyde lentement au contact de l'air en donnant de l'acide cinnamique. Il fixe, par sa liaison éthylénique, deux atomes de chlore ou de brome, mais les dérivés dihalogénés ainsi formés perdent avec facilité une molécule d'hydracide, pour donner des dérivés monohalogénés du type $C^6H^5-CH=CX-CHO$.

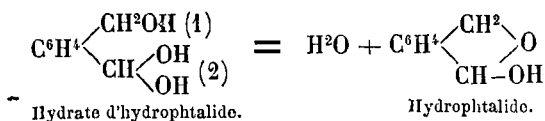
Son oxime existe sous deux formes stéréo-isomériques; l'une, la *synoxime*, fond à 138°5; l'autre, l'*antioxime*, fond à 64° et se transforme, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en solution étherée, en synoxime :



CORPS A FONCTION ALDÉHYDE ET A FONCTION ALCOOL

On connaît, comme rentrant dans cette classe, le dérivé nitré du phénylpropanolal $AzO^2-C^6H^4-CHOH-CH^2-CHO$ et la phényltétrose $C^6H^5-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$ qui est obtenue en réduisant, en liqueur acide, la lactone correspondante. Elle est sirupeuse et sa phénylhydrazone fond à 154°.

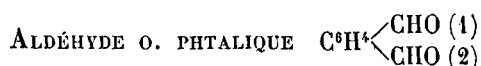
Il est vraisemblable qu'il faut encore faire rentrer dans ce groupe l'hydrophthalide, qui peut être considérée comme un oxyde dérivé d'un alcool et d'un hydrate d'aldéhyde, ainsi que le montre la formule suivante :



L'hydrophthalide est sirupeuse et soluble dans tous les dissolvants organiques.

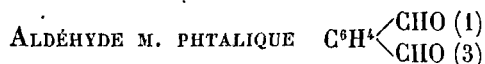
**CORPS RENFERMANT PLUSIEURS FONCTIONS
ALDÉHYDE**

On connaît les trois dialdéhydes correspondant aux xylènes. On les a obtenus par les méthodes générales.

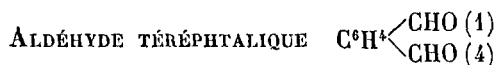


Syn. : Diméthylalphène 1.2.

On l'a préparé en chauffant avec de l'eau et de l'oxyde de plomb le tétrachloroxylène 1.2 $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CHCl}^2)^2$. Cet aldéhyde fond à 52° ; il est soluble dans l'eau. Son oxime fond à 245°.



Il fond à 89° et sa dioxime à 180°.



Syn. : Aldéhyde p. phtalique, phènediméthylal 1.4.

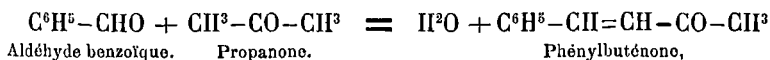
Il est obtenu par l'action du nitrate de plomb, en solution aqueuse, sur le paraxylène dichloré symétrique. Ce corps fond à 114° et donne une dioxime fusible à 200°.

**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION CÉTONE
ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE**

On ne connaît que peu de dérivés rentrant dans cette classe, mais les trois méthodes qui servent à les obtenir sont générales.

Préparations. — 1° *Par la condensation des aldéhydes avec les cétones.* — On les obtient en condensant, sous l'influence d'une solution aqueuse alcaline, un aldéhyde avec la propa-
none ou avec une cétone grasse répondant à la formule générale

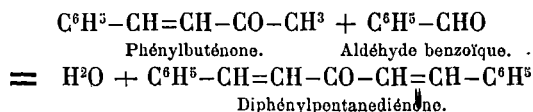
$\text{CH}^3-\text{CO}-\text{R}$. Ainsi, l'aldéhyde benzoïque donne naissance avec la propanone à la phénylbuténone :



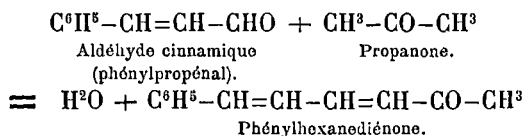
On fait cette opération en laissant, à froid, en présence d'une solution aqueuse de soude étendue, le mélange équimoléculaire d'aldéhyde et de cétone. La réaction demande plusieurs jours. Quand elle est terminée, on épuise au moyen de l'éther et on distille dans le vide le résidu de l'opération.

Parfois, comme c'est le cas pour l'aldéhyde cuminique, on additionne le mélange d'une certaine quantité d'alcool, destiné à faire entrer en solution une partie de l'aldéhyde aromatique.

Lorsqu'on opère avec un excès d'aldéhyde aromatique, celui-ci peut réagir sur la cétone non saturée formée et donner une cétone possédant deux fonctions éthyléniques; ainsi, l'aldéhyde benzoïque réagit sur la phénylbuténone pour former la diphenylpentanediénone :

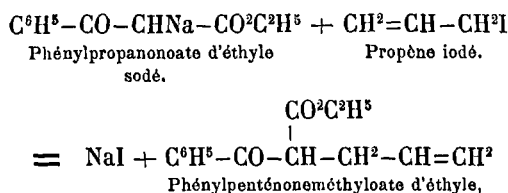


Les aldéhydes cycliques, qui possèdent des fonctions phénoliques à l'état d'éthers alcoylés (éthers oxydes), et celles qui possèdent une fonction éthylénique réagissent de même. Ainsi, le phénylpropénal donne avec la propanone une cétone diéthylénique :

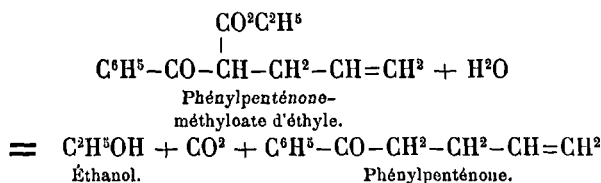


2° *Au moyen de l'éther benzoylacétique.* — L'éther benzoylacétique possède, comme l'acide acétylacétique, la propriété de donner des dérivés sodés ou potassés. Or, ceux-ci réagissent avec facilité sur les iodures alcooliques et, en particulier, sur

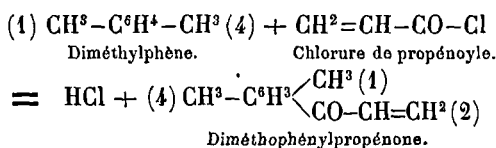
le propène iodé, pour donner le phénylpenténoneméthylate d'éthyle :



Cet éther, saponifié, donne naissance à un acide β -cétonique qui perd, suivant la règle générale, de l'acide carbonique en donnant une cétone à fonction éthylénique :



3° *Au moyen du chlorure de propénoyle* (chlorure d'acryle). — Le chlorure de propénoyle réagit sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance à des cétones à fonction éthylénique (Moureu) :



Propriétés. — Ces cétones fixent directement par leur fonction éthylénique deux atomes de brome et donnent naissance à des oximes sous l'influence de l'hydroxylamine.



Syn. : Vinylbenzoyle, propénoylphène, phènepropénoylone, phénylpropénone.

On la prépare en partant du chlorure d'acryle (chlorure de propénoyle). Elle distille dans le vide sans altération et donne des cristaux fusibles à 42°.

• C'est un isomère de l'aldéhyde cinnamique.

Elle est peu soluble dans l'eau et soluble dans les dissolvants organiques.

Elle fixe à froid une molécule de brome (Moureu).

MÉTHYLCINNAMYLÉTONE $C^6H^5-CH=CH-CO-CH^3$

Syn. : Benzylidène-acétone, benzalacétone, acétocinnamone, phénylbuténone, phènebuténylone.

On peut l'obtenir en distillant un mélange de cinnamate et d'éthanoate de calcium, mais on la prépare par la méthode générale que nous avons décrite, en partant de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétone.

Elle fond à 41°-42° et bout à 260°-262°. Elle possède une odeur qui rappelle la coumarine et est utilisée comme parfum.

Elle se combine au bisulfite de sodium.

ALLYLACÉTOPHÉNONE $C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH=CH^2$

Syn. : Phénylpenténone, phènepenténylone.

Obtenu en partant de l'éther benzoylacétique, cette cétone bout à 235°-238° et reste liquide.

**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION CÉTONE
ET UNE FONCTION ALCOOL**

On ne connaît que peu de corps rentrant dans cette classe, et nous ne retracerons brièvement que l'histoire de la phényléthanolone et celle de la diphényléthanolone.

BENZOYL CARBINOL $C^6H^5-CO-CH^2OH$

Syn. : Phényléthanolone, acétophénone-alcool, oxyacétophénone, phène-éthylolone.

On l'obtient en oxydant le phényléthanediol :



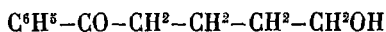
mais on la prépare en saponifiant par les méthodes usuelles, la chloro- ou la bromoacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2X$.

Cet alcool fond à 73°-74° lorsqu'il est cristallisé dans l'eau,

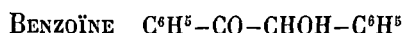
et à 85°5-86° si l'on effectue la cristallisation dans l'éther anhydre. Il se combine au bisulfite de sodium, réduit la liqueur de Fehling et donne par oxydation l'acide correspondant $C^6H^5-CO-CO^2H$.

Il possède les réactions de ses deux fonctions.

La *phénylpentanolone* :

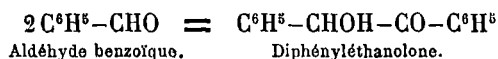


fond à 40°.



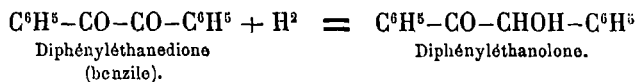
Syn. : Diphényléthanolone.

On l'obtient par la condensation de l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence du cyanure de potassium, qui n'entre pas dans la réaction et se comporte comme un agent d'aldolisation :

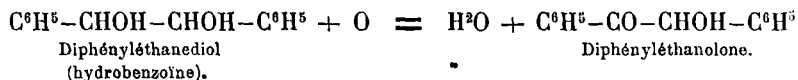


Cette réaction est applicable aux aldéhydes cycliques ayant le groupement aldéhyde fixé directement sur le noyau.

On l'obtient encore en réduisant le *benzile* au moyen du fer et de l'acide acétique :



ou en oxydant l'hydrobenzoïne :



On la prépare en chauffant une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque avec le cyanure de potassium. Elle fond à 137° et réduit déjà à froid la liqueur de Fehling.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION CÉTONE ET UNE FONCTION ALDÉHYDE

On ne connaît que peu de corps rentrant dans ce groupe; cependant, la méthode de Claisen, qui consiste à faire réagir une

cétone méthylée aromatique sur le méthanoate d'éthyle en présence de l'éthylate de sodium, doit pouvoir être généralisée.

Nous ne mentionnerons que quelques-uns des dérivés de ce groupe.

ALDÉHYDE BENZOYLFORMIQUE $C^6H^5-CO-CHO$.

Syn. : Phényléthanonal, phène-éthylonal.

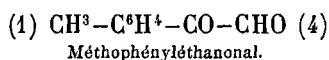
On l'obtient en traitant le dérivé sulfoné de l'aldoxime correspondante par l'acide sulfurique à 30 p. 100.

Le dérivé sulfoné de cette oxime s'obtient en chauffant cette dernière avec une solution concentrée de bisulfite de sodium.

L'oxime primitive est obtenue elle-même en faisant réagir le nitrite d'amyle sur l'acétophénone, en présence de l'éthylate de sodium.

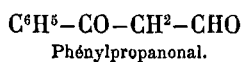
Le phényléthanonal cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 73°; il perd à 100° une molécule d'eau. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, mais non la liqueur de Fehling.

L'aldéhyde paratoluylformique :



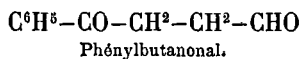
fond à 101°.

Le benzoylaldéhyde :

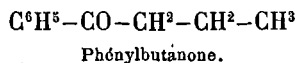


obtenu par la méthode de Claisen, est une huile peu stable.

L'aldéhyde benzoylpropionique :



obtenu en oxydant la phénylbutanone :



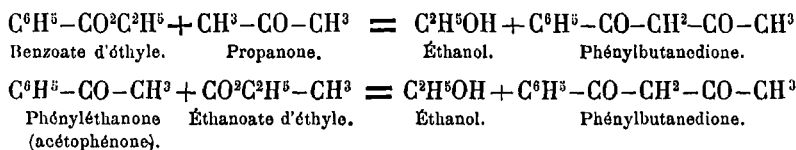
au moyen de l'acide chlorochromique bout à 245° et réduit nitrate d'argent ammoniacal (Bureker).

CORPS POSSÉDANT DEUX FONCTIONS CÉTONE

Nous avons fait en détail l'étude de cette classe de corps dans la série acyclique; nous allons jeter un rapide coup d'œil sur les dicétones de la série cyclique, en insistant surtout sur les modes de préparation spéciaux à cette série (voy. t. I, p. 599).

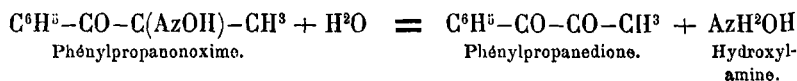
On les obtient par divers procédés généraux :

1° *Au moyen des cétones méthylées et des éthers sels.* — Les cétones méthylées réagissent sur les éthers sels, en présence du sodium, pour donner naissance à des dicétones (Claisen) :

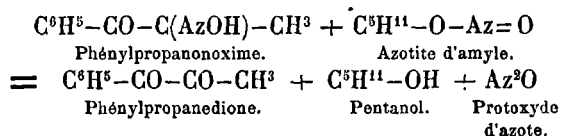


On prépare ainsi les dicétones β .

2° *Au moyen des cétonoximes.* — Les oximes à fonction cétonique, que l'on obtient par l'action directe du nitrite d'amyle sur les cétones, donnent naissance aux dicétones par action de l'acide sulfurique étendu :



On peut, au lieu de décomposer ces oximes par l'acide sulfurique, les chauffer avec le nitrite d'amyle en excès qui donne naissance à la dicétone :



On prépare ainsi les dicétones α .

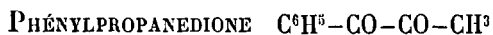
3° *Au moyen de l'éther acétylacétique ou de l'éther benzoylacétique.* — Les chlorures d'acides réagissent avec facilité sur les

Cette réaction est générale, mais, avec les dérivés alcoylés des acides maloniques, il se forme, à côté des dicétones ouvertes, des dicétones en chaîne fermée (*tétrahydrométanaphthoquinones*).

Les chlorures d'acides en position γ donnent des dicétones γ (Claus); mais, avec le chlorure de succinyle, il se forme en même temps un acide alcool en position γ dû à la partie dissymétrique du chlorure de succinyle (Auger).

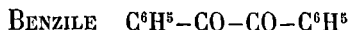
Les propriétés de ces dicétones sont analogues à celles des dicétones grasses (voy. t. I, p. 599).

DICÉTONES α .



Syn. : Acétylbenzoyle.

C'est une huile jaune bouillant à 214°, volatile avec la vapeur d'eau et possédant une odeur piquante analogue à celle des quinones.



Syn. : Bibenzoyle, diphényléthanedione.

On l'obtient en oxydant la benzoïne, au moyen de l'acide nitrique concentré.

Il fond à 95° et distille à 346°-348° en se décomposant très légèrement.

Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Il donne naissance avec une seule molécule d'hydroxylamine à deux monoximes, isomères stéréochimiques. L'une fond à 113° et l'autre à 134° (voy. Oximes).

DICÉTONES β .

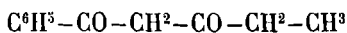
Ces dicétones fournissent des dérivés sodés qui réagissent sur les dérivés monohalogénés des carbures, pour donner des homologues du corps primitif.



Syn. : Phénylbutanedione.

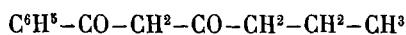
Ce corps fond à 60° et bout à 261°; il est volatil avec la vapeur d'eau.

La *phénylpentanedione* :



bout à 276°-277°.

La *phénylhexanedione* :



est liquide et bout à 174°.



Syn. : Diphénylpropanedione 1.3.

Obtenu par les méthodes que nous avons indiquées, ce corps fond à 81°. Il donne une coloration rouge violet intense avec le perchlorure de fer (Baeyer et Perkin).

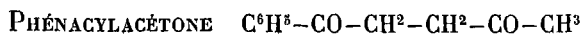


Syn. : Bis(méthophényl)-propanedione.

Ce corps, obtenu par l'action du toluène sur le chlorure de malonyle, en présence du chlorure d'aluminium, fond à 126°.

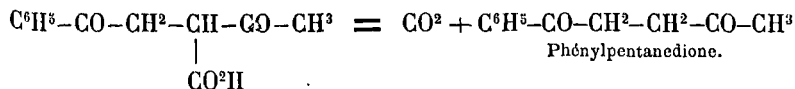
Il se colore en violet acajou sous l'influence du perchlorure de fer (Béhal et Auger).

DICÉTONES γ .



Syn. : Acétophénone-acétone, phénylpentanedione 1.4.

On l'obtient par la décomposition de l'acide acétophénone-acétylacétique :



Phénylpentanedioneméthylolique.

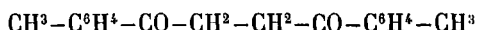
C'est une huile jaune, plus lourde que l'eau, et qui n'est pas volatile dans la vapeur d'eau. Comme les γ dicétones, elle donne avec facilité des dérivés du furfurane, du thiophène et du pyrrol (voy. t. I, p. 599 et suivantes).



Syn. : Diphényléthylènedicétone, dibenzoyléthane.

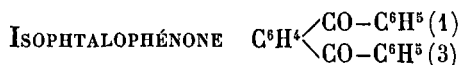
Obtenu au moyen du chlorure de succinyle, ce corps fond à 143°; il est soluble dans l'alcool et l'éther.

La *bis(méthophényl)butanedione* :



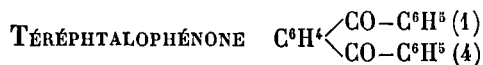
fond à 159°.

DICÉTONES NON CLASSÉES



On l'obtient en faisant réagir le chlorure d'isophthalyle sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium (Ador).

Elle fond à 99°5-100°.



Obtenue comme le corps précédent, en partant du chlorure téréphtalyle, elle fond à 159°-160° et ne distille pas sans décomposition.

TRICÉTONES

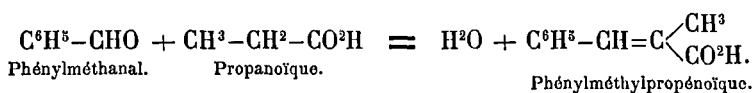
On obtient les tricétones en faisant réagir les chlorures d'acides sur les dérivés sodés des dicétones β . On les obtient encore par la condensation des aldéhydes-cétones β de la série acy-

ACIDES A FONCTIONS MULTIPLES

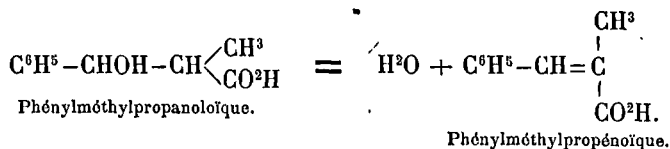
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ACIDE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

Préparations. — 1° *Au moyen des aldéhydes et des acides gras.* — On les prépare en faisant réagir sur les aldéhydes aromatiques un anhydride d'acide gras, en présence du sel de sodium de l'acide correspondant.

Dans cette réaction, l'union du groupe aldéhydique se fait toujours au voisinage de la fonction acide; ainsi, l'aldéhyde benzoïque donne avec l'acide propionique, l'acide benzylidène-propionique :



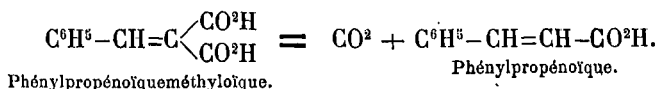
Il y a probablement d'abord aldolisation, et ensuite perte d'eau :



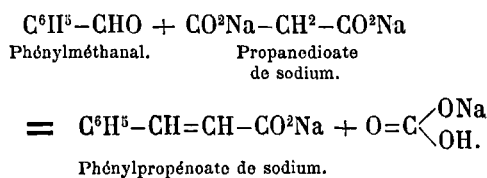
On peut opérer, soit avec le chlorure d'acide, soit avec l'acide libre en présence du chlorure de zinc, soit avec un mélange des deux, ou encore, effectuer la condensation de l'aldéhyde aromatique et de l'acide gras par un courant d'acide chlorhydrique.

2° *Au moyen des acides maloniques à fonction éthylénique.*

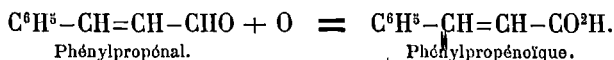
— Les acides maloniques à fonction éthylnique se décomposent, sous l'influence de la chaleur, en perdant de l'acide carbonique et en donnant un acide à fonction éthylnique. Ainsi, l'acide benzylidènemalonique donne de l'acide cinnamique :



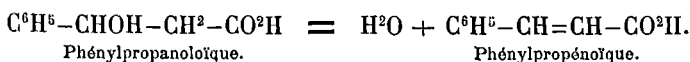
Cette même réaction a lieu lorsque l'on condense à froid le malonate de sodium avec un aldéhyde aromatique, en présence d'acide acétique :



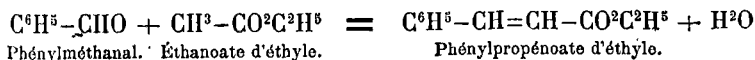
3° *Au moyen des alcools ou des aldéhydes à fonction éthylnique.* — On oxyde les alcools ou les aldéhydes correspondants; ainsi, l'aldéhyde cinnamique donne l'acide cinnamique :



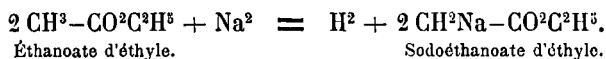
4° *Au moyen des acides alcools β.* — Les acides alcools β perdent de l'eau sous l'influence de la chaleur et donnent des acides à fonction éthylnique; ainsi, l'acide phényllactique (phénylhydracrylique) donne l'acide cinnamique :



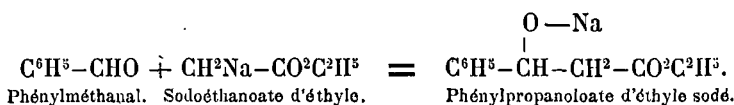
5° *Au moyen des aldéhydes et des éthers sels.* — On obtient les éthers des acides non saturés en faisant réagir les aldéhydes de la série aromatique sur les éthers sels de la série grasse, en présence de sodium métallique (Claisen) :



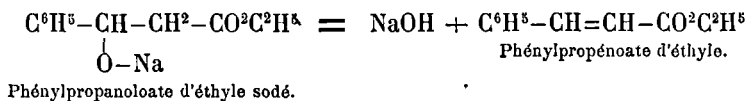
On voit que la réaction se passe comme si le sodium n'entrait pas en jeu; en réalité, il est indispensable. On peut comprendre le mécanisme de la réaction de la façon suivante : le sodium donne d'abord un dérivé sodé de l'éther :



Ce dérivé sodé réagit sur l'aldéhyde par une espèce d'aldolisation, comme l'indique la formule suivante :

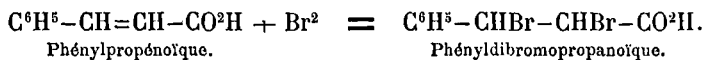


Enfin, il s'élimine une molécule de soude avec formation d'un éther non saturé :



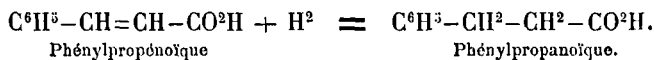
Les meilleurs rendements sont fournis, en effet, en faisant d'abord réagir le sodium sur un excès d'acétate d'éthyle et en ajoutant, à froid, la quantité théorique d'aldéhyde correspondant au poids de sodium employé.

Propriétés physiques. — Les acides appartenant à ce groupe sont solides, volatils avec la vapeur d'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, mais le sont davantage dans l'eau chaude. Ils sont solubles dans l'alcool et l'éther. Ils se combinent par leur liaison éthylénique, à la température ordinaire, avec le chlore ou le brome :

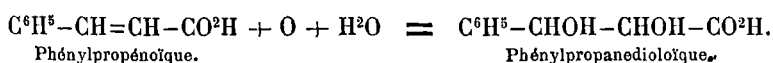


Ils fixent également à froid une molécule d'acide iodhydrique ou d'acide bromhydrique.

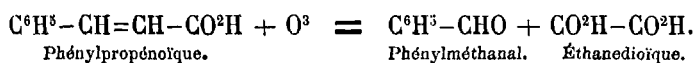
Sous l'influence de l'amalgame de sodium, ces acides se combinent avec une molécule d'hydrogène et donnent l'acide saturé correspondant :



Le permanganate de sodium, en solution étendue à 1 ou 2 p. 100, crée une fonction glycol sur la fonction éthylénique :

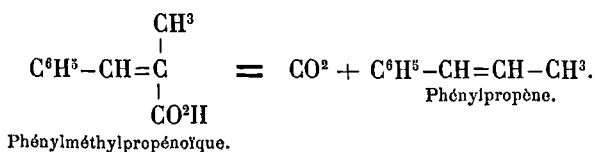


Les autres agents d'oxydation scindent la molécule à l'endroit de la double liaison. L'acide cinnamique et ses homologues qui possèdent, comme lui, la fonction éthylénique au voisinage du noyau aromatique, donnent d'abord naissance à un aldéhyde puis, ultérieurement, à un acide :

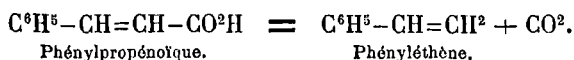


Traités par les acides nitrique ou sulfurique fumants, ils donnent des dérivés nitrés ou sulfonés dans le noyau.

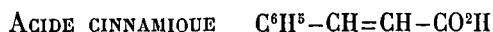
Enfin, chauffés en présence de chaux, ils donnent naissance, par perte d'acide carbonique, à un carbure à fonction éthylénique :



Cette addition de chaux n'est pas nécessaire, car il suffit de les maintenir pendant longtemps au voisinage de l'ébullition pour les voir perdre, peu à peu, de l'acide carbonique :



Isoméries. — Ces acides, possédant une liaison éthylénique, sont susceptibles d'exister sous deux formes stéréochimiques isomères. Nous développerons cette notion à propos de l'acide cinnamique.

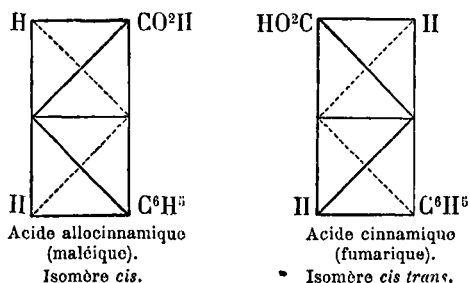


Syn. : Acide phénylacrylique, phénylpropénoïque.

L'acide cinnamique existe dans le styrax, en partie à l'état libre, en partie à l'état d'éther cinnamylque (cinnamate de cinnamyle).

On le trouve dans le baume de Tolu et le baume du Pérou à l'état libre et combiné à l'alcool benzylique. Le benjoin de Sumatra en renferme de petites quantités. On l'a signalé dans la cannelle où il provient de l'oxydation de l'aldéhyde cinnamique, dans les feuilles du *globularia alypum* et du *globularia vulgaris*; enfin, dans celles de l'*eukianthus japonicus* et du baguenaudier (*Colutea arborescens*).

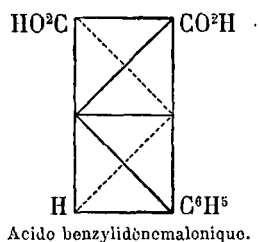
Théoriquement, on conçoit l'existence de deux acides cinnamiques présentant entre eux les relations d'isomères fumarique et maléique (voy. t. I, pages 151 et 622) et répondant aux schémas suivants :



En réalité, ces deux acides sont connus; on a désigné l'isomère maléique instable sous le nom d'acide allocinnamique et réservé le nom d'acide cinnamique à l'acide ordinaire qui est le composé fumarique.

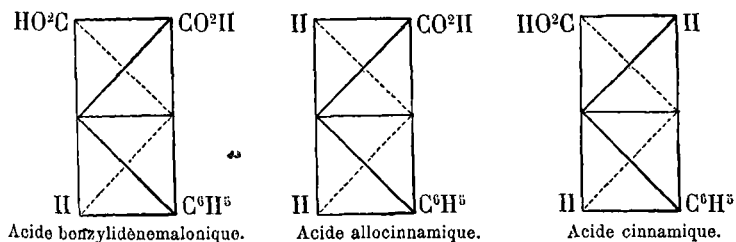
Ces deux acides se produisent dans la décomposition par la chaleur de l'acide benzylidènemalonique (Liebermann) et ce mode d'obtention plaide en faveur des formules adoptées pour les représenter.

Soit, en effet, le schéma stéréochimique de l'acide benzyldènemalonique :



Nous voyons que, malgré sa liaison éthylnique, il ne peut exister que sous une seule forme. Le tétraèdre supérieur étant symétrique, si nous intervertissons les places des phényles et de l'hydrogène, le second schéma sera superposable au premier et, par conséquent, les deux corps seront identiques.

Cet acide benzyldènemalonique perd de l'acide carbonique par action de la chaleur et il n'y a pas de raison pour que l'un de ses groupements acides s'en aille plutôt que l'autre; nous pouvons supposer qu'il perd tantôt l'un, tantôt l'autre, par analogie avec un phénomène à peu près de même ordre : l'obtention constante de racémiques, lorsqu'on prépare synthétiquement les corps susceptibles d'avoir le pouvoir rotatoire. Si nous écrivons les formules stéréochimiques, en traduisant le départ d'acide carbonique, comme nous venons de l'indiquer, nous voyons que nous obtenons deux isomères stéréochimiques :



Ainsi, l'acide benzylidènemalonique, n'existant que sous une forme, a donné deux isomères stéréochimiques, par perte d'acide carbonique.

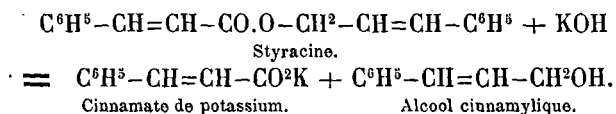
L'*acide allocinnamique* fond à 68°; il est plus soluble dans la ligroïne que l'acide ordinaire dont la solubilité dans ce véhicule est à peu près nulle à froid.

Ses sels sont différents de ceux de l'acide cinnamique, mais exposé à la lumière directe du soleil, il se transforme, peu à peu, en acide cinnamique ordinaire.

ACIDE CINNAMIQUE ORDINAIRE (FUMARIQUE)

On peut le préparer en chauffant avec de la soude le styrax liquide qui contient du *styrolène* $C^6H^5-CH=CH^2$, de l'*acide cinnamique* libre, de la *styracine* et une résine.

La styracine (cinnamate de cinnamyle) est saponifiée :



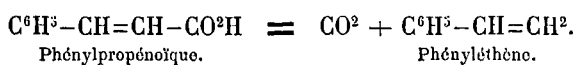
On neutralise la liqueur alcaline par l'acide carbonique qui sépare les résines et, de la solution filtrée, on précipite finalement l'acide cinnamique par l'acide chlorhydrique.

Le dépôt cristallisé qui se fait dans la solution aqueuse provenant de l'épuisement du baume de Tolu par l'eau chaude est constitué par de l'acide cinnamique.

On le prépare industriellement en chauffant le chlorure de benzylidène $C^6H^5-CH(Cl)^2$ avec l'acétate de sodium sec, à 180°-200°, pendant vingt heures. On neutralise par la soude, on entraîne par la vapeur d'eau pour séparer les produits neutres formés, et la liqueur alcaline restée dans le vase distillatoire est acidifiée par un acide minéral qui précipite l'acide cinnamique.

Il forme des prismes clinorhombiques fusibles à 133°. Il bout à 304° à la pression ordinaire, mais en s'altérant légè-

rement. Une ébullition prolongée le transforme en cinnamène et acide carbonique :



Il est volatil avec la vapeur d'eau et se dissout dans 3 500 parties de ce véhicule à la température de 17°. Il est soluble dans 43 parties d'alcool absolu à 20°.

Oxydé avec précaution, il donne de l'aldéhyde benzoïque.

Le bibromure correspondant $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$ a été dédoublé au moyen des sels de cinchonine et de strychnine, en composés doués des pouvoirs rotatoires droit et gauche, conformément à la théorie de MM. Le Bel et Van't Hoff.

L'éther méthylique bout à 263° et fond à 36°.

L'éther éthylique bout à 271° et fond à 12°.

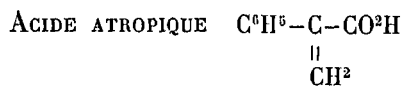
Ces deux éthers possèdent des odeurs agréables auxquelles ils doivent leur emploi en parfumerie.

Le *cinnamate de cinnamyle* (styracine) qui se trouve dans le styrax est formé de fines aiguilles fusibles à 44° mais ne distillant pas sans décomposition.

ACIDE ISOCINNAMIQUE

Syn. : Acide truxillique.

On désigne sous ce nom un dimère de l'acide cinnamique ($\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^2$)², dont on connaît plusieurs formes stéréochimiques.



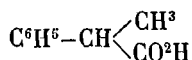
Syn. : Acide α -phénylacrylique, 2 phénylpropénoïque.

L'acide atropique est isomérique de l'acide cinnamique.

On l'obtient en chauffant pendant quinze heures l'atropine avec une solution aqueuse d'hydrate de baryum. La liqueur alcaline filtrée est précipitée par un acide.

Il fond à 106° et bout sans décomposition à 267°. Il est soluble dans 692 fois son poids d'eau à 19°.

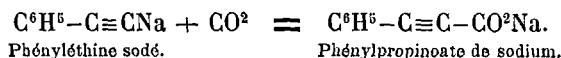
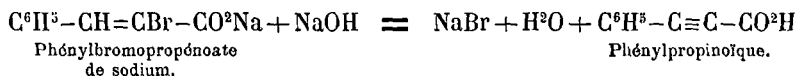
Hydrogéné, il donne l'acide hydratropique :



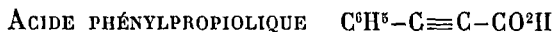
Chauffé avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, en petite quantité, l'acide atropique fournit deux polymères ($\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$)², fusibles à 206° et à 237° et désignés sous le nom d'acides α et β *isatropiques*.

ACIDES A FONCTION ACÉTYLÉNIQUE

Ces acides se préparent comme ceux de la série grasse, à savoir : en faisant réagir la soude sur les dérivés bromés éthyléniques correspondants, ou en traitant les dérivés sodés des carbures acétyléniques par l'anhydride carbonique :



Ces acides possèdent les propriétés des deux fonctions qu'ils contiennent. Ils perdent avec facilité de l'acide carbonique pour donner le carbure acétylénique qui en diffère par un atome de carbone.



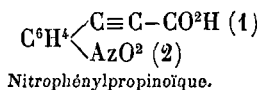
Syn. : Phénylpropinoïque.

On le prépare en partant du dibromure de l'éther cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ que l'on traite par la potasse alcoolique.

Il fond à 136°-137° et se sublime avec facilité.

Chauffé à 120° avec de l'eau, il perd de l'acide carbonique et donne le phényléthine $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Acide o. nitrophénylpropiolique. — Le dérivé nitré de l'acide propiolique en position ortho :



se prépare, par le procédé que nous venons de décrire, en partant du dibromure de l'acide orthonitrocinnamique. Il se présente sous forme d'aiguilles qui se décomposent brusquement à 155°-156°. Chauffé avec de l'eau, il se dédouble en acide carbonique et nitrophényléthine. Traité par l'acide sulfurique, il donne un isomère : l'*acide isatogénique* (voy. Indigo); mis en présence de l'*indoxyle* ou de l'*acide indoxylrique* et de la soude, il donne l'indigotine.

Son éther éthylique, réduit par le sulfure d'ammonium, donne l'*éther indoxylrique*.

Réduit par le fer et l'acide sulfurique, ou par le glucose en présence des alcalis, il donne l'indigotine (voy. ce mot).

ACIDES ALCOOLS

L'histoire des acides alcools de la série cyclique est calquée sur celle des acides correspondants de la série acyclique. Ainsi, on les obtient en hydrogénant les acides cétoniques, en combinant les cétones ou les aldéhydes avec l'acide cyanhydrique et en hydratant les nitriles obtenus, en hydratant les acides à fonction éthylénique ou en saponifiant les acides halogénés dans les chaînes latérales.

Leurs propriétés sont données par la résultante de leurs deux fonctions, ce qui nous dispensera d'y insister.

Nous les rangerons d'après la situation réciproque des fonctions acide et alcool.

ACIDES ALCOOLS α

ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CO}^2\text{H}$

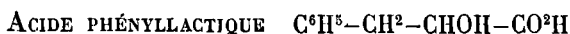
Syn. : Acide mandélique, phényléthanolique.

Cet acide possède un atome de carbone asymétrique et peut exister, dès lors, sous trois formes : racémique, droite et gauche. On connaît ces trois dérivés.

On obtient l'acide inactif au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique, ou par hydrogénation de l'acide benzoylformique, ou encore, en saponifiant l'acide phénylchloroacétique.

Il fond à 118°.

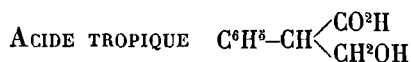
On le dédouble en isomères droit et gauche en le combinant à la cinchonine. On obtient l'acide gauche en chauffant l'amygdaline avec de l'acide chlorhydrique concentré.



Syn. : Phénylpropanoloïque.

Cet acide fond à 97°. Il peut exister sous trois formes, racémique, droite et gauche, l'atome de carbone portant la fonction alcoolique étant asymétrique.

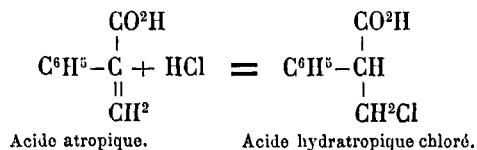
ACIDES ALCOOLS β



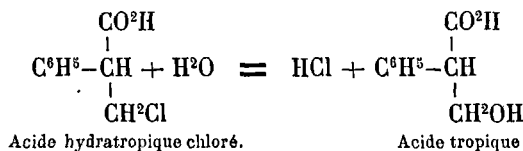
Syn. : Acide phénylhydracrylique α , phénylpropanoloïque.

Cet acide possède, comme l'indique sa formule, un atome de carbone asymétrique et peut dès lors donner naissance à un acide racémique, à un acide droit et à un acide gauche.

L'acide inactif s'obtient en dédoublant l'atropine ou l'hyoscyamine au moyen de l'eau de baryte à la température de 60°. On l'obtient synthétiquement au moyen de l'acide atropique. Cet acide se combine à l'acide chlorhydrique pour donner l'acide hydratropique chloré :

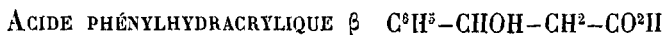


et celui-ci, chauffé avec du carbonate de potassium, en solution aqueuse, donne de l'acide tropique :



L'acide tropique inactif fond à 118°.

Les acides actifs que l'on peut obtenir par le dédoublement du sel de quinine de l'acide inactif fondent : le droit, à 128° et le gauche, à 123°. Ils devraient théoriquement fondre au même point.



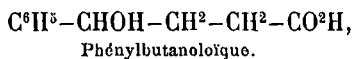
Syn. : Phénylpropanoloïque.

Cet acide possède un atome de carbone asymétrique, mais on n'a pas jusqu'ici essayé de le dédoubler. Il fond à 93°.

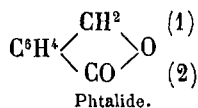
ACIDES ALCOOLS γ

Ces acides, comme ceux de la série acyclique, donnent avec facilité des lactones (olides).

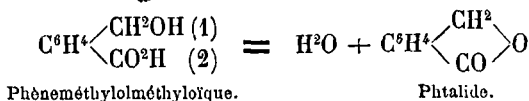
Citons l'acide γ -phényloxybutyrique :



qui fond à 75° et se transforme déjà vers 70°, en lactone fusible à 37°, et l'acide alcool correspondant à la phtalide :



Cet acide se prépare en traitant la phtalide par les alcalis et en le mettant ensuite en liberté au moyen d'un acide. Il fond à 118° en régénérant la phtalide :



Celle-ci est obtenue en réduisant le chlorure de phtalyle ou l'anhydride phtalique par l'amalgame de sodium. Elle fond à 73° et bout à 290°.

ACIDES RENFERMANT PLUSIEURS FONCTIONS ALCOOL

ACIDE ATROGLYCÉRIQUE $\text{CH}^2\text{OH}-\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^5)-\text{CO}^2\text{H}$

Syn. : Acide α -phénylglycérique, phénylpropanedioloïque.

Obtenu au moyen de l'acide dibromohydratropique, cet acide fond à 146°.

L'acide β -phénylglycérique :

$\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$

Phénylpropanedioloïque.

fond à 141° en se décomposant.

Citons enfin l'acide *phényltrioxybutyrique* :

$\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$

Phénylbutanetrioloïque.

qui se transforme facilement en lactone fusible à 117°.

ACIDES ALDÉHYDES

Ce groupe contient le *formylphénylacétate d'éthyle* :

$\text{CHO}-\text{CH}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

|
 C^6H^5

Phénylpropanoate d'éthyle.

qui présente cette particularité remarquable d'exister sous deux formes tautomériques : l'une qui est celle que nous venons d'indiquer, et l'autre qui est représentée par la formule :

$\text{CHOH}=\text{C}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

|
 C^6H^5

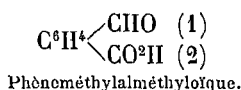
Phénylpropénoate d'éthyle.

qui en fait un alcool à fonction éthylénique. Cette seconde forme instable fond à 70° et donne la forme aldéhyde stable, liquide bouillant à 144° sous 16 millimètres.

Ces deux éthers donnent avec la phénylhydrazine la même hydrazone. L'éther instable (solide) se distingue de l'éther stable (liquide) par son caractère acide.

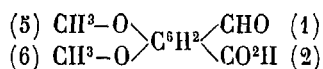
L'éther liquide se transforme en éther solide lorsqu'on le dissout dans le carbonate de potassium.

Il faut encore citer dans ce groupe l'*acide-aldéhyde orthophtalique* :



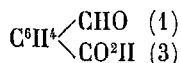
Ce corps est obtenu en chauffant avec de l'eau la bromophtalide; il fond à 97°.

Le dérivé diméthoxylé de ce corps est l'*acide opianique* :



qui fond à 150° et que l'on obtient dans l'oxydation de la narcotine au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

L'*acide-aldéhyde métaphtalique* :



fond à 165° et l'*acide-aldéhyde paraphtalique* :



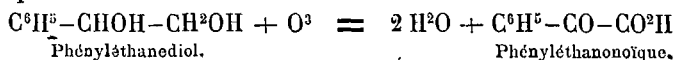
fond à 285°.

ACIDES CÉTONES

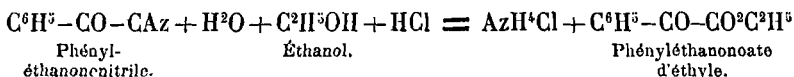
Les acides cétones de la série cyclique sont de tous points comparables à ceux de la série acyclique. Nous ne résumerons donc que brièvement leur histoire, en insistant sur les méthodes de préparation qui sont spéciales à la série cyclique.

PROCÉDÉS DE PRÉPARATION COMMUNS AUX DEUX SÉRIES

1° *En oxydant les glycols possédant une fonction alcool primaire.* — Ainsi, le phényléthanediol donne le phényléthanonoïque :



2° *Au moyen des nitriles à fonction cétonique.* — Les nitriles à fonction cétonique, traités, en solution alcoolique, par l'acide chlorhydrique gazeux, donnent naissance à l'éther cétonique correspondant :

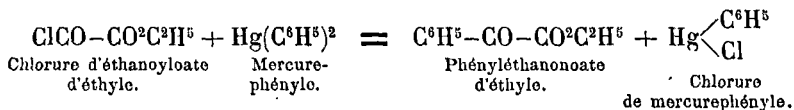


PROCÉDÉS SPÉCIAUX A LA SÉRIE CYCLIQUE

1° *Au moyen du chlorure d'éthyloxyalyle.* — En faisant réagir le chlorure d'éthyloxyalyle :

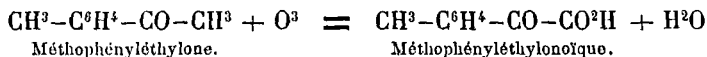


sur les dérivés organométalliques du mercure :



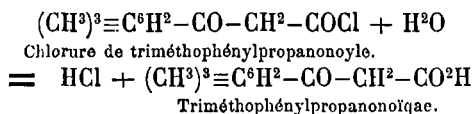
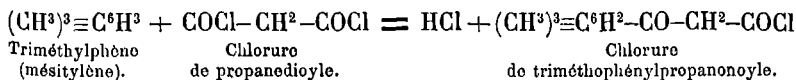
On effectue cette réaction en chauffant, en tubes scellés, à 150°-160°, un mélange équimoléculaire des composants. On peut encore faire réagir à froid le chlorure d'éthyloxyalyle sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium (Bouveault).

2° *Par oxydation des cétones cycliques méthylées.* — Les cétones qui possèdent le groupe $\text{CO} \text{---} \text{CH}^3$ s'oxydent à froid, sous l'influence du ferricyanure de potassium, pour donner des acides α -cétoniques :

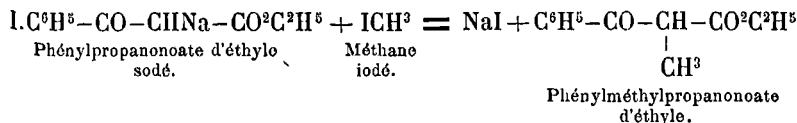


3° *Au moyen du chlorure de malonyle.* — Le chlorure de malonyle réagit sur les carbures aromatiques employés en quantité limitée, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance, dans certains cas, à des chlorures d'acides

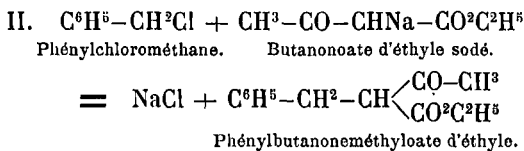
β -cétoniques qui, sous l'influence de l'eau, régénèrent l'acide correspondant (Béhal et Auger) :



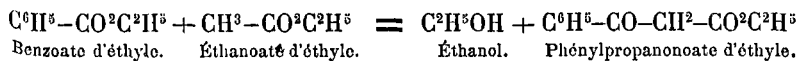
4° *Au moyen des éthers β -cétoniques cycliques.* — Les éthers β cétoniques cycliques, comme ceux de la série grasse, donnent des dérivés sodés, sous l'influence de l'éthylate de sodium. Ces dérivés métalliques réagissent sur les iodures alcooliques pour donner des homologues du dérivé primitif :



On peut encore les obtenir en faisant réagir sur l'éther acétylacétique sodé les dérivés halogénés dans les chaînes latérales des carbures cycliques :

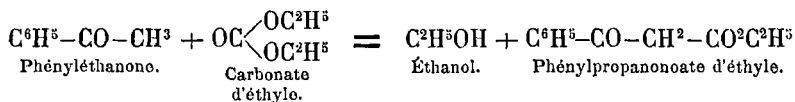


5° *Au moyen des éthers-sels cycliques et acycliques.* — Les éthers cycliques réagissent sur l'éthanoate d'éthyle, en présence du sodium, pour donner naissance à des éthers β -cétoniques :



De même, les cétones cycliques méthylées réagissent sur les

éthers carboniques, en présence de l'éthylate de sodium, pour donner ces mêmes éthers β -cétoniques :



Propriétés. — Les propriétés de ces acides varient surtout avec la situation réciproque des deux groupements fonctionnels qu'ils renferment. Elles sont analogues à celles des composés de la série grasse.

ACIDES α CÉTONIQUES

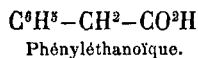
ACIDE BENZOYLFORMIQUE $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CO}^2\text{H}$

Syn. : Acide phénylglyoxylique, phényléthanonoïque.

On l'obtient par les différentes méthodes que nous venons d'indiquer, mais on le prépare au moyen du cyanure de benzoyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CAz}$.

Il fond à 66° , est soluble dans l'eau en toutes proportions et se décompose à la distillation.

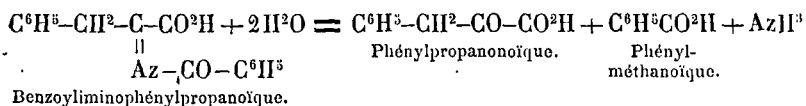
Réduit par l'amalgame de sodium, il donne l'acide phénylglycolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH(OH)-CO}^2\text{H}$, et, chauffé avec l'acide iodhydrique et le phosphore, en présence de l'eau, à 160° , il fournit l'acide phénylacétique :



ACIDE PHÉNYLPYRUVIQUE $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CO-CO}^2\text{H}$

Syn. : Phénylpropanonoïque.

On l'obtient en chauffant l'acide benzoyliminocinnamique avec un alcali ou avec l'acide chlorhydrique :



Il fond à 154° en perdant de l'acide carbonique.

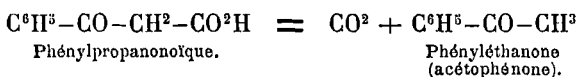
Les autres acides de ce groupe n'offrent rien de particulier.

ACIDES β CÉTONIQUES



Syn. : Phénylpropanoïque.

Cet acide fond à 102° en perdant de l'acide carbonique et en donnant de l'acétophénone :



Il se colore en rouge violet sous l'influence du perchlorure de fer.

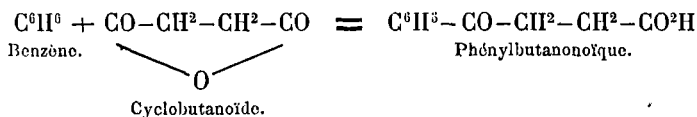
L'éther éthylique correspondant bout à 148° sous 11 millimètres.

ACIDES γ CÉTONIQUES

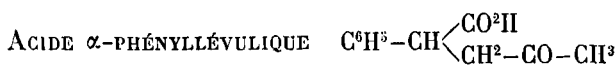


Syn. : Phénylbutanoïque.

On l'obtient en faisant réagir l'anhydride succinique sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium (Burcker) :

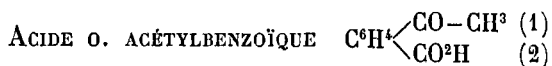


Il fond à 76°.



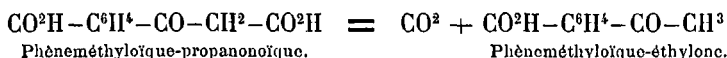
Syn. : Phénylpentanoïque.

Cet acide fond à 127°.



Syn. : Phèneméthylolique-éthylone.

Cet acide est en position γ ; il s'obtient par la décomposition de l'acide benzoylacétique-carbonique :



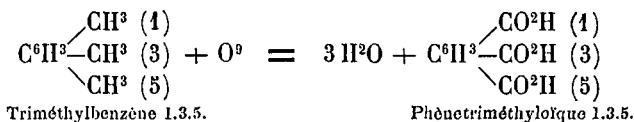
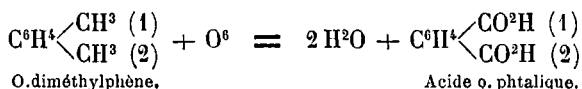
Il fond à 115° et possède une saveur sucrée.

Citons enfin comme acide γ -cétonique, l'*acide p. acétylbenzoïque*, qui fond à 200° et peut être sublimé.

CORPS POSSÉDANT PLUSIEURS FONCTIONS ACIDE

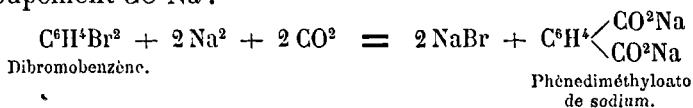
On obtient les acides polybasiques possédant leurs groupements acide sur le noyau benzénique :

1° *En oxydant les carbures benzéniques.* — Le nombre de groupements fonctionnels acide que l'on crée ainsi est égal au nombre de chaînes latérales (voy. Carb. benzéniques) :

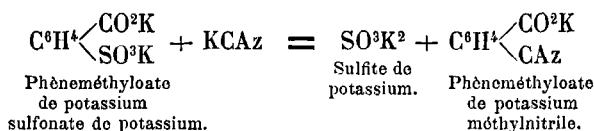


On peut remplacer, dans cette oxydation, les carbures par des corps possédant des fonctions dans les chaînes latérales; l'oxydation conduit au même résultat.

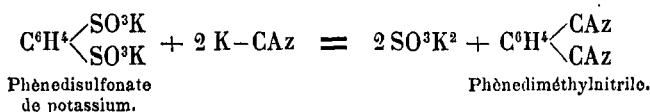
2° *Au moyen des dérivés halogénés des carbures cycliques.* — Si l'on fait réagir sur les carbures cycliques halogénés dans le noyau, le sodium, en présence de l'acide carbonique, on détermine le remplacement de chaque atome d'halogène par un groupement CO^2Na :



3° *Au moyen des dérivés sulfonés.* — Lorsque l'on chauffe un dérivé sulfoné avec du cyanure de potassium, on remplace le groupement sulfoné par un groupement fonctionnel nitrile. Si le corps est une fois acide et une fois dérivé sulfoné, on obtient un acide à fonction nitrile :

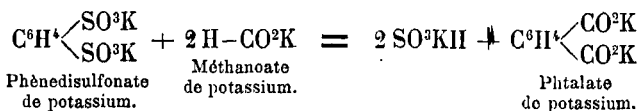


Si le corps est deux fois sulfoné, on obtient un dinitrile :

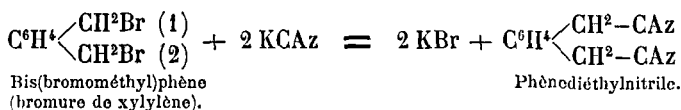


Ces nitriles, hydratés par les procédés connus, donnent les acides correspondants.

On peut remplacer dans ces réactions le cyanure par le formiate de potassium qui donne directement naissance à l'acide correspondant au dérivé sulfoné :

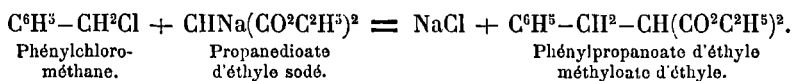


4° *Au moyen des dérivés dihalogénés dans les chaînes latérales.* — Les dérivés dihalogénés dans les chaînes latérales, chauffés avec le cyanure de potassium, donnent naissance à des dinitriles qui, par hydratation, fournissent les acides correspondants :



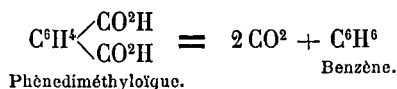
5° *Au moyen des dérivés sodés des éthers maloniques et des dérivés cycliques halogénés dans les chaînes latérales.* — Les carbures cycliques halogénés dans les chaînes latérales réagissent

sur les dérivés sodés des éthers maloniques, comme les dérivés halogénés acycliques, et donnent ainsi des diéthers en position β :

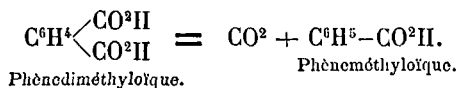


Propriétés. — Les acides polybasiques de la série cyclique sont solides. Les acides en position β (posit. malonique) perdent facilement de l'acide carbonique. Les acides en position γ (posit. succinique) se transforment en anhydrides sous l'influence de la chaleur.

Chauffés en présence d'un excès de chaux les acides bibasiques dont les groupements fonctionnels sont attachés au noyau donnent naissance, par perte de deux molécules d'acide carbonique, à des carbures cycliques. Les acides phtaliques donnent ainsi le benzène :

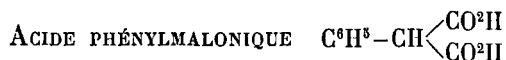


Si l'on emploie au contraire la chaux en proportion ménagée, on obtient en même temps l'acide benzoïque :



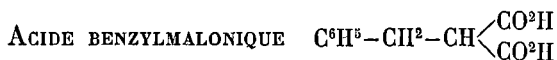
On est obligé, pour obtenir un rendement notable, d'employer une proportion déterminée d'hydrate de calcium, condition nécessaire pour permettre au noyau de récupérer l'hydrogène qu'il a perdu.

CORPS POSSÉDANT DEUX FONCTIONS ACIDE EN POSITION β



Syn. : Phénylpropanedioïque, phènepropylidioïque.

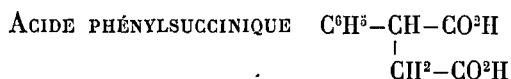
On l'obtient au moyen de l'éther phényloxalacétique. Il fond à 152° en perdant de l'acide carbonique et en donnant l'acide phénylacétique (phényléthanoïque).



Syn. : Acide β-phénylisosuccinique, phénylpropanoïque-méthylolique.

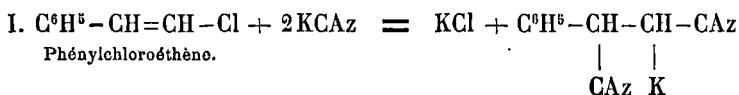
Cet acide, obtenu comme nous l'avons dit, fond à 117° et perd un peu plus haut de l'acide carbonique, en donnant l'acide phénylpropionique (phénylpropanoïque).

**CORPS POSSÉDANT DEUX FONCTIONS ACIDE
EN POSITION γ**

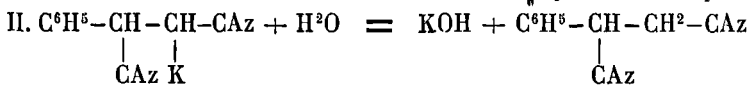


Syn. : Phénylbutanedioïque.

On l'obtient en traitant le phénylchloroéthène par le cyanure de potassium. Il y a simultanément remplacement de l'atome d'halogène par le groupement azoté CAz et fixation d'une molécule de cyanure qui, au contact de l'eau, donne le dinitrile correspondant :



Phénylbutanedinitrile potassé.

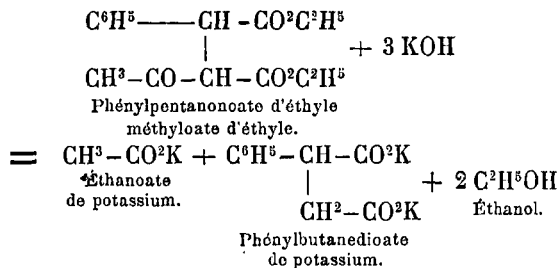


Phénylbutanedinitrile potassé.

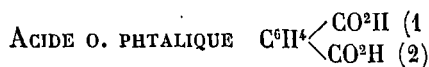
Phénylbutanedinitrile.

Ce dinitrile, hydraté, fournit l'acide correspondant.

On obtient encore l'acide phénylsuccinique au moyen de l'acétylphénylsuccinate d'éthyle que l'on décompose au moyen de la potasse en solution très concentrée :



Il fond à 167° et donne facilement un anhydride fusible à 49°-50°.

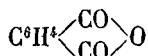


Syn.: Phènediméthyléique 1.2.

Cet acide possède ses deux groupements fonctionnels acide fixés sur le noyau en position ortho, mais en position γ l'un par rapport à l'autre.

On l'obtient en oxydant les dérivés du benzène qui possèdent deux chaînes latérales en position ortho, mais on le prépare en oxydant le naphthalène ou, plutôt, le tétrachlorure de naphthalène $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Cl}^4$ par l'acide azotique; c'est le noyau contenant le chlore qui est détruit.

Cet acide forme des cristaux rhombiques fusibles à 203°, température à laquelle ils perdent de l'eau et se transforment en anhydride :

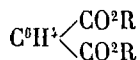


qui fond à 213°.

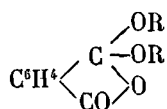
Il est peu soluble dans l'eau et dans l'éther à froid (moins de 1 p. 100). Il est insoluble dans le chloroforme; mais l'alcool absolu le dissout facilement.

Le phthalate acide de calcium, distillé avec une demi-molécule d'hydrate de calcium, fournit de l'acide benzoïque.

L'acide phtalique donne naissance à deux classes d'éthers. Les uns, obtenus en faisant réagir le phthalate d'argent sur les iodures alcooliques, répondent à la formule générale :

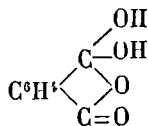


ce sont des éthers symétriques; les autres, préparés en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur les alcools, répondent à la formule générale :



et représentent les éthers dissymétriques (Graebe).

Théoriquement il peut exister un isomère de l'acide ortho-phtalique, répondant à la formule :

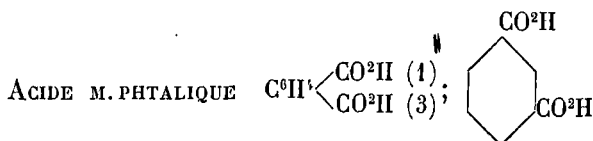


qui correspond à la formule des éthers dissymétriques. M. W. Howe a annoncé récemment l'avoir découvert. Il le prépare en traitant à froid l'anhydride phtalique par la lessive de soude étendue et en sursaturant la liqueur alcaline par un acide.

Il fond à 183-184° et se transforme en acide symétrique lorsqu'on le chauffe avec une lessive alcaline à 30 p. 100.

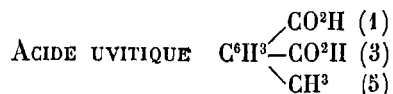
Sa conductibilité électrique et sa solubilité seraient différentes de celles de l'acide symétrique. Il formerait aussi, à froid, avec les amines des sels distincts de ceux fournis par celui-ci. Ce travail a été démenti (Graebe).

**ACIDES BIBASIQUES DONT LES DEUX FONCTIONS
SONT SÉPARÉES PAR PLUS DE DEUX ATOMES
DE CARBONE**



Syn. : Acide isophtalique, phénediméthyléique 1.3.

Obtenu par les différentes méthodes que nous avons indiquées, il fond au-dessus de 300° et se sublime sans se décomposer et sans donner d'anhydride. Chauffé avec l'aniline, il ne donne point d'anilide, ce qui permet de le séparer de l'acide o. phtalique. Il est peu soluble dans l'eau, même bouillante, 1 pour 400 parties d'eau.

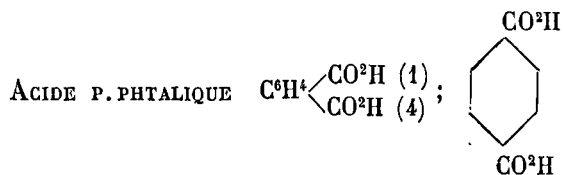


Syn. : Acide mésidinique, acide méthylisophtalique, méthylphénediméthyléique.

On l'obtient en oxydant le mésitylène par l'acide azotique étendu. On l'obtient encore synthétiquement en chauffant

l'acide pyruvique $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$ avec de l'eau de baryte.

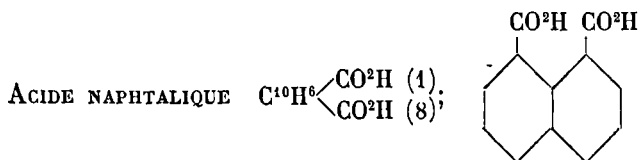
Il fond à 287° et s'oxyde par l'action du mélange chromique en donnant l'acide trimésique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^3$.



Syn. : Acide téréphtalique, phènediméthylœique 1.4.

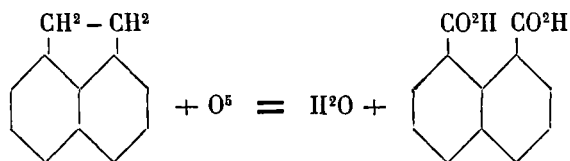
On l'obtient par les méthodes générales que nous avons indiquées. On le prépare en oxydant le paraxylène par le mélange chromique.

L'acide téréphtalique est à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il ne fond point, et se sublime sans donner d'anhydride.



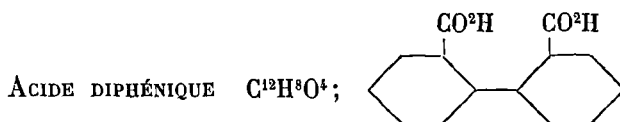
Syn. : Acide naphtalénedicarbonique 1.8.

Des huit acides bibasiques qui, dans la série du naphtalène, répondent à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^4$ et que prévoit la théorie, l'acide 1.8 est le plus intéressant. On le prépare en oxydant l'acé-naphtène au moyen de mélange chromique :



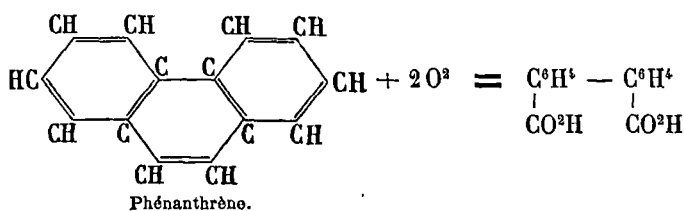
A 140° - 150° , il se transforme en anhydride sans fondre. Il

est à peu près insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool bouillant.

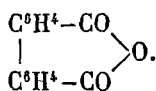


Syn. : Acide biphényldicarbonique, biphényldiméthylolique.

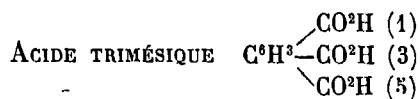
On le prépare en oxydant le phénanthrène au moyen du mélange chromique :



Il fond à 228°-229° et se sublime en aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau froide, et facilement soluble dans l'eau chaude. Les agents de déshydratation le transforment en un anhydride :



CORPS RENFERMANT TROIS GROUPEMENTS FONCTIONNELS ACIDE



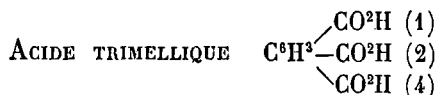
Syn. : Phènètriméthylolique 1.3.5.

On le prépare en oxydant l'acide mésitylénique ou l'acide uvitique au moyen du mélange chromique.

On l'obtient synthétiquement en hydratant le trinitrile correspondant préparé en faisant réagir le cyanure de potassium

sur le phénétrisulfonique 1.3.5. Il se forme encore par la condensation du propinoïque $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$ et l'on obtient son éther triméthylque par la condensation de l'éther formylacétique $\text{CHO}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ (propanaloate d'éthyle) (voy. t. I, p. 677).

L'acide trimésique fond vers 300° , mais se sublime à partir de 200° ; son *éther triméthylque* fond à 143° , son *éther triéthylque* à 133° .



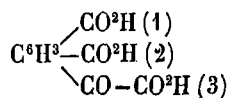
Syn. : Acide benzénetricarbonique 1.2.4, phénétriméthylloïque 1.2.4.

On le prépare en oxydant la colophane au moyen de l'acide azotique. Il fond à 216° et donne un anhydride fusible à 150° .



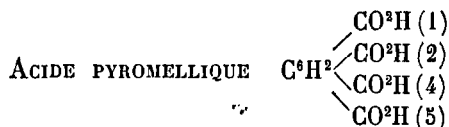
Syn. : Acide benzénetricarbonique 1.2.3, phénétriméthylloïque 1.2.3.

On l'obtient en oxydant l'acide phénylglyoxyldicarbonique



Il fond à 185° en se décomposant en anhydride phtalique et en acide benzoïque.

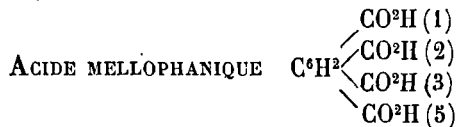
CORPS POSSÉDANT QUATRE GROUPEMENTS FONCTIONNELS ACIDE



Syn. : Acide benzénététracarbonique, phénététraméthylloïque 1. 2. 4. 5.

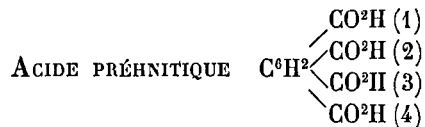
On l'obtient en oxydant le durol (tétraméthylphène) et l'acide durylique au moyen du permanganate de potassium. Il cris-

tallise avec deux molécules d'eau et fond, anhydre, à 264°. Il se transforme alors en un dianhydride, ce qui est naturel puisqu'il possède ses groupements acide deux à deux en position γ . L'anhydride fond à 286°. L'éther tétra-éthylrique fond à 286°.



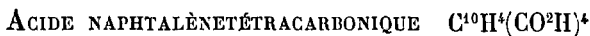
Syn. : Acide benzènetétracarbonique, phènetétraméthylrique 1. 2. 3. 5.

On l'obtient en chauffant les acides hydro et isohydromelique avec de l'acide sulfurique. Il se forme dans cette même réaction de l'acide préhnique et de l'acide trimésique. On le prépare encore en oxydant l'isodurène au moyen du permanganate de potassium. Il fond à 238° en donnant un anhydride.



Syn. : Acide préhnique, ac. benzènetétracarbonique, phènetétraméthylrique 1. 2. 3. 4.

Obtenu comme nous venons de le dire, il cristallise avec deux molécules d'eau. Anhydre, il fond à 237° en donnant un anhydride.



Cet acide se forme en oxydant l'acide pyrénique au moyen du permanganate de potassium. Il se transforme lentement, à 140°-150°, en anhydride.

CORPS POSSÉDANT CINQ FONCTIONS ACIDE



Syn. : Phène-penta-méthylrique.

On l'obtient en oxydant le pentaméthylbenzène au moyen du permanganate de potassium. Il cristallise avec six molécules d'eau, qui perd sur l'acide sulfurique et se décompose en fondant.

CORPS RENFERMANT SIX FONCTIONS ACIDE

ACIDE MELLIQUE $C^6(CO^2H)^6$

Syn. : Acide benzènehexacarbonique, phènehexaméthylolique.

On le trouve combiné à l'alumine dans certains lignites; le minéral porte alors le nom de *mellite* (pierre de miel, Klaproth).

On peut préparer l'acide mellique au moyen de la mellite. Pour cela, on la fait digérer à chaud avec de l'ammoniaque qui précipite l'alumine et l'on obtient du mellate d'ammonium que l'on transforme en sel de plomb. On décompose ce dernier par l'hydrogène sulfuré.

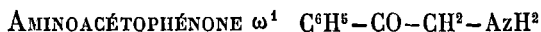
L'acide mellique se forme lorsqu'on oxyde le charbon de bois ou le graphite par le permanganate de potassium (Schulze). L'oxydation du charbon de bois, réalisée au moyen de l'acide sulfurique, conduit au même résultat (Verneuil).

On l'obtient normalement en oxydant l'hexaméthylbenzène (Friedel et Crafts).

L'acide mellique cristallise en fines aiguilles à éclat soyeux. Il ne fond pas, mais se sublime en se décomposant en partie. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Il est très stable et n'est pas attaqué, même à chaud, par le chlore, le brome ou les acides minéraux. Distillé en présence d'un excès de chaux, il donne du benzène.

FONCTIONS AZOTÉES MIXTES

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE ET UNE FONCTION CÉTONE

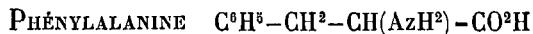


Syn. : Phényléthylamine.

On obtient son chlorhydrate en réduisant l'oxime correspondante par l'étain et l'acide chlorhydrique; il fond à 183°.

Cette amine n'est pas stable à l'état de liberté et donne, par perte d'eau, en présence de l'ammoniaque, l'*iso-indol*.

CORPS A FONCTION AMINE ET A FONCTION ACIDE

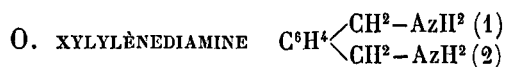


Syn. : Acide β -phényl- α -aminopropionique, phénylpropanaminoïque.

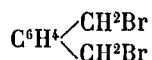
On la trouve, à côté de l'asparagine, dans les embryons du lupin et aussi dans les produits de dédoublement du blanc d'œuf, soit par fermentation, soit par un traitement chimique. Cet acide se sublime lentement sans décomposition, mais un échauffement brusque lui fait perdre de l'acide carbonique.

1. On a désigné par la lettre ω les substitutions faites dans les chaînes latérales.

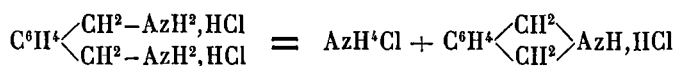
CORPS POSSÉDANT DEUX FONCTIONS AMINE



On l'obtient en faisant réagir le bromure de xylylène :

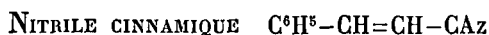
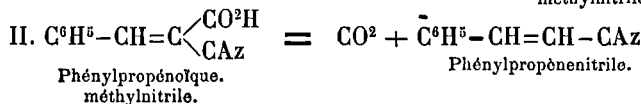
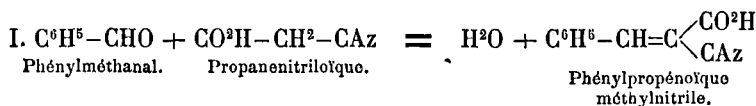


sur la phtalimide potassée, puis en hydratant le dérivé obtenu. Cette amine est liquide; son chlorhydrate perd par l'action de la chaleur une molécule de chlorure d'ammonium et donne l'imine correspondante :



CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

On les obtient en condensant les aldéhydes avec l'acide cyanacétique et en faisant perdre ensuite de l'acide carbonique à la molécule, sous l'influence de la chaleur (Fiquet) :



Syn. : Phénylpropénoïque.

Il est obtenu comme il vient d'être dit. C'est un liquide bouillant à 254°-256°.

Hydraté, il donne l'acide cinnamique.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION ALCOOL

On obtient les alcools nitriles 1.2, comme dans la série acyclique, en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes.



Syn. : Nitrile mandélique, nitrile phénylglycolique.

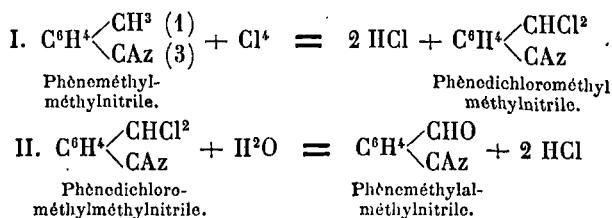
On le prépare par la méthode générale que nous venons d'indiquer ; il forme une huile jaune qui cristallise à 10°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se décompose à 170° en acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque.

A froid, il donne, avec l'ammoniaque, l'amine correspondante $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH(AzH}_2\text{)-CAz}$.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION ALDÉHYDE

On les obtient en faisant réagir, à chaud, le chlore sur les nitriles aromatiques possédant une chaîne latérale. Il se forme ainsi des dérivés dichlorés à fonction nitrile qui, chauffés avec de l'eau, se transforment en aldéhydes à fonction nitrile :

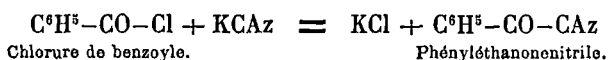


Le *m.* cyanobenzaldéhyde fond à 80°.

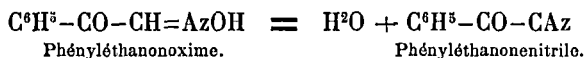
Le *p.* cyanobenzaldéhyde fond à 97°.

**CORPS RENFERMANT UNE FONCTION NITRILE
ET UNE FONCTION CÉTONE**

On obtient les nitriles α -cétoniques, en faisant réagir les chlorures d'acides sur le cyanure de potassium ou le cyanure de mercure :



On les prépare encore en déshydratant, par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle, les aldoximes à fonction cétonique :



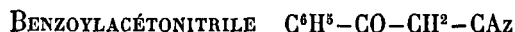
Comme on le voit, ces deux méthodes sont utilisées dans la série acyclique et les propriétés des dérivés ainsi obtenus sont analogues à celles des composés de cette même série.



Syn. : Phényléthanonenitrile.

Ce corps, préparé par les deux méthodes générales que nous venons d'indiquer, fond à 208° et bout à 330°.

Il se décompose, sous l'influence des alcalis, en acide cyanhydrique et acide benzoïque; en solution acide, il donne l'acide cétonique correspondant.

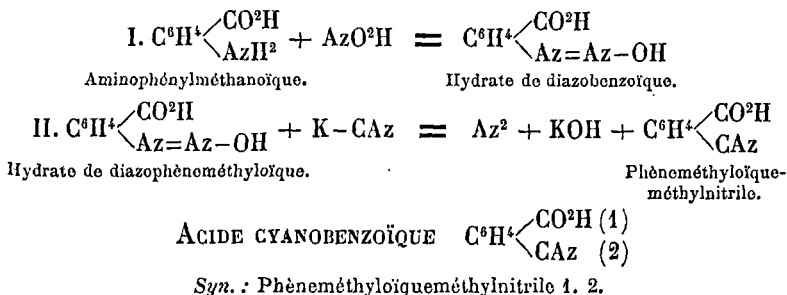


Syn. : Phénylpropanonenitrile.

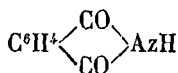
On l'obtient en chauffant l'éther benzoylcyanacétique avec de l'eau. Il fond à 80°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION ACIDE

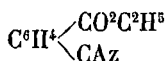
On obtient les nitriles à fonction acide en traitant les acides à fonction amine phénolique par la méthode de Sandmeyer. On diazote la fonction amine et on chauffe avec du cyanure de potassium, en présence d'un sel de cuivre :



Obtenu comme il vient d'être dit, ce corps se présente sous forme d'une huile qui se transforme lentement en son isomère, le phtalimide :



L'éther éthylique :

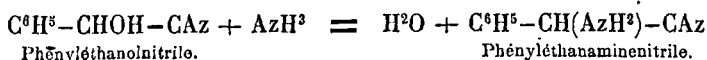


fond à 70°.

L'acide métacyanobenzoïque fond à 217° et l'acide paracyanobenzoïque à 214°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION AMINE

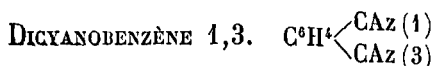
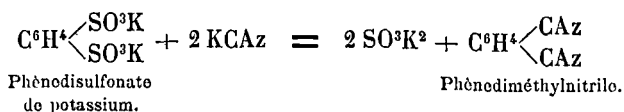
On ne connaît que peu de corps rentrant dans cette classe ; nous ne signalerons que le phényléthanaminonitrile, que l'on obtient en faisant réagir l'ammoniaque, à froid, sur l'alcool correspondant :



C'est une huile jaune qui cristallise peu à peu. Ce corps est très instable.

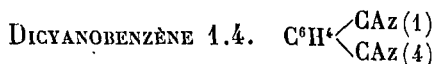
CORPS POSSÉDANT PLUSIEURS FONCTIONS NITRILE

On les obtient en distillant les dérivés polysulfonés des carbures aromatiques avec le cyanure de potassium; ainsi, le phénedisulfonate de potassium donne le phènediméthylnitrile :



Syn. : Phènediméthylnitrile 1, 3.

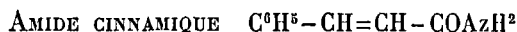
Il forme de fines aiguilles fusibles à 159° et se sublime à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et un peu plus dans l'alcool.



Syn. : Phènediméthylnitrile 1, 4.

Obtenu en déshydratant l'amide correspondant par l'anhydride phosphorique, il fond à 222°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE



Syn. : Phénylpropénamide.

On l'obtient en faisant réagir le chlorure de cinnamyle sur l'ammoniaque.

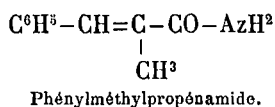
Il cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 141°3.

L'amide phénylisocrotonique :



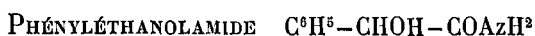
fond à 171°.

L'amide phénylméthacrylique :



fond à 128°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION ALCOOL



Syn. : Amide mandélique.

On l'obtient en laissant en contact, à froid, pendant plusieurs heures, avec de l'acide chlorhydrique fumant, le nitrile correspondant.

Il fond à 132° et n'est pas volatil sans décomposition. Il est soluble dans 33,7 parties d'eau à 24°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION ALDÉHYDE

On les obtient par hydratation des nitriles à fonction aldéhyde. On connaît seulement quelques termes de ce groupe; ils offrent peu d'intérêt.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION CÉTONE



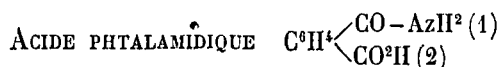
Syn. : Amide benzoylformique.

On l'obtient en traitant à froid le nitrile correspondant par l'acide chlorhydrique. Il fond à 90°-91°. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques.

Il donne un hydrate qui fond à 64°-65° et que l'on désigne

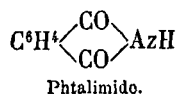
par la lettre grecque β . De plus, il forme un dimère qui fond à 134°-135° et que l'on désigne par la lettre grecque γ .

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION ACIDE



Syn. : Phéneméthylamideméthylolique, 1, 2.

On l'obtient, à l'état de sel ammoniacal, en décomposant l'anhydride phtalique par l'ammoniaque en solution alcoolique ou en hydratant le phtalimide :



au moyen de l'eau de baryte.

Cet acide cristallise en prismes fusibles à 148°-149° et perd de l'eau à partir de 155° en donnant le phtalimide.

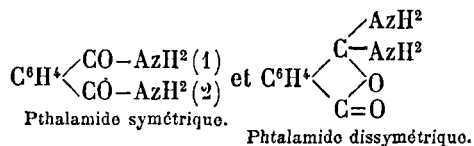
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION AMINE

On ne connaît que un ou deux corps rentrant dans ce groupe; ils sont préparés en hydratant les nitriles à fonction amine; et ne présentent rien de spécial.

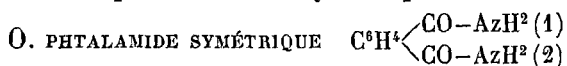
CORPS POSSÉDANT PLUSIEURS FONCTIONS AMIDE

O. PHTALAMIDES

L'o.phtalamide existe sous deux formes, l'une symétrique, l'autre dissymétrique; elles répondent aux formules suivantes :



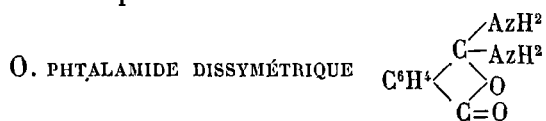
Le phtalamide symétrique est connu depuis longtemps ; la connaissance du phtalamide dissymétrique est due à M. Auger.



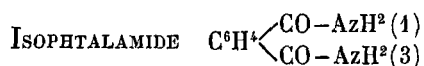
Syn. : Phènediméthylamide 1.2.

On l'obtient en laissant en contact, à froid, pendant plusieurs heures, l'ammoniaque avec le phtalimide.

Il cristallise en rhomboèdres microscopiques, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se décompose, quand on le chauffe avec de l'eau ou de l'alcool, en dégageant de l'ammoniaque et en donnant le phtalimide. Il fond à 219°-220° en perdant de l'ammoniaque.

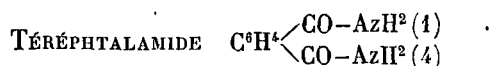


On l'obtient en versant goutte à goutte le chlorure de phtalyle dans une solution d'ammoniaque aqueuse et concentrée. Le produit de la réaction, évaporé à sec, à froid, en présence de l'acide sulfurique, est repris par l'alcool absolu qui ne dissout pas le chlorure d'ammonium. L'alcool évaporé, à froid, dans le vide, abandonne le phtalamide dissymétrique. Ce corps fond vers 90°, puis perd de l'ammoniaque et fond alors vers 228°, point de fusion du phtalimide. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud d'où il se dépose par refroidissement en longs prismes. Une ébullition prolongée avec l'eau le transforme en phtalate acide d'ammonium. Traité par le nitrate d'argent, il donne un dérivé argentique correspondant au phtalimide dissymétrique. Les acides, en proportion calculée, donnent naissance au phtalimide dissymétrique et au sel d'ammonium correspondant à l'acide employé.



Syn. : Phènediméthylamide 1.3.

C'est une poudre cristalline très peu soluble dans l'alcool bouillant et dans les autres dissolvants. Elle fond au-dessus de 270°.

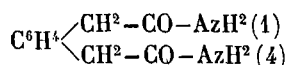


Syn. : Phènediméthylamide 1. 4.

Poudre insoluble dans tous les dissolvants, obtenue en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure correspondant.

Citons encore parmi les diamides :

Le *phènediéthylamide* 1.4.



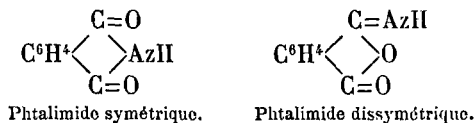
peu soluble dans les dissolvants organiques et fusible au-dessus de 290°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION IMIDE

Les imides sont en réalité des corps à chaîne fermée, mais comme, d'une part, ils se forment avec la plus grande facilité aux dépens des diamides, par perte d'ammoniaque, et que, d'autre part, les imides, à froid, en présence de l'ammoniaque, retournent au type diamide, il a paru inutile de les éloigner de ces derniers. Nous rappellerons que les imides ne se créent avec facilité qu'en position γ ou δ .

PHTALIMIDES

Le phthalimide dérivé de l'acide o.phthalique existe sous deux formes isomériques. L'une symétrique, connue depuis longtemps, correspond au chlorure symétrique, l'autre est dissymétrique et correspond au chlorure dissymétrique (Auger) :

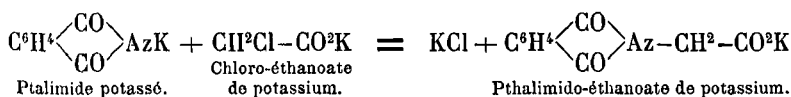




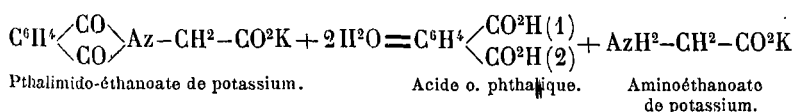
On l'obtient en traitant le chlorure de phtalyle ou l'anhydride phtalique par le gaz ammoniac ou encore, en chauffant le phtalate d'ammonium.

Il fond à 238° et se sublime en lamelles.

Il forme avec l'éthylate de potassium un dérivé potassé qui réagit sur les dérivés halogénés, pour donner des phtalimides substitués à l'azote :



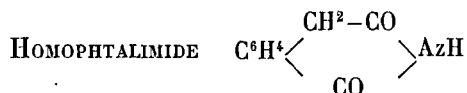
Les dérivés ainsi formés donnent naissance, par hydratation, à de l'acide phtalique et à un corps à fonction amine, l'azote restant attaché au résidu que l'on a introduit dans le phtalimide :



On obtient ce corps en faisant réagir une molécule d'acide chlorhydrique sur une molécule de phtalamide dissymétrique.

Chauffé brusquement, il fond vers 145°, mais en chauffant lentement, il s'isomérisé et se transforme en phtalimide symétrique fusible à 238°.

Il cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles. Il se dissout dans l'eau bouillante et recristallise inaltéré, mais si l'on prolonge l'ébullition il se transforme en phtalate acide d'ammonium.



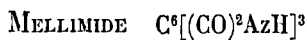
On l'obtient en chauffant l'homophthalate d'ammonium aussi longtemps qu'il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles courtes fusibles à 233° (Gabriel).



Ce corps fond à 120° et bout à 318°⁵ sous 770^{mm}.

CORPS POSSÉDANT TROIS FONCTIONS IMIDE

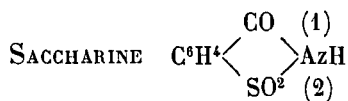


Syn. : Paramide.

On l'obtient en soumettant à la distillation sèche le mellate d'ammonium. C'est une poudre amorphe, blanche, insoluble dans l'eau et l'alcool. Chauffé avec de l'eau à 200°, le mellimide donne le mellate triammonique.

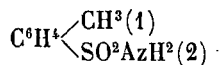
Nous mettrons, comme appendice à ce chapitre, les imides qui dérivent d'une fonction acide et d'une fonction acide sulfonique; on les désigne sous le nom de sulfimides, et l'un deux, le sulfimide benzoïque, est connu sous le nom de *saccharine*.

SULFIMIDES

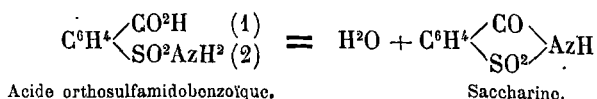


Syn. : Sulfimide benzoïque.

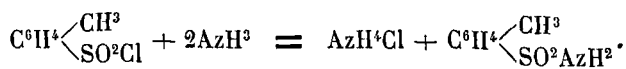
On prépare la saccharine en oxydant le toluène orthosulfamidé :



Le groupement méthyle se transforme en fonction acide et celui-ci réagit sur le groupement sulfamidé pour donner naissance à un imide :

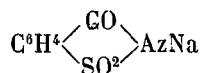


Le toluène orthosulfamidé est obtenu en traitant le toluène orthosulfoné par le perchlorure de phosphore et en faisant réagir ensuite l'ammoniaque sur le chlorure sulfonique :



La saccharine fond à 220°. Elle est peu soluble dans l'eau, 0,24 p. 100 à 15°, et possède une saveur sucrée cinq cents fois plus intense que celle du sucre de canne. Elle est plus soluble dans l'alcool, l'éther, la glycérine et le glucose.

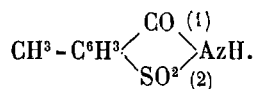
Elle donne par sa fonction imide naissance à des sels. Ainsi, le sel de sodium répond à la formule :



Il est très soluble dans l'eau et possède également une saveur sucrée.

Ces composés métalliques sont capables de réagir sur les dérivés halogénés organiques, pour donner naissance, par élimination d'une molécule de sel haloïde, soit à des dérivés alcoylés du sulfimide, soit à des dérivés alcoylés à fonction multiple. Ce corps se comporte en cela comme le phtalimide, à qui il est tout à fait comparable.

On connaît un homologue de la saccharine, dérivé du paraxylène :

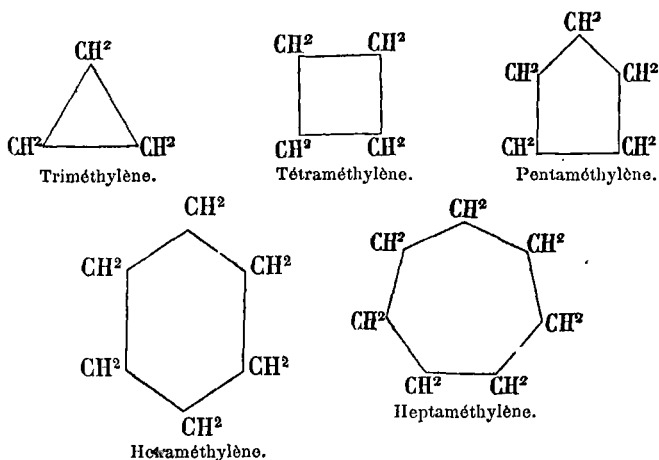


QUATRIÈME PARTIE

NOYAUX SATURÉS D'HYDROGÈNE

SÉRIE POLYMÉTHYLÉNIQUE

Une chaîne linéaire d'atomes de carbone peut, par perte de deux atomes d'hydrogène, se fermer sur elle-même et donner naissance à une chaîne fermée. On conçoit facilement qu'on puisse avoir des chaînes fermées renfermant trois, quatre, cinq, six, sept atomes de carbone ou même plus, ce que l'on peut représenter par les schémas suivants :



La nouvelle nomenclature désigne ces carbures cycliques par le nom du carbure saturé correspondant, précédé du préfixe

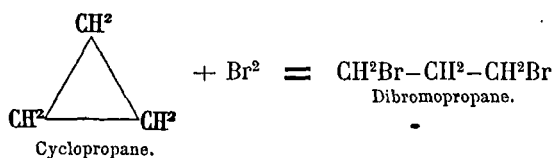
cyclo; ainsi, le triméthylène sera le *cyclopropane*; le tétraméthylène, le *cyclobutane*, etc.

Chacune de ces chaînes fermées est capable de posséder des chaînes latérales qui pourront appartenir indifféremment à la série cyclique ou acyclique; ces chaînes latérales pourront contenir les fonctions de la série grasse et les chaînes cycliques les fonctions qui en dérivent. Enfin, la chaîne fermée elle-même donnera naissance, par remplacement de ses atomes d'hydrogène par de l'oxygène ou des oxhydryles, à des corps à fonction cétone ou à fonction alcool et l'on conçoit facilement que l'on puisse transformer normalement ces fonctions en oximes, hydrazones, amines, éthers-oxydes, etc.

Le nombre des composés qui rentrent dans ce groupe est donc considérable ou du moins peut l'être, et déjà les cadres prévus par la théorie contiennent des représentants de chaque classe.

Les chaînes fermées ainsi constituées ne présentent pas, en général, la stabilité des noyaux carbonés. Elles se rapprochent de la série acyclique et la chaîne s'ouvre avec une facilité plus ou moins grande suivant le nombre d'atomes de carbone qu'elle renferme.

Ainsi, le cyclopropane à froid, sous l'influence du brome, donne naissance au propane dibromé 1.3 :



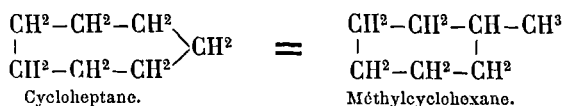
Parmi ces différentes chaînes les plus stables sont celles que prévoit la stéréochimie.

Nous avons vu (t. I, p. 654 et suiv.) que les atomes de carbone échangeant entre eux une seule capacité de saturation tendaient à former une chaîne cyclique, que cinq atomes étaient insuffisants pour la fermer et que six étaient trop.

La stabilité maxima de la chaîne doit donc correspondre à l'union de cinq ou six atomes de carbone, la déviation des

lignes d'attraction étant alors minima; en effet, les chaînes les plus stables oscillent autour des anneaux renfermant cinq ou six atomes de carbone.

Chauffe-t-on par exemple le cycloheptane avec de l'acide iodhydrique, il se transforme en méthylcyclohexane :



Nous allons étudier successivement les méthodes générales qui servent à préparer les chaînes fermées ne renfermant que des fonctions carbure; nous y joindrons ensuite les corps formés par l'adjonction des diverses fonctions, puis nous passerons en revue les carbures cycliques qui en dérivent par perte d'hydrogène et les fonctions qui s'y rattachent.

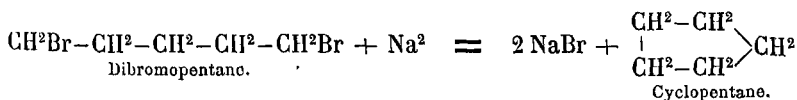
CYCLANES

CARBURES SATURÉS CYCLIQUES

Préparations. — On les prépare :

1° *Au moyen des dérivés bihalogénés des carbures saturés.* — On fait réagir les dérivés dibromés des carbures saturés sur le sodium finement divisé en présence d'un solvant du bromure, le plus souvent le toluène. Le sodium enlève à chaud les deux atomes d'halogène et la chaîne se ferme.

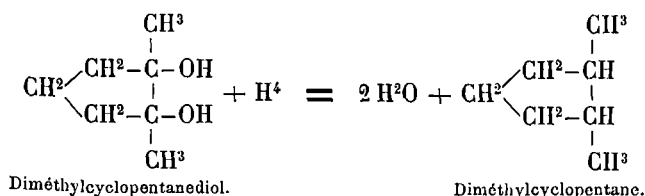
Ainsi, le dibromopentane 1.5 donne le cyclopentane :



On peut, et cela avec avantage, réaliser l'enlèvement de l'élément halogène au moyen de la poudre de zinc et en opérant en solution alcoolique (Gustavson.)

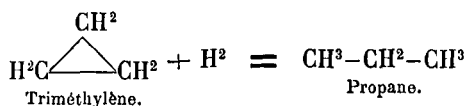
2° *Au moyen des corps à fonction alcool.* — On réduit au moyen de l'acide iodhydrique, en présence du phosphore rouge,

à 230°-260°, les corps à fonction alcoolique qui possèdent un noyau polyméthylénique. Ainsi, le diméthylcyclopentane diol donne le diméthylcyclopentane (Perkin et Kipping) :

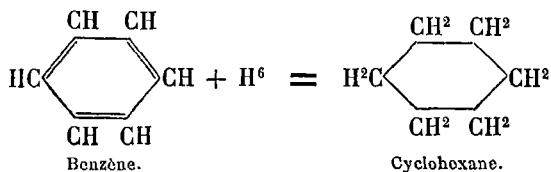


Il est vraisemblable que, dans une réaction faite à une température aussi élevée, la chaîne puisse prendre la position favorisée, c'est-à-dire s'ouvrir et se refermer en donnant une chaîne en C⁶ comme nous l'avons déjà mentionné pour l'heptaméthylène.

Les termes qui ne sont pas en position favorisée s'ouvrent à chaud en présence de l'acide iodhydrique et en fixent une molécule pour donner un carbure acyclique iodé. Il est évident que si l'on prolonge le chauffage en présence d'un excès d'acide et de phosphore l'on tombe sur le carbure saturé correspondant, l'acide iodhydrique réagissant sur le dérivé iodé pour mettre de l'iode en liberté et le remplacer par un atome d'hydrogène, le triméthylène donne ainsi le propane :



3° *Par hydrogénation des composés cycliques non saturés.* — Le benzène, chauffé en tube scellé avec un excès d'acide iodhydrique, se transforme en partie en hexahydrobenzène (Berthelot) :



État naturel. — Les pétroles du Caucase sont formés, en majeure partie, de carbures dérivés du cyclohexane ou du cyclo-

pentane et que l'on a désignés sous le nom de *naphènes* ou de *paraffènes*. Le premier terme est le naphène proprement dit ou cyclohexane, le méthylcyclohexane est l'heptanaphène, les diméthylcyclohexanes sont des octonaphènes (Beilstein et Kourbatoff).

On trouve aussi des carbures cycliques saturés dans les huiles de résine provenant de la distillation de la colophane.

Propriétés physiques. — Les carbures cycliques saturés se distinguent de leurs isomères à fonction éthylénique en chaîne ouverte par une densité plus considérable, comme cela a été du moins constaté dans les dérivés du cyclohexane. Leurs points d'ébullition sont voisins ou légèrement supérieurs à ceux des carbures éthyléniques correspondants.

Propriétés chimiques. — Les carbures cycliques se distinguent des carbures éthyléniques par la difficulté avec laquelle ils se combinent aux hydracides et aux éléments halogènes.

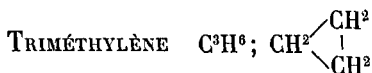
Le triméthylène se combine à froid avec le brome et l'acide iodhydrique, mais plus lentement que le propène. A mesure que la chaîne renferme plus d'atomes de carbone au moins jusqu'à la chaîne hexatomique, elle croît en stabilité et les dérivés du cyclohexane ne donnent avec le chlore que des dérivés de substitution.

Les hydracides ne réagissent qu'à chaud sur les carbures cycliques qui ne renferment pas six atomes de carbone dans le noyau. Ceux-ci sont inattaqués dans ces conditions, à moins que l'on n'opère avec l'acide iodhydrique en solution saturée, en vase clos et à 280°.

Ils ne sont pas attaqués à froid par la solution aqueuse de permanganate. La distinction entre les cyclanes et les carbures à fonction éthylénique est donc facile, sauf pour le triméthylène et ses homologues; il s'agit dans ce cas d'apprécier une différence de vitesse de réaction, très sensible d'ailleurs.

GROUPE TRIMÉTHYLÉNIQUE

CYCLOPROPANES



Syn.: Cyclopropane.

Il a été découvert par M. Freund.

On le prépare en faisant réagir la poudre de zinc sur le bromure de triméthylène (Gustavson).

C'est un gaz qui se combine beaucoup plus lentement au brome que le propène en donnant le dibromopropane 1.3 et qui n'est pas attaqué à froid par la solution de permanganate. Le triméthylène réagit à froid sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, en donnant un mélange de propyl- et de métho-éthylphène.

Le *méthyltriméthylène* (méthylcyclopropane) bout à 4°.

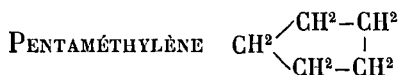
GROUPE TÉTRAMÉTHYLÉNIQUE

CYCLOBUTANES

On ne connaît pas le premier terme du groupe, mais le *méthyltétraméthylène* (méthylcyclobutane) bout de 39° à 40° et ne se combine pas à froid avec l'acide iodhydrique.

GROUPE PENTAMÉTHYLÉNIQUE

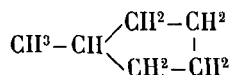
CYCLOPENTANES



Syn.: Cyclopentane.

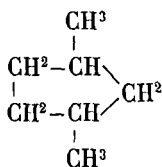
Obtenu au moyen du pentane dibromé 1.5, il bout à 35°.

Le *méthylpentaméthylène* (méthylcyclopentane) :



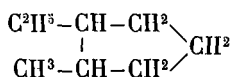
bout à 70°-71°. On le trouve dans les pétroles du Caucase.

Le *diméthylpentaméthylène* (diméthyl-1.3-cyclopentane) :



bout à 93° sous 743^{mm}.

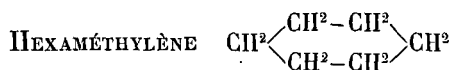
Le *méthyléthylpentaméthylène* 1.2 (éthylméthylcyclopentane) :



bout à 124°.

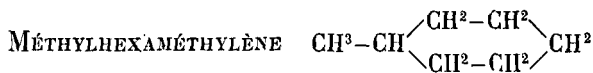
GRUPE HEXAMÉTHYLÉNIQUE

CYCLOHEXANES



Syn. : Hexahydrobenzène, cyclohexane, naphène.

On l'obtient en réduisant par l'acide iodhydrique le cycloiodohexane. Celui-ci est du reste préparé au moyen du cyclohexanedionediméthylate d'éthyle (succino-succinate d'éthyle, voy. ce mot). C'est un liquide à odeur de pétrole, bouillant à 79° et dont la densité à 0° est de 0,7473.



Syn. : Hexahydrotoluène, heptanaphène, méthylcyclohexane.

On l'obtient en chauffant à 140° avec de l'acide iodhydrique le cycloheptane, l'alcool ou la cétone correspondants (alcool subérylique et subéron), une cétone isomérique obtenue dans la distillation sèche de l' α -méthylpimélate de calcium ou encore la perscité (heptaneheptol).

Il bout à 100° et sa densité à 0° est de 0,7778.

Traité par le brome et le bromure d'aluminium, il donne le pentabromométhylphène (*pentabromotoluène*) fusible à 282°.

Les trois diméthylcyclohexanes isomères prévus dans le plan sont connus :

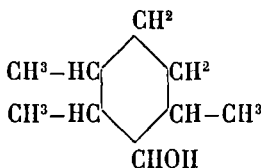
1° L'*ortho* existe dans le pétrole du Caucase ; il bout à 121°-124° et sa densité à 0° est de 0,7807. On le prépare synthétiquement par l'hydrogénation de l'orthoxyène.

2° Le *méta* est obtenu en chauffant l'acide camphorique, le méthylcyclohexaneméthylolique, le diméthylcyclohexanediol 2.6 ou l'alcool correspondant avec de l'acide iodhydrique. Il bout à 119° et sa densité à 0° est de 0,7814. Il est identique avec l' α -octonaphène retiré du naphte.

Traité par un mélange d'acide sulfurique et nitrique, il fournit le trinitrométaxylène fusible à 175°.

3° Le *para* se forme dans l'action du chlorure de zinc à 160° sur le camphre bromé.

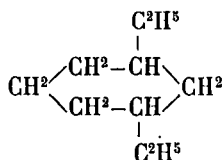
Le *triméthylhexaméthylène* 1.2.5 a été obtenu par réduction du triméthylcyclohexanol 1.2.5.4 :



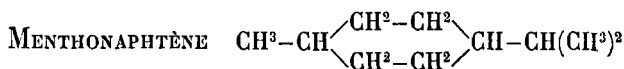
Il bout à 142°-144° ; sa densité à 18° est de 0,7807.

Ce même carbure est obtenu en traitant l'isocampholène par l'acide iodhydrique ou par l'acide sulfurique (Guerbet).

Le *diéthylhexaméthylène* (diéthyl-1.4.-cyclohexane) :



bout de 169° à 171° et a pour densité 0,7957. Il est possible qu'il soit identique au décanaphène retiré du naphte. On le prépare au moyen de l'acide diéthylheptanedioïque 2.5 (diéthylpimélique).



Syn. : Hydromenthène, méthoéthylméthylcyclohexane 1.4, menthane, terpene.

On l'obtient en chauffant le menthol avec le phosphore rouge et l'acide iodhydrique. Il bout à 169°-170°5 et sa densité à 0° est de 0,796.

Citons encore comme existant dans le pétrole de Bakou :

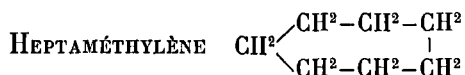
Le *décanaphtène* C¹⁰H²⁰, bouillant à 160°-162°.

L'*undécanaphtène* C¹¹H²², bouillant à 179°-181°.

Le *dodécanaphtène* C¹²H²⁴, bouillant à 197°.

Le *tétradécanaphtène* C¹⁴H²⁸, bouillant à 240°-244°, et le *pentadécanaphtène* C¹⁵H³⁰ bouillant à 246°-248° (Markownikoff et Ogloblin).

GRUPE HEPTAMÉTYLÉNIQUE



Syn. : Subérane, cycloheptane.

On l'obtient en réduisant par le zinc l'iode de subéryle C⁷H¹³I. Il bout à 127°. Chauffé avec l'acide iodhydrique, il donne naissance par transposition moléculaire au méthylcyclohexane. Traité par le brome et le bromure d'aluminium, il forme le méthylpentabromotoluène CII³-C⁶Br⁵.

CORPS A FONCTION ALCOOL

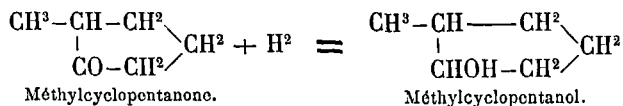
CYCLANOLS

On peut les diviser en deux classes suivant que la fonction alcoolique fait partie de la chaîne fermée ou, au contraire, est placée dans une chaîne latérale. Les premiers seront les véritables cyclanols, les seconds seront de véritables alcools. Du reste, les cyclanols se comportent tout à fait comme les alcools, et cette division n'est pas nécessaire au point de vue chimique.

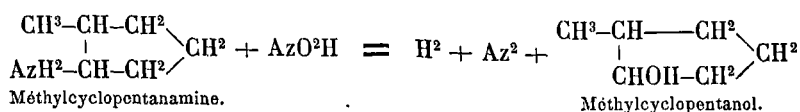
Préparations. — On les obtient en hydrogénant avec pré-

caution les cyclanones correspondantes ou en diazotant les cyclanamines.

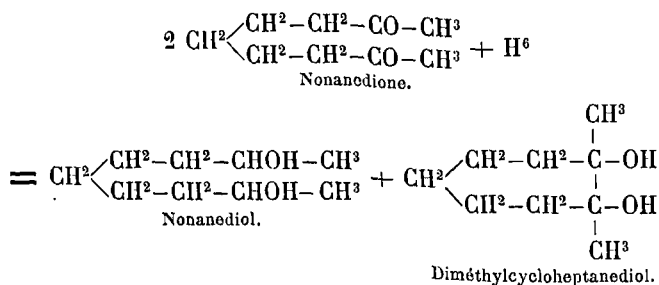
Ainsi, la méthylcyclopentanone donne le méthylcyclopentanol :



La méthylcyclopentanamine donne de même, au moyen de l'acide azoteux, le méthylcyclanol :

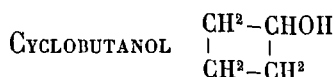


On obtient certains diols appartenant à cette classe par une pinaconisation remarquable; ainsi, la nonanedione 2.8 se transforme par hydrogénation en un diol cyclique et en un diol acyclique :



Propriétés. — Les fonctions alcooliques cycliques se comportent comme les fonctions alcooliques acycliques, elles s'éthérifient et s'oxydent de la même façon.

GROUPE DU TÉTRAMÉTHYLÈNE



Syn. : Oxytétraméthylène.

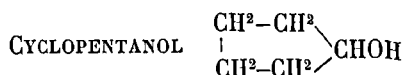
On l'obtient en faisant réagir l'acide azoteux sur l'amine correspondante. Il bout à 123° et est soluble dans l'eau; il dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène.



Syn. : Ethylolcyclobutane.

Ce corps, obtenu par hydrogénation de la cétone correspondante, bout à 144°.

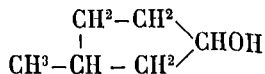
GRUPE DU PENTAMÉTHYLÈNE



Ce corps bout à 139°.

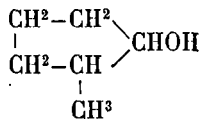
Les dérivés bromé et iodé correspondants bouillent respectivement à 137° et à 164°.

Le 3. *méthylcyclopentanol* :



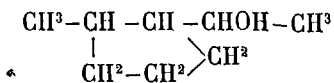
bout à 39° sous 12 millimètres.

Le 2. *méthylcyclopentanol* :



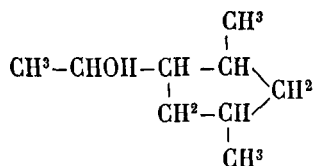
bout à 148° sous la pression ordinaire.

L'*éthylolméthylpentaméthylène* (éthylolméthylcyclopentane) :



bout à 180° et possède une odeur de menthe.

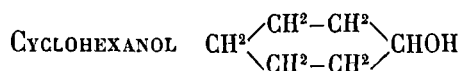
L'éthyloldiméthylpentaméthylène (éthyloldiméthylcyclopentane) :



bout à 184°-187° sous 100 millimètres.

GRUPE DE L'HEXAMÉTHYLÈNE

C'est de beaucoup le groupe le plus important, car on y trouve un certain nombre d'alcools polyvalents qui se rencontrent fréquemment dans les plantes : tels sont la quercite et l'inosite.



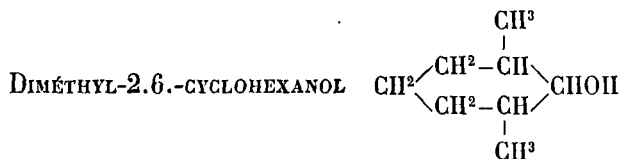
Syn. : Hexahydrophénol.

On l'obtient en réduisant au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique, l'iodocyclohexanol. Celui-ci est obtenu par l'action ménagée de l'acide iodhydrique sur le cyclohexanediol. Il possède une odeur d'alcool amylique, fond à 15° et bout à 158° sous 720 millimètres.

Son dérivé acétylé fond à 105°.

Le *méthylcyclohexanol* 1.2 se prépare par hydrogénation de la cétone correspondante. Il bout à 169° et sa densité à 17° est de 0,9225.

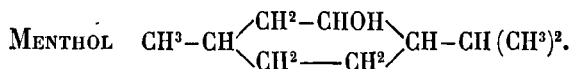
Le *méthylcyclohexanol* 1.3, obtenu comme le précédent, bout à 175°-176° en perdant de l'eau. Sa densité est 0,914.



On le prépare au moyen de la cétone correspondante obtenue elle-même en distillant le diméthylheptanedioate de calcium (diméthylpimélate).

Il bout à 174°.

Le *diéthyl-2.6-cyclohexanol*, obtenu de la même façon en partant du nonanediméthyléique 3.7, fond à 77° et bout à 210°.



Syn. : Oxyhexahydrocymène, 5-méthyl-2-isopropylhexahydrophénol.
1-méthyl-4-méthoéthylcyclohexanol, terpanol 3, menthanol 3.

Le menthol forme la majeure partie de l'essence de menthe poivrée (*Mentha piperata*) qui renferme aussi un terpène.

On obtient le menthol par distillation fractionnée et en faisant cristalliser la partie qui passe vers 210°. On l'obtient synthétiquement en hydrogénant la menthone.

Le menthol bout à 212° et fond à 42°.

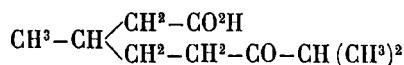
Il possède le pouvoir rotatoire gauche $\alpha_D = -59.6$.

Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques. L'anhydride phosphorique lui enlève une molécule d'eau et donne le menthène C¹⁰H¹⁸.

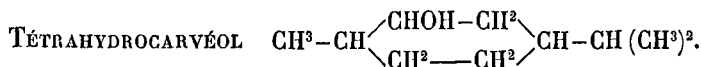
Le perchlorure de phosphore donne le chlorure correspondant C¹⁰H¹⁹Cl qui bout à 204° et qui, réduit par la poudre de zinc et l'alcool, donne l'hexahydrocymène (menthane de Wallach).

L'acide chromique fournit la cétone correspondante, la menthone.

Le permanganate de potassium l'oxyde en donnant d'abord de l'acide oxymenthylique :



puis du méthanoïque, du propanoïque, du butanoïque et du pentanedioïque.

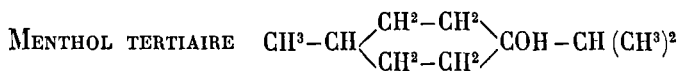


Syn. : 1-méthyl-4-méthoéthyl-2-cyclohexanol, terpanol 2, menthanol 2.

Cet isomère du menthol est huileux et ne distille pas sans décomposition ; on l'obtient en hydrogénant la tétrahydrocarvone.

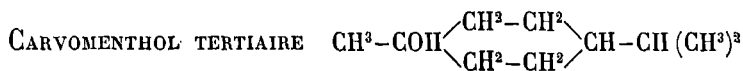
THUYAMENTHOL $C^{10}H^{19}OH$

On l'obtient en hydrogénant l'isothuyone. Le thuyamenthol bout à 211°-212°; sa densité à 0° est de 0,9015.



Syn. : Terpanol 4, menthanol 4.

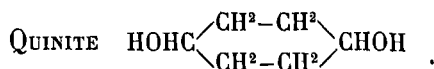
On l'obtient en combinant le menthène à l'acide iodhydrique, puis en faisant réagir le dérivé iodé sur l'acétate d'argent et en saponifiant l'éther obtenu. Il bout à 100° sous 20 millimètres et possède l'odeur de menthe.



Syn. : Terpanol 4, menthanol 4.

Le carvomenthol, obtenu par une méthode analogue en partant du carvomenthène, bout de 99° à 100° sous 17 millimètres.

CYCLANEDIOLS

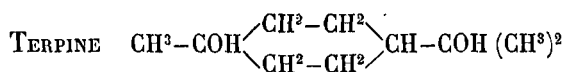


Syn. : Cyclohexanediol 1-4.

On l'obtient en hydrogénant au moyen de l'amalgame de sodium et dans un courant d'acide carbonique la dicétone correspondante (Bäeyer).

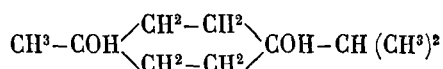
Ce corps forme des croûtes fusibles à 143°-145° et distille sans décomposition. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Il possède d'abord une saveur sucrée qui devient ensuite amère. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling et s'oxyde au moyen du mélange chromique en donnant de la quinone. Traité par l'acide iodhydrique, il donne le dérivé monoiodé, puis le dérivé diiodé correspondant. Son dérivé diacétylé fond à 105°-106°.

La *diméthylquinite* (diméthyl-1.4-cyclohexanediol 2.5) a été préparée par une méthode analogue; elle est sirupeuse.

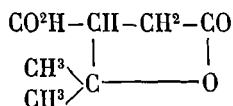


Syn. : Méthylméthoéthylcyclanediol, terpanediol 1.8, menthanediol 1.8.

On connaît deux isomères de la terpine que l'on considère comme stéréochimiques, de plus on doit envisager le cinéol comme étant l'oxyde de la terpine. Pendant longtemps, on a attribué à la terpine la formule suivante :



mais la formation dans son oxydation d'acide térébique dont la formule de constitution est la suivante :



a conduit à adopter la formule que nous avons donnée en premier lieu.

TERPINE CIS. — On prépare la terpine en traitant quatre parties d'essence de térébenthine par une partie d'acide azotique et trois parties d'alcool à 85° (Deville). On laisse en contact pendant un mois ou un mois et demi. Les cristaux qui se séparent sont recueillis et purifiés par cristallisation dans l'alcool. On a donné beaucoup de modifications de ce procédé : l'acide azotique n'est pas nécessaire, car les acides sulfurique et chlorhydrique conduisent au même résultat.

La terpine cristallise avec une molécule d'eau et le corps ainsi formé paraît appartenir à la série cyclique; il fond à 117°. Anhydre, la terpine fond à 104° et bout à 258°.

Elle fournit avec les hydracides un mélange des dérivés dihalogénés *cis* et *trans* du dipentène. Chauffée avec les acides étendus, elle donne du terpinéol, du cinéol, du dipentène, du terpinène et du terpinolène.

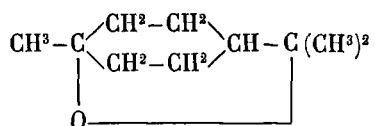
TERPINE TRANS. — On l'obtient au moyen du dibromhydrate

de dipentène *trans* fusible à 39°. Elle fond à 156°-158° et bout à 263°-265°. Elle ne fournit pas d'hydrate.

L'acide bromhydrique la transforme en dibromhydrate de dipentène *trans*.

CINÉOL

Syn. : Cajeputol, eucalyptol, spicol.



Le cinéol existe en abondance dans l'essence de *artemisia cina*; on le rencontre encore dans l'essence de cajeput, d'eucalyptus, de romarin, de sauge sclarée, dans l'essence de feuilles du *laurus nobilis* et encore dans un grand nombre d'essences.

On l'obtient à côté du terpène et du terpinol quand on chauffe l'hydrate de terpine avec les acides étendus. Le terpinol fusible à 35°, en fournit encore lorsqu'on le chauffe avec l'acide phosphorique étendu ou l'acide oxalique.

On le prépare au moyen de l'essence d'*artemisia cina*. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans l'essence refroidie. Le cinéol donne un chlorhydrate cristallisé, on l'exprime, on le décompose par l'eau et on distille à la vapeur.

Le cinéol possède une odeur camphrée spéciale. Il bout à 176° et cristallise par refroidissement. Il fond à +1°. Sa densité à 15° est de 0,930.

Il est inactif sur la lumière polarisée.

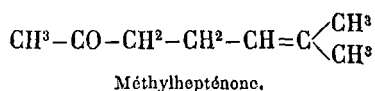
Il se combine à l'acide phosphorique en solution concentrée.

L'acide chlorhydrique en solution acétique le transforment en dichlorhydrate de dipentène. Traité par le sulfure de phosphore, il donne du cymène.

Il ne se combine ni à la phénylhydrazine, ni à l'hydroxylamine.

Oxydé par le permanganate de potassium, il se transforme

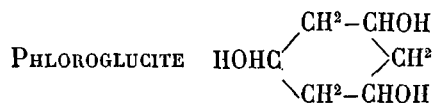
en un acide bibasique, l'*acide cinéolique* $C^{10}H^{16}O^5$ dont l'anhydride fournit par distillation une méthylhepténone :



qui se transforme facilement par déshydratation en dihydro-métaxylène.

Tous ces faits établissent sa constitution.

CYCLANETRIOLS



Syn. : Trioxyméthylénecyclohexanetriol 1.2.3.

On la prépare en hydrogénant la phloroglucine au moyen de l'amalgame de sodium en solution maintenue constamment neutre.

Elle cristallise avec deux molécules d'eau, fond anhydre à 184° et possède une saveur légèrement sucrée.

TRIOXYHEXAHYDROCYMÈNE $C^{10}H^{17}(OH)^3$ 2.8.9.

On l'obtient en traitant le menthénol par le permanganate de potassium en solution aqueuse à 2 p. 100; il y a formation de deux fonctions alcool sur la fonction éthylénique. Le trioxyhexahydrocymène est sirupeux et donne avec l'acide sulfurique un oxyde bouillant à $196^\circ-199^\circ$.

TRIOXYHEXAHYDROCYMÈNE $C^{10}H^{17}(OH)^3$

Syn. : Dioxyterpinéol

On le prépare en oxydant au moyen du permanganate de potassium étendu le terpinéol fondant à 35° .

Il fond à 121° . L'acide sulfurique le transforme en carvénone:

TRIOXYHEXAHYDROCYMÈNE $C^{10}H^{17}(OH)^3 1.4.8 + H^2O$.

On l'obtient en oxydant le terpinol au moyen du permanganate de potassium. Anhydre, il fond à 110°-112° et bout à 200° sous 20 millimètres.

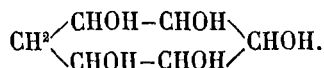
CYCLANÉTÉTROLS

On ne connaît qu'un corps pouvant rentrer dans cette classe, c'est la limonénérythrite $C^{10}H^{16}(OH)^4$ qui est obtenue en oxydant par le permanganate de potassium le limonène droit.

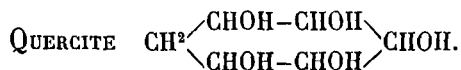
Cet alcool quadrivalent fond à 192° et possède une saveur sucrée. Sa constitution sera établie quand on connaîtra avec certitude celle du limonène correspondant.

CYCLANEPENTOLS

Dans ce groupe rentre la quercite dont la constitution a été établie par M. Prunier et qui doit être considérée comme un cyclohexanepentol :



Comme ce corps renferme cinq atomes de carbone asymétriques, il peut donner naissance à plusieurs isomères stéréochimiques qu'il est facile de concevoir au moyen des notions que nous avons développées à propos des sucres. Jusqu'ici cependant on n'en connaît qu'un seul, la quercite.



Syn. : Quercine, sucre de gland, cyclohexanepentol.

La quercite a été découverte dans les glands par Braconnot. On la prépare de la façon suivante : on épuise les glands décortiqués et grossièrement pulvérisés par de l'eau froide; on concentre la solution par la distillation dans le vide au-dessous

de 40° et on la fait fermenter par la levure de bière. Quand le sucre fermentescible a disparu, on précipite la liqueur par un léger excès de sous-acétate de plomb. On filtre, on débarrasse la liqueur de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et l'on évapore au bain-marie jusqu'à cristallisation. On purifie par cristallisation dans l'alcool faible puis dans l'acide chlorhydrique étendu (Prunier).

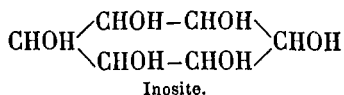
La quercite forme des prismes monobasiques fusibles à 222-223°. Elle possède le pouvoir rotatoire $\alpha_D = +24,16$.

Elle est soluble dans l'eau, environ 10 p. 100 à la température ordinaire. Elle est insoluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool froid, légèrement soluble dans l'alcool chaud.

La quercite, chauffée à 240°, donne un anhydride $C^{12}H^{22}O^9$ fusible à 228°-230°. Chauffée dans le vide à 280°-290°, elle fournit de la quinhydrone, de la quinone, de l'hydroquinone et peut-être du pyrogallol. Oxydée par l'acide azotique elle donne de l'acide mucique et de l'acide trioxyglutarique. Chauffée avec de l'acide iodhydrique, elle fournit du benzène, du phénol, de l'hexane, de la quinone et de l'hydroquinone. Chauffée avec l'acide chlorhydrique pendant des temps plus ou moins longs, elle fournit les éthers mono-, tri- et pentachlorhydrique.

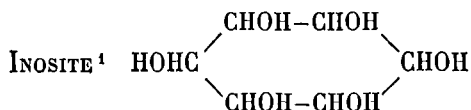
CYCLANEHEXOLS

Ce groupe renferme les inosites et leurs dérivés, corps très abondants dans la nature. La constitution de l'inosite a été établie par M. Maquenne : c'est le cyclohexanehexol :



Comme elle possède des atomes de carbone asymétriques, elle doit pouvoir agir sur la lumière polarisée, et de fait on connaît des inosites actives à côté de l'inosite inactive par nature et d'une inosite racémique. On prévoit aussi l'existence d'un certain nombre d'isomères stéréochimiques de ce corps et il est certain que la bornésite et la québrachite, qui sont des éthers

monométhyliques de l'inosite, possèdent une isomérisie de cet ordre.



Syn.: Hexaoxyhexahydrobenzène, dambose, phaséomannite, cyclohexanehexol.

Elle a été découverte par M. Scheerer dans le jus de viande. On a trouvé l'inosite dans les muscles, le poumon, les reins, le foie et la rate du bœuf. On l'a rencontrée dans les muscles des oiseaux et des céphalopodes, dans l'urine des brightiques, dans les haricots verts (*Phaseolus vulgaris*), dans les petits pois, dans les fruits verts de la lentille et de l'acacia, dans les pousses de pomme de terre, dans les feuilles du *fraxinus excelsior*, du noyer, de la vigne, etc. Enfin, elle existe à l'état d'éther monométhylique dans le caoutchouc de Bornéo (Bornésite) et à l'état d'éther diméthylique dans le caoutchouc du Gabon (Dambonite).

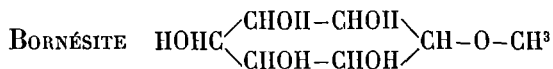
On peut la préparer en traitant le décocté du cœur ou du poumon de bœuf par l'acétate de plomb, ou le sous-acétate qui ne la précipitent pas, puis en l'additionnant d'acétate de plomb ammoniacal et en décomposant le dernier précipité par l'hydrogène sulfuré. Le procédé qui paraît le plus commode à appliquer consiste à partir des feuilles de noyer (Tanret et Villiers). On épuise au moyen de l'eau froide les feuilles de noyer préalablement humectées des 2/3 de leur poids d'un lait de chaux et laissées en contact pendant quelques heures. On ajoute à la solution un excès d'acétate de plomb cristallisé et on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque. Le précipité est décomposé par l'acide sulfurique étendu; on évapore le liquide au bain-marie à consistance sirupeuse et on verse le résidu dans 12 à 15 fois son poids d'alcool à 95 p. 100. Il se forme un précipité visqueux qu'on reprend par l'eau; cette dernière solution abandonnée dans un lieu frais après concentration laisse déposer

1. C'est probablement l'inosite inactive par nature, c'est-à-dire possédant un plan de symétrie.

l'inosite. On la purifie par traitement au noir animal. La solution filtrée cristallise dans l'alcool à 50 p. 100.

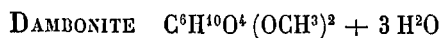
L'inosite cristallise dans le système clinorhombique avec deux molécules d'eau. Elle possède une saveur sucrée et fond à 225°; elle distille dans le vide à 319°. Elle est soluble dans environ dix fois son poids d'eau à la température ordinaire. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. Chauffée avec l'acide iodhydrique à 170°, elle fournit du phénol, du triiodophénol et une trace de benzène (Maquenne). Chauffée avec de l'acide azotique concentré, elle donne la tétraoxyquinone C⁶H⁴O⁶ et finalement de l'acide oxalique (Maquenne.)

Réaction colorée. — On chauffe l'inosite avec l'acide azotique concentré sur une lame de platine. On évapore à sec, on neutralise par l'ammoniaque et l'on ajoute une solution de chlorure de calcium que l'on évapore à sec. On obtient une masse rouge (formation de rhodizonate de calcium).



Syn. : Méthoxycyclohexanepentol.

Cet éther se trouve dans le caoutchouc de Bornéo. Il fond à 175° et possède le pouvoir rotatoire droit.



Syn. : Diméthoxycyclopentanetétrol.

La dambonite existe dans le caoutchouc du Gabon (Girard). Traitée par l'acide iodhydrique, elle donne de l'inosite et de l'iodure de méthyle (Maquenne). Elle fond à 95° et se sublime à 200-210° en formant de longues aiguilles. Elle est inactive.

Inosite dextrogyre. — On l'obtient en chauffant la pinite avec l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée (127°). Elle peut cristalliser anhydre ou avec deux molécules d'eau. Elle fond à 248° et une partie se dissout dans une partie et demie d'eau à 15°; elle a comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 65^\circ$.

PINITE $C^6H^6(OH)^5(OCH^3)$

Syn. : Matézite, β pinite, sennite, méthoxycyclohexanepentol.

On la trouve dans les exsudations concrètes d'un pin de Californie, le *pinus lambertiana* (Berthelot), dans les feuilles de séné (Dragendorff), dans le caoutchouc de Madagascar produit par la *mateza rositina* (Girard) et dans les pins qui servent à l'extraction de la conférine (Tiemann et Haarmann).

Elle fond à 186°. Elle est presque aussi sucrée que le sucre de canne; elle est dextrogyre $\alpha_D = 65^\circ 51$. Sa constitution a été établie par M. Maquenne.

Inosite lévogyre. — On l'obtient en déméthylant par l'acide iodhydrique son éther méthylique, la québrachite (Tanret). Elle forme de fines aiguilles fusibles à 238° et bout dans le vide vers 250°. Elle se dissout à 12° dans 2, 3 parties d'eau. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 55^\circ$.

QUÉBRACHITE $C^6H^6(OH)^5-OCH^3$

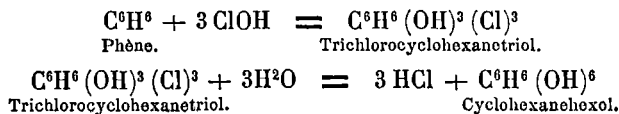
Syn. : Méthoxycyclohexanepentol.

Cet isomère de la pinite existe dans la racine de quebracho. Il fond à 186°-187° et bout dans le vide vers 210°. La québrachite se dissout à 10° dans 1, 7 d'eau, mais n'est pas soluble dans l'éther (Tanret). Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 80^\circ$.

Inosite racémique. — On l'obtient en mélangeant en solution aqueuse poids égaux d'inosite droite et gauche. Elle est moins soluble dans l'eau que chacun des isomères; elle fond à 253°, son acétate fond à 111° (Maquenne et Tanret); elle est dissociée en solution aqueuse (Berthelot)."

PHÉNOSE $C^6H^6(OH)^6$

On l'obtient en traitant le phène par l'acide hypochloreux et en saponifiant au moyen du carbonate de soude le dérivé trichloré ainsi obtenu (Carius) :

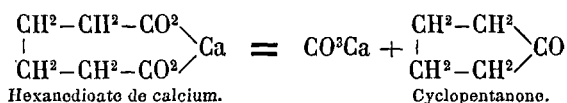


La substance ainsi obtenue est amorphe, déliquescente, possède une saveur sucrée, est soluble dans l'eau et l'alcool, réduit la liqueur de Fehling et ne fermente pas au contact de la levure. Sa constitution n'est pas démontrée d'une façon absolue.

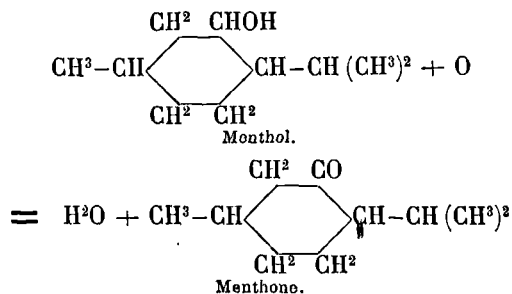
CYCLANONES

Préparations. — On les obtient :

1° *En distillant à sec les sels de calcium des acides bibasiques.* Ainsi, l'hexanedioate de calcium donne la cyclopentanone (Wislicenus) :

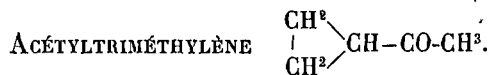


2° *En oxydant avec précaution les alcools correspondants.* Le menthol donne ainsi naissance à la menthone :



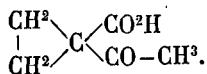
Propriétés. — Ces cétones possèdent les propriétés des cétones de la série acyclique, elles donnent avec facilité des hydrazones et des oximes.

SÉRIE TRIMÉTHYLÉNIQUE



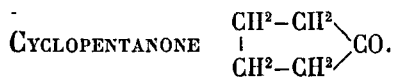
Syn. : Éthylonecyclopropane.

On l'obtient en décomposant par la chaleur l'acide acétyltriméthylèncarbonique :



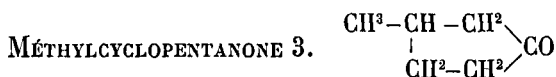
Cette cétone bout à 113°.

SÉRIE PENTAMÉTHYLÉNIQUE

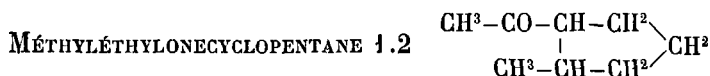


Syn. : Pentaméthylèncétone, cétone adipique.

Cette cétone se trouve dans les huiles de bois ; on l'obtient en distillant l'adipate de calcium ou en saponifiant l'éther de l'acide homologue supérieur. Elle possède une odeur de menthe et bout à 130°. Oxydée, elle fournit le pentanedioïque. Son oxime fond à 120°.

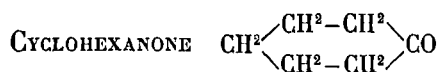


Ce corps bout à 142° et possède l'odeur de la phorone du camphre.

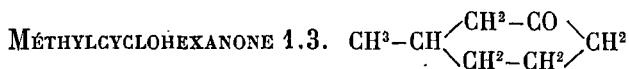


Ce corps bout à 170°; il est obtenu avec l'acide homologue supérieur qui perd par saponification de l'acide carbonique.

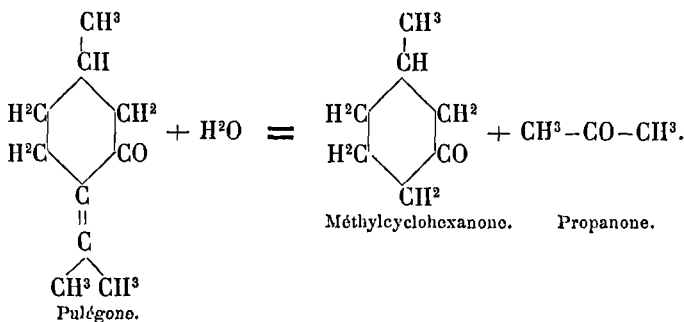
SÉRIE HEXAMÉTHYLÉNIQUE



On l'obtient en distillant l'heptanedioate de calcium (pimélate) ou en oxydant l'alcool correspondant, l'hexahydrophénol. C'est une huile à odeur de menthe, bouillant à 155°. Oxydée au moyen de l'acide azotique, elle fournit de l'hexanedioïque (acide adipique). Son oxime fond à 88° et sa phénylhydrazone à 74°-77°.

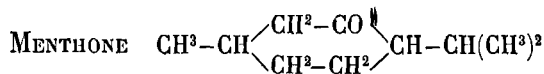


On l'obtient par l'action de l'eau à 250° sur la pulégone. Celle-ci s'hydrate et se dédouble d'une façon très nette en propanone et méthylcyclohexanone :



Cette cétone bout à 169°, sa densité est de 0,915. Sa semicarbazone fond à 80° et son oxime à 43 — 44°.

La *diméthylcyclohexanone* 2.6 bout à 173°, la *diéthylcyclohexanone* 2.6 bout à 206°; on les obtient par la distillation des sels de calcium des acides diméthyl- et diéthylheptanedioïques.

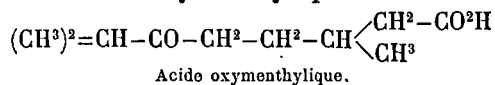


Syn : Méthoéthylméthylcyclohexanone, terpanone 3.

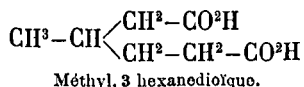
La menthone existe à côté du menthol, des éthers du menthol, du menthène et du limonène dans les essences de menthe russe et américaine. On en connaît deux modifications actives sur la lumière polarisée. La menthone gauche est obtenue en oxydant le menthol au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique sans dépasser la température de 50°. Elle bout à 206°. Sa densité à 20° est de 0,896, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 28^\circ$.

La menthone gauche, traitée par l'acide sulfurique concentré, est transformée en menthone droite dont le pouvoir rotatoire est égal et de sens inverse.

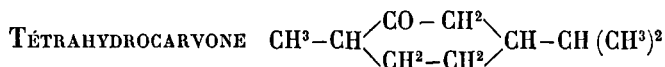
La menthone gauche, oxydée par le permanganate de potassium, donne de l'acide oxymenlylique :



et de l'acide β -méthyladipique :

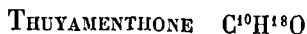


Elle donne avec l'hydroxylamine une oxime, la *menthonoxime* fusible à 59° et bouillant à 250°. Cette oxime, sous l'influence de l'anhydride acétique, ou de l'acide sulfurique concentré se transforme en *isomenthonoxime* fusible à 119° et bouillant à 295°. Ces deux oximes, sous l'influence de l'anhydride phosphorique, donnent le *menthonitrile* $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{-CAz}$ qui bout à 225° et se transforme en *menthamide* sous l'influence de la potasse alcoolique, puis en sel de potassium de l'acide menthique $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{-CO}^2\text{H}$.



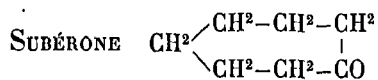
Syn. : Méthoéthyl-1-méthyl-4-cyclohexanone, terpanone 2.

On l'obtient en oxydant le tétrahydrocarvéol. Sa densité à 20° est de 0,904. Son oxime fond à 104°, l' α -isoxime fond à 51° et la β -isoxime à 104°.



On l'obtient en oxydant le thuyamenthol ; elle bout à 208° ; sa densité est de 0,891.

SÉRIE HEPTAMÉTHYLÉNIQUE



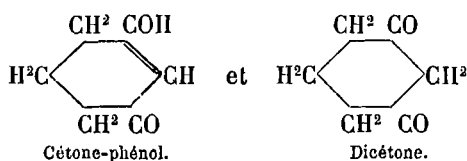
Syn. : Cycloheptanone.

On l'obtient en distillant l'octanedioate de calcium (subérate). Elle bout à 180° et possède une odeur de menthe. Oxydée,

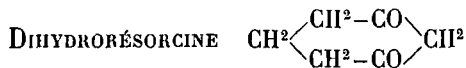
elle fournit l'heptanedioïque. Son oxime fond à 23° et bout à 230°.

CYCLANEDIONES

Les corps qui rentrent dans ce groupe et qui appartiennent à la série du cyclohexane existent, peut-être, sous deux formes tautomériques, l'une affectant la forme d'une dicétone, l'autre la forme d'une cétone-phénol; ainsi, la dihydrorésorcine peut être représentée par les deux formules suivantes :



Des trois dérivés du cyclohexane que prévoit la théorie, deux sont connus : ce sont la dihydrorésorcine et la tétrahydroquinone.

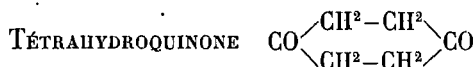


Syn. : Cyclohexanedione 1.3.

On la prépare en hydrogénant la résorcine en solution aqueuse bouillante au moyen de l'amalgame de sodium et en opérant dans un courant d'acide carbonique. On neutralise la solution par ce dernier acide, on épuise par une petite quantité d'éther qui enlève d'abord la résorcine qui n'a pas réagi, puis on épuise avec une grande quantité d'éther qui, par distillation, abandonne le produit cherché.

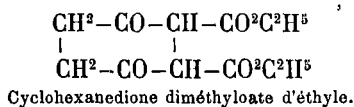
Elle forme des prismes brillants, fusibles à 104°-106° en se décomposant légèrement. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène et très peu dans l'alcool absolu, le sulfure de carbone et la ligroïne.

La solution aqueuse possède une forte réaction acide et décompose les carbonates. Elle se colore en violet par le perchlore de fer. Oxydée, elle donne de l'acide glutarique (pentanedioïque). La dioxime qui cristallise avec 2H²O fond anhydre à 154-157°.

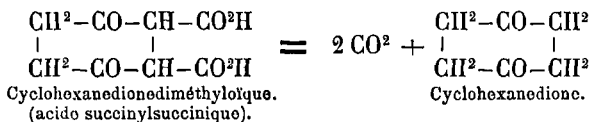


Syn. : Dicétohexaméthylène 1.4, cyclohexanedione 1.4.

On l'obtient en saponifiant l'éther succino-succinique :



au moyen de l'acide sulfurique. L'acide libre n'est pas stable dans ces conditions (les deux fonctions acide sont en position β cétonique), perd de l'acide carbonique et fournit la cyclohexanedione :



Ce corps fond à 78°. Il se combine au bisulfite et donne une dioxime fusible à 192°.

Hydrogéné, il fournit la quinite. Traité par l'acide cyanhydrique, il en fixe deux molécules et donne le nitrile alcool correspondant.

La *diméthyl-2.5-cyclohexanedione* 1.4. est obtenue de la même façon que le corps précédent en partant de l'éther diméthylsuccinylsuccinique ; elle fond à 93°.

CYCLANETRIONES

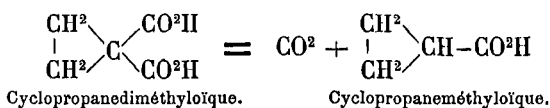
On peut ranger dans ce groupe la forme tautomère de la phloroglucine (voy. ce mot) et ses dérivés alcoylés. Enfin parmi les corps possédant six fonctions cétone, on peut citer le triquinoylé (voy. ce mot).

CYCLANOÏQUES

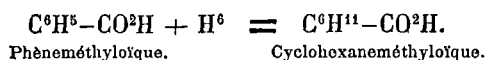
Les acides monobasiques dérivés des cyclanes s'obtiennent par trois méthodes principales :

1° *Au moyen des acides bibasiques cycliques.* — On chauffe

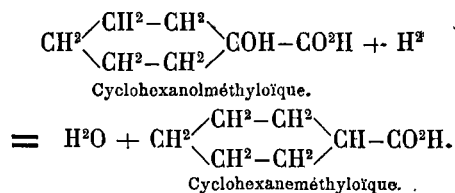
un acide bibasique cyclique dont les deux groupements fonctionnels sont en position 1.3. Dans ces conditions, il perd de l'acide carbonique et donne l'acide monobasique correspondant; ainsi, le cyclopropanediméthylolique donne le cyclopropaneméthylolique :



2° *Au moyen des acides à chaîne cyclique non saturée.* — Les acides à chaîne cyclique non saturée s'hydrogènent sous l'influence de l'amalgame de sodium, ou mieux encore sous l'influence du sodium en présence de l'alcool amylique ou de l'alcool caprylique, et à chaud, pour donner finalement des chaînes cycliques saturées. Ainsi, le phèneméthylolique (acide benzoïque) donne le cyclohexaneméthylolique :

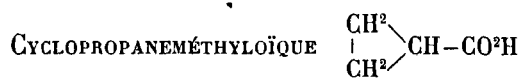


3° *Au moyen des acides alcools cycliques.* — On peut encore transformer les fonctions alcool des acides alcools en fonctions carbure au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. Ainsi, le cyclohexanolméthylolique fournit le cyclohexaneméthylolique :



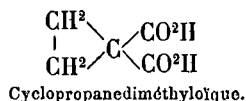
Ces acides alcools se préparent en fixant l'acide cyanhydrique sur les cyclanones et en hydratant les nitriles alcools obtenus.

Propriétés. — Ces corps possèdent toutes les propriétés du groupement fonctionnel acide qu'ils renferment.



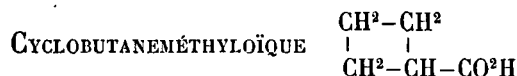
Syn. : Acide triméthylèncarbonique.

On l'obtient en chauffant l'acide bibasique correspondant :



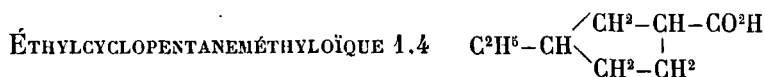
Il se forme en même temps dans cette réaction un peu de butanolide par perte d'acide carbonique et ouverture de la chaîne triméthylénique.

Il fond à 18° et bout à 180°.



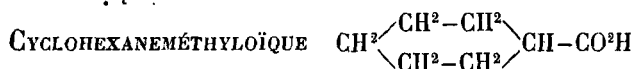
On l'obtient au moyen de l'acide bibasique correspondant.

Il bout à 194° et possède l'odeur d'acide gras. Son *éther éthylique* bout à 160° et son *amide* fond à 130°.



Syn. : Acide éthylpentaméthylèncarbonique.

On le prépare en hydrogénant le dérivé non saturé correspondant, l'éthylcyclopentèneméthylloïque. C'est une huile à odeur piquante, bouillant à 245°-248° et ne cristallisant pas à — 20°.



Syn. : Acide hexahydrobenzoïque, acide napténique.

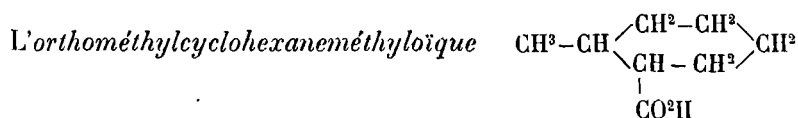
On l'obtient par les méthodes générales que nous avons indiquées.

Il fond à 30°5-31° et bout à 232°-233°. Il est facilement

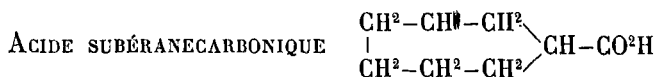
entraînable par la vapeur d'eau. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther; son *ether éthylique* bout à 194° et son *amide* fond à 185°.

MÉTHYLCYCLOHEXANEMÉTHYLOÏQUES

Les trois isomères de position sont connus, mais chacun d'eux peut donner naissance à un isomère *cis* et à un isomère *trans*, de sorte que le nombre total des isomères de ces acides est de six :



fond à 52° et bout à 241°-242°, son *amide* fond à 180°-181°; le *méta* est liquide et bout à 245°, son *amide* fond à 155°-156°. Le *para* fond à 110°, bout à 214° et son *amide* fond à 221°. On a de plus signalé un isomère liquide de ce dernier donnant un *amide* fusible à 176°-178°.



Syn. : Cycloheptaneméthylolique.

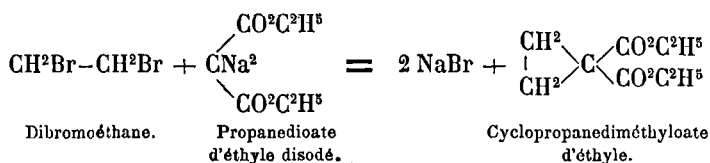
Pour le préparer on combine l'acide cyanhydrique avec la subérone, on transforme le nitrile en fonction acide par hydratation et on réduit la fonction alcool au moyen de l'acide iodhydrique. Il est liquide.

CYCLANEDIOÏQUES

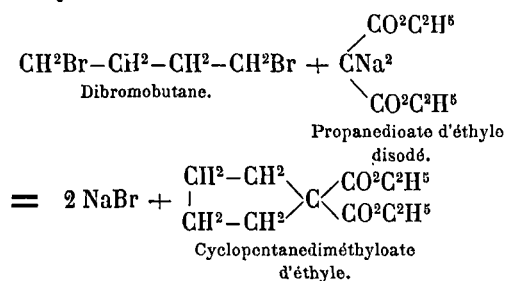
On les obtient :

1° Au moyen des *dérivés disodés de l'éther malonique*. — Les *dérivés dihalogénés saturés* réagissent en solution alcoolique sur les *dérivés disodés du propanedioate d'éthyle* pour donner

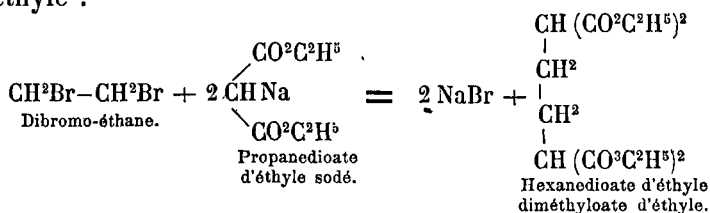
des éthers cycliques (W. H. Perkin jun.). Ainsi, l'éthane bibromé fournit le cyclopropanediméthylate d'éthyle :



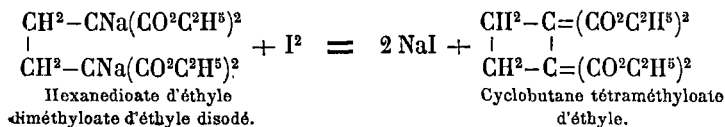
Le butane dibromé 1.4 donne de même le cyclopentanediméthylate d'éthyle :



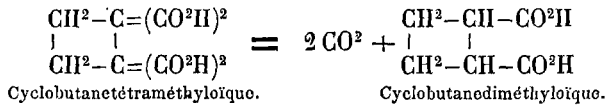
2° *Au moyen des dérivés sodés des dérivés dimaloniques.* — Nous avons vu (t. 1, p. 790) que lorsqu'on fait réagir sur le propanedioate d'éthyle sodé le dérivé bihalogéné d'un carbure saturé, celui-ci unit les deux restes maloniques : ainsi le dibromoéthane, en réagissant sur deux molécules de propanedioate d'éthyle sodé, donne l'hexanedioate d'éthyle diméthylate d'éthyle :



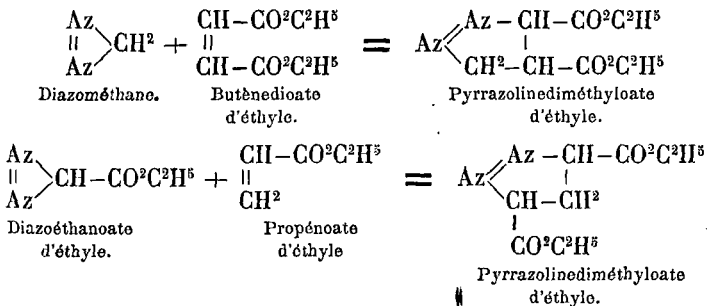
Or, ce dernier éther donne avec l'éthylate de sodium un dérivé disodé qui réagit sur l'iode en donnant un cyclobutane-tétraméthylate d'éthyle :



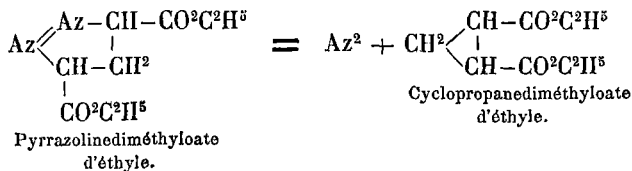
Cet éther, saponifié par l'acide sulfurique, perd deux molécules d'acide carbonique aux dépens des fonctions acide en position malonique et donne un acide bibasique (H. W. Perkin jun.) :



3° *Au moyen des diazoïques gras.* — Le diazométhane ou le diazoéthanoate d'éthyle réagissent sur les acides monobasiques ou bibasiques à fonction éthylénique pour donner naissance à des pyrrazolines :



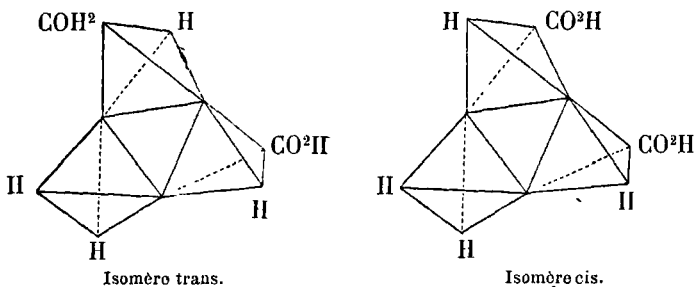
Ces pyrrazolines perdent avec facilité de l'azote et fournissent des éthers dérivés du cyclopropane :



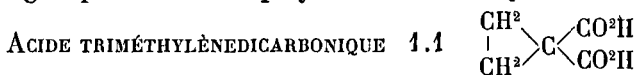
Propriétés. — Ces acides bivalents sont solides. Quand les fonctions acide sont en position 1.3, l'une d'elles s'élimine avec facilité ; en position 1.4, on obtient des anhydrides. En un mot, ces acides sont de tous points comparables à ceux de la série acyclique.

GROUPE TRIMÉTHYLÉNIQUE

On connaît trois acides bibasiques dérivés du cyclopropane. L'isomérisie dans le plan ne permet d'en prévoir que deux; le troisième est donc d'ordre stéréochimique, et de fait l'on prévoit deux isomères du cyclopropanediméthyléique 1.2. L'un est l'isomère *cis* et l'autre l'isomère *trans*, comme le montrent les schémas ci-dessous :

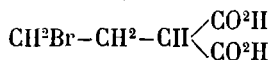


Nous verrons cette isomérisie se reproduire fréquemment dans le groupe des dérivés polysubstitués des cyclanes.

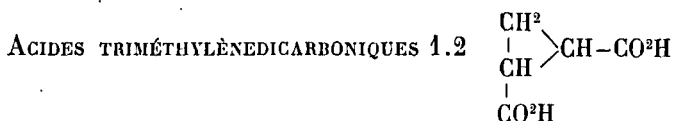


Syn. : Cyclopropanediméthyléique 1.1.

Obtenu par une des méthodes que nous avons indiquées, il fixe l'acide bromhydrique et donne le bromobutanoïque-méthyléique :



Il fixe également le brome en donnant le dibromobutanoïque-méthyléique.



Syn. : Cyclopropanediméthyléiques 1.2.

ISOMÈRE CIS. — Il fond à 139° et donne un anhydride fusible à 59°. On l'obtient en décomposant par la chaleur le cyclopropanetriméthyléique 1.1.2,

ISOMÈRE *TRANS*. — On l'obtient par la méthode des diazoïques. Il fond à 175°.

GROUPÉ DU TÉTRAMÉTHYLÈNE



Syn. : Cyclobutanediméthylloïque 1. 1.

Il fond à 155° et perd ensuite de l'anhydride carbonique en donnant l'acide monobasique correspondant.

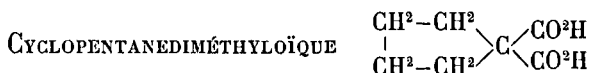


Syn. : Cyclobutanediméthylloïque 1. 2.

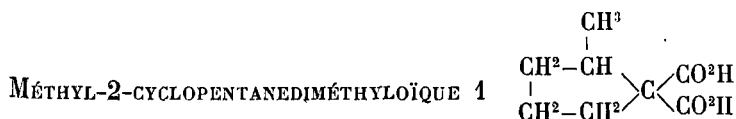
Cet acide peut exister sous deux formes stéréo-isomériques, l'une *cis* et l'autre *trans*; ces deux formes sont connues.

L'isomère *cis* fond à 137° et donne un anhydride fusible à 77°. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 190°, il fournit l'isomère *trans* fusible à 131°.

GROUPÉ PENTAMÉTHYLÉNIQUE.

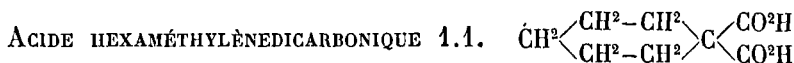


Cet acide fond à 177°.



Cet acide fond à 174°-175° et perd un peu plus haut de l'acide carbonique en donnant l'acide monobasique correspondant

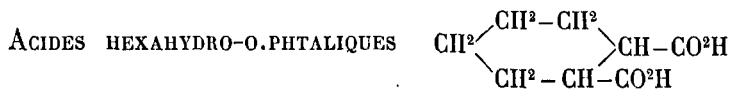
GROUPE HEXAMÉTHYLÉNIQUE



Syn. : Cyclohexanediméthyléique 1.1.

Cet acide et son homologue ne sont stables qu'à l'état d'éthers. On obtient les éthers éthyliques correspondants en faisant réagir le pentane dibromé 1.5 ou le méthylpentane dibromé 1.5 sur le malonate d'éthyle disodé.

Le *méthyl-2,-cyclohexanediméthyléique* 1.1 fond à 147°.



Syn. : Cyclohexanediméthyléique 1. 2.

Cet acide, comme du reste tous les cyclanes qui portent deux groupements identiques ou différents sur deux atomes de carbone, peut exister sous deux formes : *cis* et *trans*.

ISOMÈRE *TRANS*. — On l'obtient en hydrogénant l'acide tétrahydro-o.phtalique. Il fond à 215° et son anhydride à 140°. Chauffé de 210° à 220°, il se transforme en l'anhydride de l'isomère *cis*.

ISOMÈRE *CIS*. — Il fond à 192° et son anhydride à 32°.

Cet acide est plus soluble dans l'eau que l'isomère *trans*.



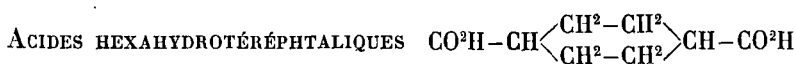
Syn. : Cyclohexanediméthyléique 1.3.

On les obtient, soit en décomposant par la chaleur l'acide hexaméthylénetétracarbonique qui donne ainsi naissance aux deux isomères (Perkin), soit en hydrogénant l'acide isophtalique d'abord par l'amalgame de sodium puis, fixant de l'acide bromhydrique sur l'hydrure obtenu et hydrogénant de nouveau.

ISOMÈRE *CIS*. — Il forme des aiguilles fusibles à 161°-163°, très solubles dans l'eau chaude. Chauffé avec de l'acide chlorhy-

drique concentré, à 180°, il se transforme en partie en isomère *trans*. Il donne un anhydride fusible à 187°-189°.

ISOMÈRE *TRANS*. — Aiguilles fusibles à 118°-120°. Il se transforme partiellement en isomère *cis*, quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique. Il donne avec le chlorure d'acétyle l'anhydride de l'isomère *cis*.



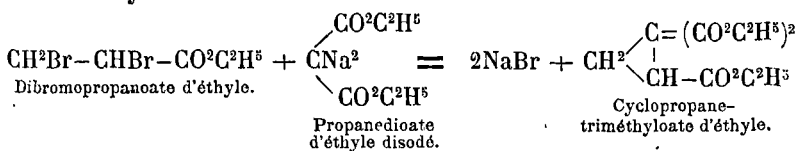
Syn. : Cyclohexanediméthylolique 1. 4.

On les prépare, soit en décomposant par la chaleur l'acide hexaméthylènetétracarbone 1.1.4.4, soit en réduisant par la poudre de zinc et l'acide acétique le dérivé bromé correspondant, obtenu en combinant l'acide bromhydrique à l'acide tétrahydrotéréphtalique.

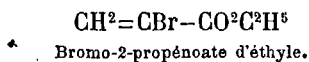
Le dérivé *trans* fond vers 200° et se transforme en dérivé *cis* fusible à 161°, lorsqu'on le chauffe en tube scellé, à 180°, avec de l'acide chlorhydrique.

CYCLANETRIOÏQUES

On les obtient : 1° en faisant réagir¹¹ sur le propanedioate d'éthyle disodé un dérivé bihalogéné $\alpha\beta$ d'un éther sel. Ainsi, le dibromopropanoate d'éthyle donne le cyclopropanetriméthylate d'éthyle :



On peut remplacer dans cette opération le dérivé dihalogéné par un dérivé monohalogéné éthylénique. Le bromo-2-propénoate d'éthyle :



fournit avec le propanedioate d'éthyle disodé le cyclopropanetriméthylate d'éthyle.

2° En faisant réagir l'éther diazoéthanoïque sur les éthers des acides bibasiques à fonction éthylénique (voy. cyclanedioïques).

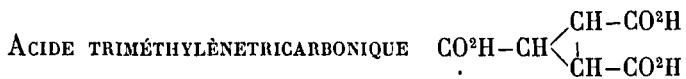
3° En décomposant par la chaleur les acides quadrivalents ayant une fonction acide en position malonique.

Propriétés. — Ces acides donnent, comme les cyclanedioïques, des isomères stéréochimiques.



Syn. : Cyclopropanetriméthyléoïque 1.1.2.

Cet acide fond à 187° en perdant de l'acide carbonique.

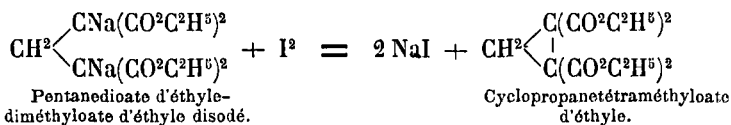


Syn. : Cyclopropanetriméthyléoïque 1.2.3.

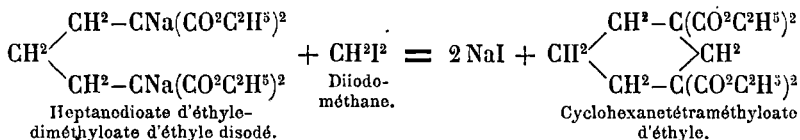
L'isomère *cis* fond à 150°-153° ; l'isomère *trans* fond à 220° et donne un anhydride fusible à 187°.

CYCLANETÉTROÏQUES

On les prépare en faisant réagir sur les dérivés dimaloniques sodés soit l'iode, soit un dérivé dihalogéné d'un carbure saturé. Ainsi, le pentanedioate d'éthyle diméthyléoate d'éthyle disodé donne le cyclopropanetétraméthyléoate d'éthyle :



L'heptanedioate d'éthyle diméthyléoate d'éthyle disodé donne avec le diiodométhane le cyclohexanetétraméthyléoate d'éthyle :





Syn. : Cyclopropanetétraméthylolique 1.1.2.2.

Ce corps perd de l'acide carbonique à 200° et donne l'anhydride de l'acide bibasique correspondant. Son *éther éthylique* fond à 43°.



Syn. : Cyclopropanetétraméthylolique 1.1.2.3.

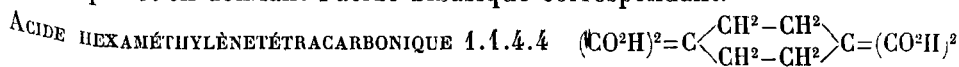
Isomère cis. — Il perd vers 100° de l'anhydride carbonique et se transforme en acide tribasique 1.2.3. Son *éther éthylique* bout à 246°.

L'*isomère trans* ne se décompose qu'à 196°-198°



Syn. : Cyclohexanetétraméthylolique 1.1.2.3.

Cet acide se décompose à 220° en perdant de l'acide carbonique et en donnant l'acide bibasique correspondant.



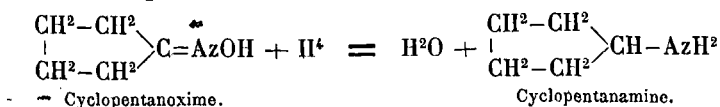
Il fond à 152°-153°, puis perd un peu plus haut de l'acide carbonique en donnant naissance aux deux isomères stéréochimiques de l'acide hexahydrotéréphtalique.

CYCLANAMINES

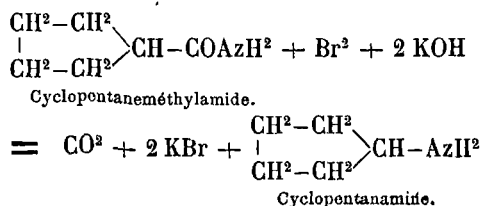
AMINES POLYMÉTHYLÉNIQUES

On prépare ces amines :

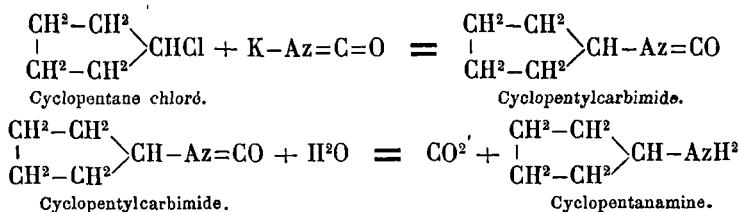
1° *Au moyen des oximes cycliques.* — On réduit les oximes au moyen de l'amalgame de sodium et l'on obtient ainsi les amines correspondant aux oximes :



2° *Au moyen des amides cycliques.* — On peut appliquer aux amides cycliques la méthode d'Hofmann au moyen du brome et de la soude. La réaction marche bien; l'amine obtenue possède un atome de carbone de moins que l'amide d'où l'on est parti :



3° *Au moyen des éthers isocyaniques.* — On fait réagir un dérivé halogéné cyclique sur un cyanate et l'on décompose ensuite l'éther isocyanique par la soude :



Enfin, on a encore employé la réduction des dérivés nitrés obtenus par la méthode de M. Konovalof, l'hydrogénation des nitriles (Mendius) et aussi la méthode de Leuckart qui consiste à chauffer une cétone cyclique avec du formiate d'ammonium à 200°, mais ce procédé est susceptible de donner naissance à des transpositions moléculaires.

La meilleure méthode, quand elle est applicable, est la réduction des oximes.

Propriétés physiques. — Les cyclanamines sont des liquides qui distillent sans décomposition sous la pression ordinaire.

Elles possèdent généralement un point d'ébullition plus élevé que celui des amines en chaîne ouverte renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

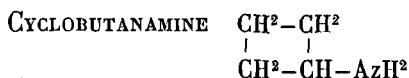
De deux chaînes polyméthyléniques répondant à la même formule, celle qui possède le point d'ébullition le plus élevé est celle qui renferme le plus de chaînons; ainsi, la cyclohexana-

mine bout à 131° et la méthylcyclopentanamine bout à 114°.

Les premiers termes de la série sont solubles dans l'eau; la cyclobutanamine y est soluble en toutes proportions; puis, à mesure que croît leur teneur en carbone, leur solubilité diminue.

Propriétés chimiques. — Les cyclanamines sont des bases fortes absorbant l'acide carbonique de l'air en donnant des carbonates solides. Leurs propriétés chimiques sont analogues à celles des amines de la série acyclique.

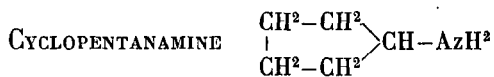
CYCLOBUTANAMINES



Syn. : Tétraméthylénamine.

Cette amine bout à 82°; elle est soluble dans l'eau et s'obtient au mieux en partant de l'oxime correspondante.

CYCLOPENTANAMINES



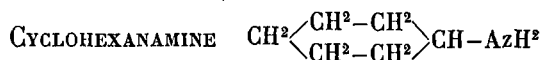
Syn. : Pentaméthylénamine, aminopentaméthylène.

Ce corps bout à 106°-108°.



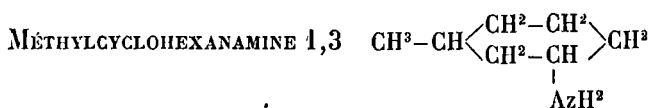
Cette amine bout à 114°. On l'obtient en nitrant par la méthode de Konovaloff le carbure correspondant et en réduisant le composé nitré. Sa densité à 0° est de 0,8367.

CYCLOHEXANAMINES

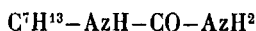


Syn. : Aminohexaméthylène.

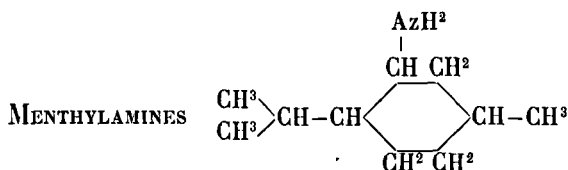
Cette amine bout à 131° et possède l'odeur de la conicine. Elle est peu soluble dans l'eau. Son *dérivé acétylé* fond à 104° et son *dérivé benzoylé* à 147°.



Cette base est obtenue en partant de l'oxime correspondante. Elle bout à 141°. La *carbamide* :



fond à 178°.



Syn. : Méthoéthylméthylecyclohexanamine, terpanamine 3.

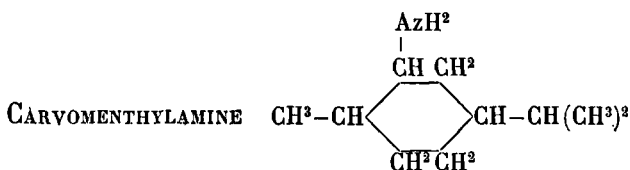
La menthylamine renferme trois atomes de carbone asymétriques et peut, au minimum, donner un composé racémique, un droit et un gauche.

Ces amines sont connues. De plus on peut en obtenir des isomères stéréochimiques, car elle est un dérivé trisubstitué d'un cyclane.

Menthylamine gauche. — Préparée par réduction de l'oxime correspondante, elle bout à 206°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -36^\circ$, 14. Diazotée par l'azotite de sodium, elle régénère un menthol identique au menthol naturel et un peu d'un isomère indéterminé, probablement du menthol tertiaire.

Menthylamine droite. — On l'a obtenue en chauffant la menthone avec le méthanoate d'ammonium. Diazotée, elle donne surtout du menthène et, peut-être, un isomère du menthol.

Les deux menthylamines ainsi obtenues ne sont probablement pas des inverses optiques, car leur mélange en proportion moléculaire n'est pas inactif et leurs dérivés ne présentent pas la même solubilité.

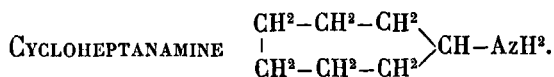


Syn. : Terpanamine 2, méthoéthylméthylcyclohexanamine.

Ce corps bout à 212°.

On connaît la *menthylamine* et la *carvomenthylamine tertiaire*. On les obtient en faisant réagir les dérivés bromés correspondants sur le cyanate de potassium et en saponifiant les éthers isocyaniques ainsi préparés.

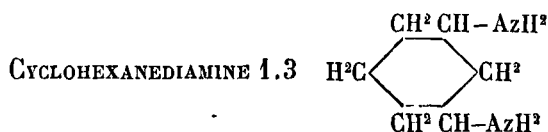
CYCLOHEPTANAMINES



Syn. : Heptaméthylénamine.

Cette amine bout à 169°.

CYCLANEDIAMINES



Syn. : Métadiaminohexaméthylène.

Ce corps bout à 193° et possède l'odeur de l'éthylènediamine. Il est soluble dans l'eau; son *dérivé diacétylé* fond à 256°.

Diazoté, il donne le glycol correspondant qui perd immédiatement de l'eau pour fournir le dihydrobenzène.

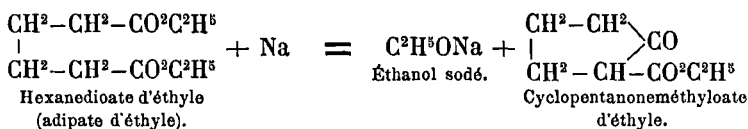
Le *dérivé para* correspondant est liquide.

CORPS A FONCTIONS COMPLEXES DÉRIVÉS DES CYCLANES

Parmi ces dérivés, nous ne dirons un mot que des cétones à fonction acide parce qu'elles présentent plusieurs méthodes générales de préparation.

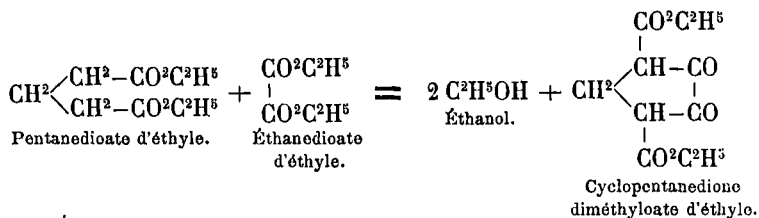
CÉTONES ACIDES

Préparations. — 1° *Par condensation des éthers des acides bibasiques.* — Lorsque l'on fait réagir le sodium sur l'hexanedioate d'éthyle, l'éther subit une réaction intramoléculaire et l'on obtient le cyclopentanoneméthylate d'éthyle :



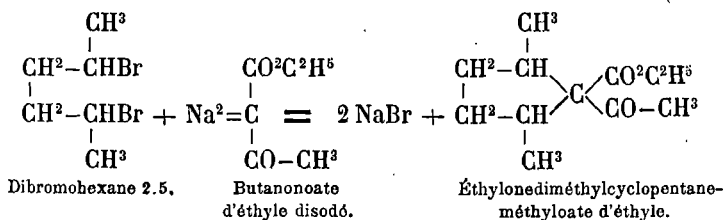
Cette condensation est analogue à celle de l'éthanoate d'éthyle; une fonction éther réagit sur le carbone voisin de la seconde fonction éther de la même molécule en éliminant une molécule d'alcool.

2° *Par condensation des éthers des acides bibasiques avec l'éthanedioate d'éthyle.* — L'oxalate d'éthyle réagit, en présence du sodium, sur les éthers des acides bibasiques, en particulier sur le pentanedioate d'éthyle, pour donner des dicétones à fonction éther :



3° *Au moyen des dérivés halogénés et du butanoate d'éthyle sodé.* — L'éther acétylacétique sodé réagit sur les dérivés dibromés des carbures saturés, pour donner naissance à des

cétones cycliques : ainsi, le dibromohexane 2.5 fournit de l'éthylonediméthylcyclopentaneméthylate d'éthyle :

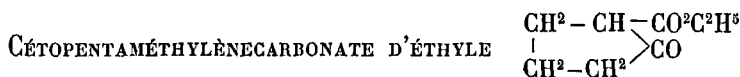


En pratique, on emploie deux molécules d'éther acétylacélique monosodé qui réagissent comme une molécule d'éther disodé en régénérant une molécule de butanoate d'éthyle.



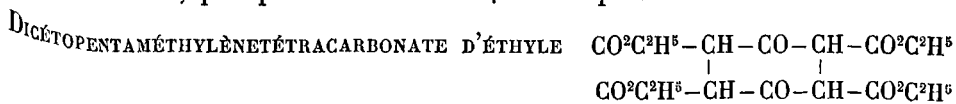
Syn. : Éthylonecyclopropaneméthyléique.

On l'obtient au moyen de l'éthane dibromé et du butanoate d'éthyle disodé. Il se décompose à 200° en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant naissance à l'éthylonecyclopropane.



Syn. : Cyclopentanoneéthylate d'éthyle.

Cet éther, saponifié, perd de l'acide carbonique quand on veut mettre l'acide en liberté et fournit la cyclopentanone. Remarquons que cette perte d'acide carbonique est tout à fait normale, puisque c'est un acide β-cétonique.



Syn. : Tétrahydroquinonetétracarbonate d'éthyle, cyclopentanedionetétraméthylate d'éthyle.

On l'obtient en hydrogénant le quinonetétracarbonate d'éthyle au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique. Anhydre, ce corps fond à 142°-144°.

Sa solution alcoolique se colore en rouge cerise par le perchlorure de fer.

Il perd de l'hydrogène sous l'influence du brome et régénère le composé primitif.

CYCLÈNES ET CYCLANEDIÈNES

La plupart des chaînes carbonées que nous venons d'envisager peuvent perdre soit deux, soit quatre atomes d'hydrogène et créer ainsi une ou deux fonctions éthyléniques. On connaît des représentants de ces classes et ceux qui dérivent des cyclohexanes présentent une grande importance car on peut y rattacher les terpènes, corps très abondants dans la nature mais dont la constitution n'est pas encore connue avec certitude, au moins pour la plupart d'entre eux.

TERPÈNES

On désigne sous le nom de terpènes des carbures d'hydrogène répondant à la formule $(C^5H^8)^n$, n pouvant être égal à 1, 2, 3, 4, etc.

On les divise d'après leur teneur en carbone en :

Hémiterpènes C^5H^8 ;

Terpènes proprement dits $C^{10}H^{16}$;

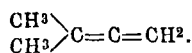
Sesquiterpènes $C^{15}H^{24}$;

Polyterpènes $(C^5H^8)^n$.

Les hémiterpènes appartiennent à la série acyclique et le terme le plus intéressant est l'*isoprène*¹ obtenu dans la distillation pyrogénée du caoutchouc ou de l'essence de térébenthine et qui, simplement chauffé à 250°-270°, donne naissance au dipentène $C^{10}H^{16}$.

Les terpènes proprement dits sont les corps les mieux

1. C'est un mélange de triméthyléthylène et d'un carbure C^5H^8 dont la constitution n'est pas encore connue, probablement le diméthylallène :



connus du groupe, mais leur constitution n'est pas établie avec certitude et il est possible qu'un certain nombre d'entre eux appartiennent à la série acyclique, la fermeture de la chaîne pouvant se faire sous l'influence des hydracides qui servent à déterminer le nombre de liaisons éthyléniques qu'ils renferment.

On ne sait rien de la constitution des sesquiterpènes et des polyterpènes.

Nous allons faire l'étude des terpènes proprement dits, nous y rattacherons les alcools, les cétones, les amines qui en dérivent et nous mettrons en appendice un certain nombre de corps qui appartiennent à la série acyclique mais qui, sous l'influence des réactifs, ferment leur chaîne; puis nous terminerons par les sesquiterpènes et les polyterpènes.

CLASSIFICATION DES TERPÈNES PROPREMENT DITS

On peut, d'après le mode d'action de certains réactifs et d'après leur capacité de saturation, diviser les terpènes $C^{10}H^{16}$ en trois classes :

1° Ceux qui fixent trois molécules d'hydracide ou six atomes d'élément halogène et que l'on peut désigner sous le nom de *terpènes sexvalents*;

2° Ceux qui fixent deux molécules d'hydracide ou quatre atomes d'élément halogène et que l'on peut désigner sous le nom de *terpènes quadrivalents*;

3° Ceux qui fixent une molécule d'hydracide ou deux atomes d'éléments halogènes et que l'on peut désigner sous le nom de *terpènes bivalents*.

Les terpènes sexvalents, ou du moins leurs dérivés halogénés, appartiennent à la série acyclique puisqu'ils répondent à la formule générale $C^{10}H^{16}X^6$, formule de dérivé saturé de la série grasse : cela n'implique pas forcément que le carbure générateur doive appartenir à la série acyclique, car il est possible que l'ouverture de la chaîne se soit faite sous l'influence du réactif, comme nous en avons vu des exemples dans la série du cyclopropane (triméthylène).

On ne connaît, du reste, qu'un seul corps rentrant dans ce groupe, c'est le *myrcène* qu'on a extrait de l'essence des feuilles du *myrcia acris* (myrtacées). On le prépare en traitant l'essence par la lessive de soude et en rectifiant l'huile neutre sous pression réduite. Le myrcène est un liquide bouillant à 67°-68° sous 20 millimètres, sa densité à 15° est de 0,8023 ; mis en contact avec de l'acide acétique et de l'acide sulfurique, il donne un éther qui, saponifié, fournit du *linalol*.

TERPÈNE SEXVALENT

Myrcène.

TERPÈNES QUADRIVALENTS

Dipentène.

Terpinolène.

Sylvestrène.

Carvestrène.

Thuyène.

Terpinène.

Phellandrène.

TERPÈNES BIVALENTS

Camphène.

Pinène.

Fénolène ¹.

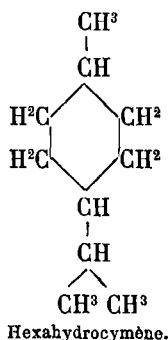
Nous allons les étudier dans cet ordre.

Pendant longtemps, l'étude de la constitution des terpènes est restée stationnaire, mais les travaux de MM. Wallach, de Baeyer, de Wagner et de bien d'autres savants ont commencé à jeter quelque lumière sur leur constitution. On connaît, en général, la forme du squelette carboné de ces diverses molécules, mais les relations de saturation qui existent entre les divers atomes qui constituent leurs molécules ne sont pas établies avec certitude.

Les hydrocarbures quadrivalents en C¹⁰ de la série grasse ont pour formule C¹⁰H¹⁶. On ne peut expliquer la quadrivalence des carbures C¹⁰H¹⁶ de la série que nous envisageons qu'en admettant que leurs différents atomes de carbone forment une

1. On désigne en Allemagne ce carbure sous le nom de fenchène.

chaîne fermée. Cette discussion théorique a été confirmée par l'expérience qui a montré que presque tous les terpènes quadrivalents étaient des dérivés de l'hexahydrocymène $C^{10}H^{20}$ (méthylméthoéthylcyclohexane 1.4) :



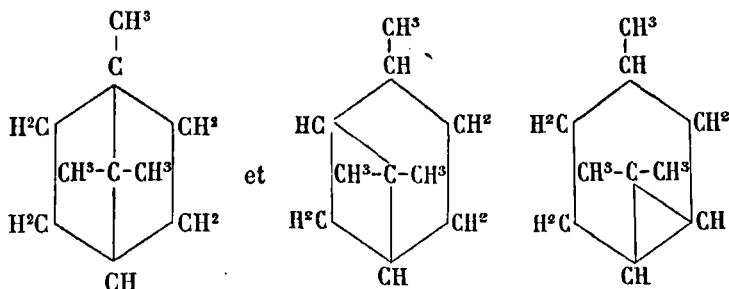
et c'est la position des deux fonctions éthyléniques dans ce noyau qui crée les divers isomères.

Par extension, on est conduit à admettre, dans la molécule des terpènes bivalents, l'existence d'une chaîne doublement fermée. Ce principe, qui a rencontré beaucoup d'opposition à l'origine, semble, depuis quelque temps, généralement admis. En effet, on a obtenu à l'aide de ces terpènes des hydrocarbures $C^{10}H^{18}$ qui sont des hydrocarbures saturés au même titre que les cyclanes.

La capacité de saturation de ces divers carbures est bien définie. On a pu dans certains cas, il est vrai, faire fixer aux carbures bivalents deux molécules d'acide halogéné, mais on a reconnu que cette fixation avait été précédée d'une ouverture de chaîne sous l'influence du réactif employé et qu'il y avait eu ainsi transformation du terpène bivalent en terpène quadri-valent.

On est loin d'être d'accord sur les structures de ces carbures saturés $C^{10}H^{18}$; nous indiquerons seulement à titre de renseignements trois des structures possibles obtenues par la fermeture de la chaîne tertiaire du groupe isopropyle. Le nombre des carbures répondant à cette formule peut être très considérable, la formation de la double chaîne pouvant se

faire par la méthyle ou par un méthyle du groupe isopropyle ou encore par deux atomes de carbure du noyau hexagonal.



CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES TERPÈNES

Propriétés physiques. — Les terpènes constituent des liquides incolores, seul le camphène est solide. Ils ont des odeurs fortes. Ils bouillent sous la pression ordinaire sans se décomposer entre 155° et 180° et ils sont facilement entraînés par la vapeur d'eau. Quelques-uns d'entre eux possèdent le pouvoir rotatoire et peuvent dès lors se présenter sous trois formes, droite, gauche et racémique; c'est le cas des limonènes et du dipentène.

Propriétés chimiques. — Les terpènes se polymérisent facilement au contact de l'air et de la lumière. Un certain nombre d'entre eux s'oxydent à l'air pour donner des substances résineuses.

Quelques-uns donnent naissance au cymène sous l'influence de l'iode. L'oxydation par l'acide azotique fournit de l'acide téréphtalique (phènediméthylolique 1.4).

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE (TILDEN)

Le chlorure de nitrosyle réagit avec facilité sur un grand nombre de terpènes pour donner des nitrosochlorures bien définis, généralement cristallisés, le plus souvent bleus, résultant de la fixation de AzOCl sur une fonction éthylénique. On réalise cette opération de la façon suivante : on refroidit éner-

giquement un mélange de 5 centimètres cubes du carbure, de 7 centimètres cubes de nitrite d'amyle et de 12 centimètres cubes d'acide acétique, puis on y verse peu à peu un mélange de 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de 6 centimètres cubes d'acide acétique, enfin on ajoute 5 centimètres cubes d'alcool et on abandonne quelque temps dans le mélange réfrigérant. Les cristaux de nitrosochlorure sont recueillis et lavés avec un peu d'alcool.

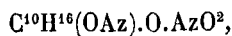
On peut encore effectuer cette réaction de la façon suivante :

On introduit dans un petit matras maintenu dans la glace 17^{gr},5 d'acide chlorhydrique, 5 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes du carbure sur lequel on veut opérer. Dès que le mélange est bien refroidi, on ajoute, par très petites quantités à la fois, de l'azotite de sodium bien sec et finement pulvérisé et on agite vivement après chaque addition. Le carbure se colore d'abord en jaune, puis en vert et enfin en bleu et se prend alors en masse. On essore à la trompe et on peut laver avec un peu d'alcool si la solubilité du nitrosochlorure le permet.

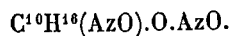
Ces nitrosochlorures, traités par les amines primaires ou secondaires, donnent naissance à des *nitrolamines* résultant du remplacement de l'atome d'halogène par un reste d'amine ; de même, traités par la potasse alcoolique, ils donnent, par perte d'une molécule d'hydracide, naissance à des oximes à fonction éthylénique (voy. Limonènes).

ACTION DE L'HYPHAZOTIDE ET DE L'ANHYDRIDE AZOTEUX

Ces deux réactifs se combinent généralement avec les terpènes pour donner, le premier des corps désignés sous le nom de *nitrosates* et répondant à la formule générale :

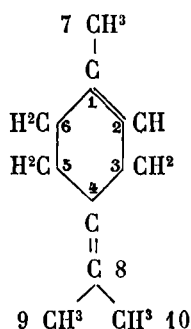


et le second des *nitrosites* :



NOMENCLATURE

M. von Baeyer a proposé une nomenclature pour les terpènes. Il désigne sous le nom de *terpane* le méthylméthoéthylcyclohexane (hexahydrocymène). Les carbures bivalents qui en dérivent par perte de deux atomes d'hydrogène sont les terpènes, les carbures quadrivalents sont les terpanediènes. Pour indiquer les places des doubles liaisons, M. von Baeyer met en préfixe un Δ quand celle-ci fait partie du noyau et il indique la place de la double liaison par un seul chiffre. Ainsi le corps suivant :



sera le terpanediène $\Delta 1.4$ (8).

Le dihydrocamphène porte le nom de *camphane* et on le numérote comme tout à l'heure.

M. Wagner a proposé d'employer le nom de *menthane* au lieu de *terpane* et ces deux noms sont synonymes.

TERPÈNES QUADRIVALENTS

On connaît avec certitude, comme nous l'avons dit, huit terpènes quadrivalents : le limonène, le dipentène, le terpinène, le terpinolène, le sylvestrène, le carvestrène, le phellandrène et le thuyène.

Les quatre premiers ont entre eux les plus grands rapports, ce qui a été établi par la transformation des uns dans les autres.

Les terpènes quadrivalents ont le même squelette de car-

bone qu'un carbure aromatique, le cymène : quant aux terpènes bivalents, nous verrons qu'ils se transforment dans leurs isomères quadrivalents sous de nombreuses influences.

Ce serait une erreur de croire que les uns et les autres possèdent des propriétés analogues à celles des hydrocarbures aromatiques; en effet, ils se conduisent plutôt comme des corps de la série grasse.

Tous ces hydrocarbures se polymérisent aisément; quelques-uns peuvent même, dans certaines conditions, se dédoubler en hydrocarbures de même composition centésimale C^5H^8 . M. Berthelot a constaté que le chauffage avec l'acide iodhydrique en tube scellé, les transforme successivement dans les hydrocarbures, $C^{10}H^{18}$, $C^{10}H^{20}$, $C^{10}H^{22}$, pendant qu'une partie est dédoublée et fournit du pentane C^5H^{12} .

SYLVESTRÈNE $C^{10}H^{16}$

Le *sylvestrène*, malgré sa communauté d'origine avec le limonène, se sépare nettement des autres isomères.

Il a été découvert par Atterberg dans l'essence de pin sylvestre de Suède où il accompagne le limonène dont il est fort difficile de le débarrasser.

C'est un hydrocarbure actif sur la lumière polarisée. On ne connaît que l'isomère droit dont le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 66,32$. Il possède une odeur mixte de citron et de bergamote. Il bout à 176° .

Le brome donne avec lui un tétrabromure fusible à 135° . Il se combine à l'acide chlorhydrique sec, en solution étherée, pour donner un dichlorhydrate fusible à 72° et ayant conservé son activité optique. Cette propriété le distingue nettement de ses isomères quadrivalents qui fournissent tous le même dichlorhydrate inactif.

Son nitroschlorure fond à $106^\circ-107^\circ$.

Si l'on dissout une goutte de sylvestrène dans 1 à 2 centimètres cubes d'anhydride acétique et qu'on y ajoute une goutte d'acide sulfurique, on obtient une coloration bleue intense.

LIMONÈNES ET DIPENTÈNE $C^{10}H^{16}$

Le limonène existe sous deux modifications actives de pouvoirs rotatoires égaux et de signes contraires $\alpha_D = \pm 106^\circ$, bouillant à 175° - 176° .

Le dipentène constitue la modification racémique du limonène, comme l'a démontré Wallach; il bout également à 175° - 176° . Le limonène gauche se rencontre dans l'essence de citron (citrène), ainsi que dans les essences d'orange et de bergamote.

Le limonène droit se trouve mélangé au gauche dans l'essence de carvi (carvène).

Le dipentène ou limonène racémique se rencontre dans l'essence d'élémi, dans les essences de térébenthine russe et suédoise, dans l'huile de camphre, dans les produits de la distillation sèche du caoutchouc. Il prend naissance dans l'action du bisulfate de potassium sur la terpine et le terpinol.

L'action des acides minéraux transforme peu à peu les limonènes en dipentène.

L'acide sulfurique concentré transforme le pinène de l'essence de térébentine en un mélange de camphène inactif et de dipentène (térébène de Riban).

La potasse alcoolique, agissant sur le dichlorhydrate inactif commun au limonène, au terpinène et au terpinolène, fournit un mélange de dipentène et de ces deux hydrocarbures (terpilène de Berthelot).

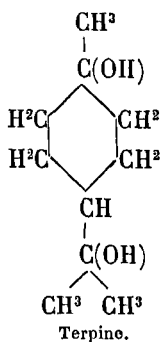
Les tétrabromures de limonènes fondent à 104° , le tétrabromure de dipentène fond à 126° .

L'acide chlorhydrique sec transforme le dipentène et ses isomères soit en monochlorhydrate liquide bouillant à 85° sous 10 millimètres, soit en dichlorhydrate inactif, solide. Le monochlorhydrate fixe une molécule de brome en donnant un produit que la chaleur décompose en acides halogénés et cymène (*p.* méthylisopropylbenzène), ce qui fixe le noyau du dipentène.

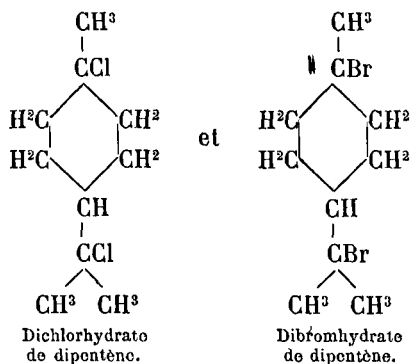
M. Baeyer a reconnu récemment que le dichlorhydrate et le dibromhydrate de dipentène sont des mélanges de deux isomères, possédant le genre d'isomérisation stéréochimique, qu'il a découverte.

Le *cis*-dichlorhydrate de dipentène fond à 25°-26°, le *trans*-dichlorhydrate, le plus anciennement connu, fond à 50°; de même le *cis*-bromhydrate fond à 39°, tandis que l'isomère *trans* fond à 63°-64°.

Ces chlorhydrates et bromhydrates sont les éthers chlorhydriques et bromhydriques de deux terpines stéréo-isomères, répondant à la formule :



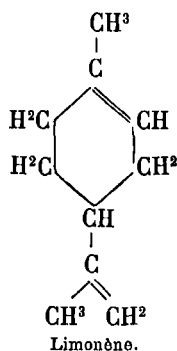
Ils ont donc eux-mêmes pour constitution.



La symétrie parfaite de ces formules fait ainsi comprendre comment des hydrocarbures actifs ont pu, par fixation d'acides halogénés fournir des produits d'addition inactifs.

La connaissance de la constitution de ces produits d'addition, jointe à la nécessité d'introduire dans la formule du limonène un atome de carbone asymétrique pour expliquer son

activité optique, ne permet pas de lui donner d'autre formule que la suivante :

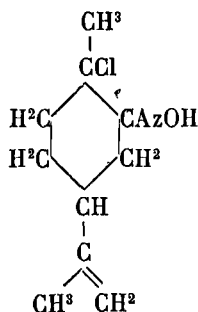


Cette formule explique d'ailleurs tous les faits connus.

Le dipentène et le limonène fournissent encore une série de produits d'addition fort intéressants. Ils se combinent au chlorure de nitrosyle à l'état naissant pour donner des *nitrosochlorures*.

Ces composés prennent naissance quand on ajoute à une solution de l'hydrocarbure et de nitrite d'éthyle dans l'acide acétique cristallisable peu à peu de l'acide chlorhydrique en opérant dans la glace.

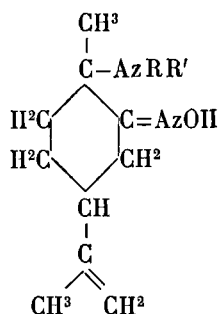
Les nitrosochlorures de limonène et de dipentène sont différents, quoiqu'ils soient représentés les uns et les autres par la même formule de constitution :



Cela est dû à ce que le dérivé du dipentène est un racémique, tandis que les dérivés des limonènes sont actifs.

De plus, ils se prêtent à une isomérisie du genre de celle que nous venons d'examiner pour les dichlorhydrates (isomères *cis* et *trans*), ce qui fait que chacun d'eux existe sous deux modifications. Il y a donc six nitrosochlorures possédant cette même formule; quatre actifs possédant des pouvoirs rotatoires deux à deux égaux et de signes contraires dérivant des limonènes, et deux inactifs dérivant du dipentène.

Les amines, et surtout les amines secondaires, réagissent aisément sur ces nitrosochlorures pour donner des composés appelés *nitrolamines*, de formule générale :

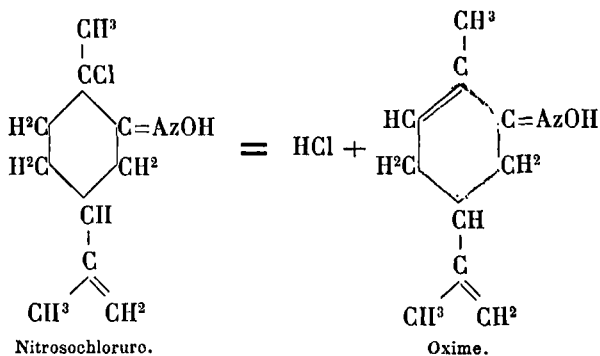


Ces nitrolamines possèdent les mêmes isomérisies que les nitrosochlorures dont elles dérivent.

Si l'on dissout dans un même dissolvant poids égaux de deux nitrolamines actives, à points de fusion égaux et à pouvoirs rotatoires égaux et de signes contraires, provenant l'une du limonène droit, l'autre du limonène gauche, on obtient, par cristallisation, la nitrolamine inactive correspondante, identique à l'une de celles que l'on peut obtenir au moyen du dipentène. C'est ainsi qu'on a démontré que le dipentène était le racémique des limonènes.

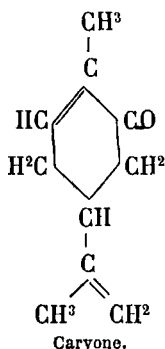
Ces nitrosochlorures, traités par la potasse alcoolique, per-

dent une molécule d'acide chlorhydrique et fournissent, non pas des dérivés nitrosés, mais les oximes isomères :



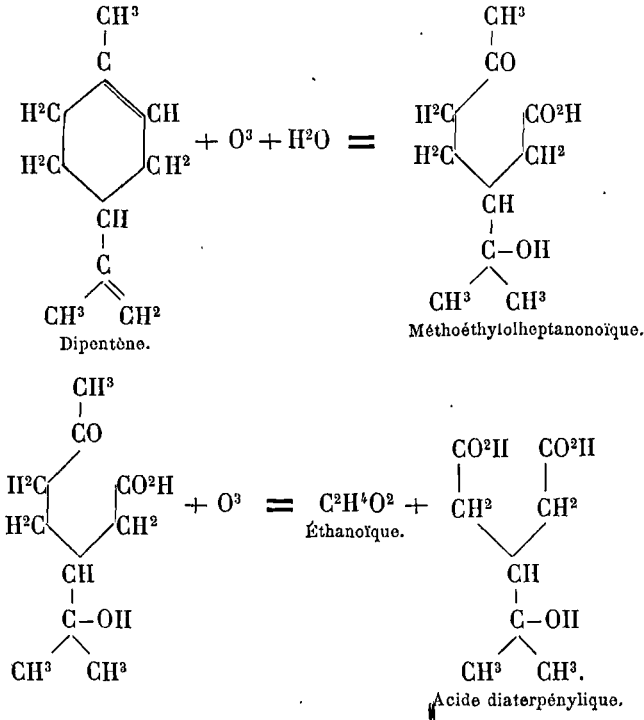
L'atome de chlore disparaissant pour laisser place à une double liaison, la stéréo-isomérie hexaméthylénique disparaît, aussi les deux nitrosochlorures provenant d'un même limonène ne donnent-ils qu'une seule et même oxime.

Le limonène droit fournit ainsi une oxime gauche fusible à 72° qui se trouve être identique à l'oxime obtenue au moyen du carvol gauche de l'essence de carvi, ce qui conduit à donner au carvol (carvone) la constitution :



qui en fait une cétone, ce qui s'accorde avec ses autres propriétés.

L'oxydation du dipentène par le mélange chromique donne naissance à un mélange d'acides terpénylique et térébique :



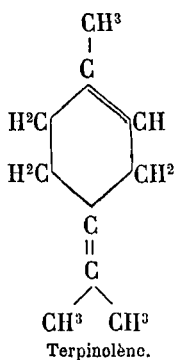
L'oxydation plus profonde de l'acide terpénylique donne naissance à l'acide térébique.

Le limonène et le dipentène s'oxydent lentement à l'air en donnant des produits résineux; ils se polymérisent avec un vif dégagement de chaleur au contact de quelques gouttes d'acide sulfurique, en même temps qu'il se fait du cymène.

TERPINOLÈNE

Cet hydrocarbure prend naissance, mélangé au terpinène, quand on déshydrate la terpine, le terpinéol ou le cinéol par une solution d'acide phosphorique ou d'acide sulfurique, mais on le prépare en décomposant le terpinéol fusible à 35° par une solution aqueuse d'acide oxalique (1 p. d'acide pour 2 p. d'eau).

Il bout à 185°, donne un tétrabromure fusible à 116° et un dibromure fondant à 69°-70°. Il est inactif. Sa formation à partir de la terpène et son inactivité optique conduisent à représenter sa constitution par la formule :



TERPINÈNE $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$

Cet hydrocarbure se rencontre naturellement dans l'essence de cardamone : il prend naissance en même temps que le terpinolène dans la déshydratation de la terpène, du terpinéol et du cinéol.

Il bout à 180°. Son nitrosochlorure est huileux, mais sa combinaison avec l'acide nitreux $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^3$ est cristallisée et fond à 155°.

CARVESTRÈNE $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$

On le prépare en distillant le chlorhydrate de carylamine ou de vestrylamine dans un courant d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi du chlorure d'ammonium et le carvestrène :



Il est inactif et donne, lorsqu'on ajoute une goutte d'acide sulfurique à sa solution dans l'anhydride acétique, la coloration bleue intense que fournit le sylvestrène.

Il bout à 178°. Il se résinifie à l'air. Son dichlorhydrate

fond à 52°5. Son dibromhydrate donne, en passant par l'éther acétique, une terpine fusible à 127°.

PHELLANDRÈNE C¹⁰H¹⁶

Le phellandrène existe dans l'essence de phellandric (*Phellandrium aquaticum*), dans l'essence d'élémi, dans l'essence d'*eucalyptus amygdalina* et dans celle de fenouil.

Il possède le pouvoir rotatoire et bout vers 170°. Combiné à l'acide bromhydrique et régénéré de cette combinaison, il fournit le dipentène.

Le nitrite C¹⁰H¹⁶Az²O³ fond à 103°-104°. Réduit par le sodium en liqueur alcoolique, il donne un tétrahydrocarvéol C¹⁰H¹⁹OII, une tétrahydrocarvone C¹⁰H¹⁸O et une tétrahydrocarvylamine C¹⁰H¹⁹AzH², tous trois actifs sur la lumière polarisée. Comme on obtient par hydrogénation de la carvone un dérivé identique à la tétrahydrocarvone formée dans cette réaction, on en déduit que le phellandrène possède le même squelette carboné que la carvone.

THUYÈNE C¹⁰H¹⁶

Syn. : Tanacétène de Semmler.

On l'obtient en décomposant le chlorhydrate de thuyonamine par la chaleur. Il se forme ainsi du chlorure d'ammonium et du thuyène. Il bout à 60°-63° sous 14 millimètres.

Sa densité est de 0,8508 à 0°.

TENTATIVES DE SYNTHÈSE DES TERPÈNES QUADRIVALENTS

Nous avons dit que certains terpènes se dédoublaient partiellement sous l'influence de la chaleur en carbures C³H⁸; de plus, M. Berthelot* a observé la présence d'un pentane dans leurs produits d'hydrogénation par l'acide iodhydrique. Ces faits ont conduit ce savant à émettre l'idée que les terpènes

étaient des produits de polymérisation d'un hydrocarbure C^8H^8 auquel il donne le nom de *téréne*.

Les terpènes $C^{10}H^{16}$ sont des *ditérénes* et leurs produits de polymérisation des *polytérénes*.

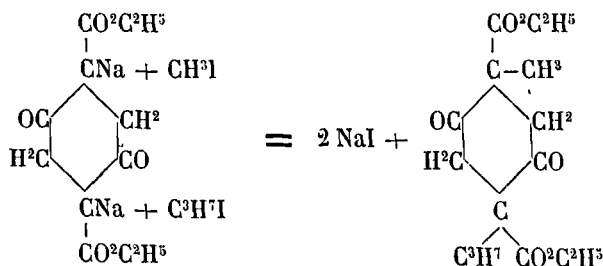
Cette vue théorique a reçu une consécration expérimentale des plus intéressantes. On connaît deux hydrocarbures de la formule C^8H^8 , le valérylène (diméthylallène) de Reboul, obtenu en partant de l'alcool amylique, et l'isoprène, provenant de la distillation du caoutchouc, et qui est lui-même un mélange.

En faisant réagir sur le valérylène l'acide sulfurique concentré, M. Reboul a obtenu un sesquiterpène $C^{13}H^{24}$ et un corps $C^{10}H^{18}O$ qui se comporte comme un hydrate de terpène.

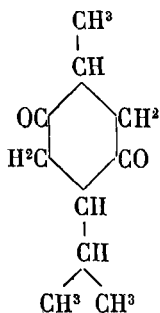
En chauffant à 270° , en tube scellé, le valérylène, puis l'isoprène, M. Bouchardat a obtenu, à côté du sesquiterpène et de produits de polymérisation, un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ possédant les propriétés physiques des terpènes quadrivalents se polymérisant facilement, se combinant à l'acide chlorhydrique et pouvant être transformé en terpène. Il n'a pu être identifié avec aucun des terpènes connus, car il est sans doute un mélange de plusieurs d'entre eux.

Plus récemment, M. Baeyer a obtenu, par synthèse totale, un composé qui, tout en n'étant identique à aucun des terpènes connus, appartient évidemment à leur série et possède plusieurs de leurs réactions.

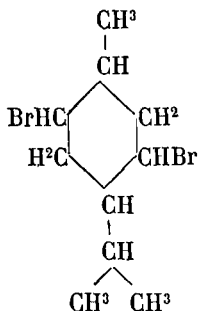
En traitant l'éther succinylsuccinique disodé à la fois par l'iodure de méthyle et l'iodure d'isopropyle, on a la réaction :



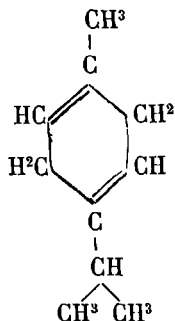
Cet éther, saponifié par l'acide sulfurique, se dédouble en acide carbonique, alcool et en dicétone :



qui, réduite, fournit un glycol dont l'éther dibromhydrique :



chauffé avec de la quinoléine, donne de l'acide bromhydrique et un dihydrocymène :



On sait que les différents terpènes quadrivalents se rencontrent très souvent dans les diverses essences végétales et l'on

s'est souvent demandé par quelle série de réactions ils pouvaient y prendre naissance. Ces essences contiennent aussi fréquemment des alcools non saturés de la série grasse de formule $C^{10}H^{18}O$ (licaréol ou linalol, lémonol ou géraninol). M. Barbier a fait voir que ces alcools, soumis à l'action des déshydratants, même les plus faibles, perdaient une molécule d'eau et se transformaient en terpènes quadrivalents :



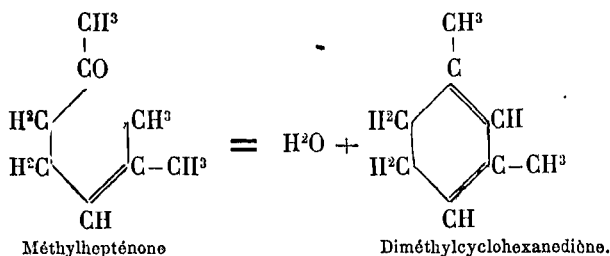
Cette observation a été confirmée par M. Tiemann qui, en les agitant avec l'acide sulfurique à 40 p. 100, les a transformés en terpènes.

Il semble donc très vraisemblable que les corps de nature terpénique qui se rencontrent dans les essences proviennent d'alcools de la série grasse. La synthèse de ces alcools permettra de réaliser la synthèse totale des terpènes.

HOMOLOGUES DES TERPÈNES QUADRIVALENTS

On a quelquefois étendu la dénomination de terpènes aux carbures aromatiques dihydrogénés qui, par leur composition, sont homologues des terpènes et sont quadrivalents comme eux.

On a préparé un dihydrométaxylène en traitant par le chlorure de zinc une méthylhepténone obtenue par distillation de l'anhydride cinéolique (Wallach) :



Le dihydropseudocumène a été obtenu de la même manière avec une méthyl-octénone provenant des produits d'oxydation de la tanacétone. On peut aussi ranger dans la même série les

divers campholènes et isocampholènes obtenus par décomposition des acides campholique et campholéniques.

La méthode employée par M. Baeyer pour la synthèse des terpènes lui a permis d'obtenir quelques hydrocarbures hydroaromatiques, en particulier le dihydrobenzène et le dihydroxylène.

TERPÈNES BIVALENTS

TÉRÉBENTHÈNE OU PINÈNE $C^{10}H^{16}$

Le térébenthène ou pinène est le plus important et le plus répandu des terpènes; il est connu depuis déjà longtemps et a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Il forme la presque totalité des essences de térébenthine, il se rencontre plus ou moins abondamment dans presque toutes les essences végétales.

Le pinène existe sous deux modifications qui ne diffèrent l'une de l'autre que par le sens de leur pouvoir rotatoire. Les essences de térébenthine américaine, australienne, suédoise, russe et allemande fournissent le *pinène droit* que l'on appelle souvent *australène*; l'essence française fournit au contraire le *pinène gauche*. Les essences de térébenthine, matières premières des deux pinènes, s'obtiennent industriellement en soumettant les térébenthines ou résines de pin, soit à la distillation sèche, soit à un entraînement à la vapeur d'eau. Ce dernier procédé fournit un produit moins abondant, mais plus pur, car il est exempt des produits de la décomposition pyrogénée du résidu de la distillation que l'on désigne sous le nom de *colophane*.

Pour obtenir le pinène pur, on distille à nouveau l'essence industrielle dans un courant de vapeur d'eau, en présence d'une solution assez concentrée de carbonate de sodium. Le produit distillé est ensuite rectifié dans un appareil à colonne; la presque totalité passe à 155°-157° et constitue le pinène pur.

Le pinène est un liquide incolore, d'une odeur résineuse

assez agréable; il bout à 156° et possède un poids spécifique de 0,858 à 20°.

Le pinène gauche a un pouvoir rotatoire de $-43^{\circ}4$ celui de l'australène est de signe contraire $+43^{\circ}4$.

Le nitroschlorure de pinène, que nous décrirons plus loin, décomposé par l'aniline, régénère un *pinène inactif*, c'est-à-dire formé de proportions égales des deux variétés actives.

Propriétés chimiques. — Le pinène est un *hydrocarbure bivalent*, c'est-à-dire possédant une fonction éthylénique. La question de la valence du pinène a soulevé de nombreuses polémiques, parce que cet hydrocarbure se comporte vis-à-vis de certains réactifs comme quadrivalent. On sait maintenant que les réactifs dont deux molécules se fixent sur le pinène, provoquent, au préalable, l'isomérisation de cet hydrocarbure en un des terpènes quadrivalents que nous venons d'étudier. Les produits d'addition, ainsi obtenus, sont, en effet, non pas des dérivés du pinène, mais des dérivés de terpènes quadrivalents, qu'ils peuvent régénérer sous l'action de certains réactifs, tandis qu'ils ne régénèrent jamais le pinène.

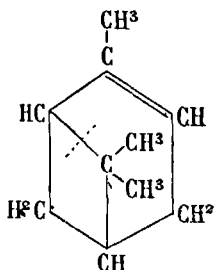
Le pinène, sous des influences assez nombreuses, fournit aisément du cymène (p. méthylisopropylbenzène), on en a conclu à tort que cet hydrocarbure possédait le squelette carboné du cymène; en effet, la formation du cymène est toujours précédée de l'isomérisation du pinène en un terpène quadrivalent.

En réalité, le pinène est un hydrocarbure bivalent à équilibre moléculaire extrêmement instable, et par suite tout disposé à subir des transpositions moléculaires pour arriver à un équilibre plus stable.

Il se transforme, en effet, sous des influences souvent légères, soit en *camphène*, hydrocarbure également bivalent, mais très stable, soit en terpènes quadrivalents de structure cyménique.

On ne peut se figurer la structure d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ bivalent, c'est-à-dire ne possédant qu'une seule double liaison, qu'en admettant qu'il possède une chaîne doublement fermée. Afin de préciser les idées, nous indiquerons l'une des

formules qui ont été proposées pour le pinène, formule qui s'accorde avec la majeure partie des réactions de ce corps :



On voit que la rupture de la chaîne interne, à l'endroit marqué, transforme ce noyau doublement fermé en un noyau cyménique.

La molécule du pinène ne se prête pas seulement aux isomérisations, mais aussi aux polymérisations. Elle a également une très grande tendance à s'oxyder. Le pinène absorbe assez rapidement l'oxygène de l'air en donnant des produits de condensation moléculaire complexes et d'apparence résineuse. Une certaine quantité de pinène, abandonnée dans un flacon débouché, finit par se résinifier complètement.

La chaleur agit sur le pinène d'une façon différente suivant les températures. Maintenu à 250°-270° pendant quelques heures, le pinène se transforme partiellement en terpènes quadrivalents (principalement dipentène). Si on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge, on observe une décomposition plus profonde. On obtient de l'hydrogène et de nombreux hydrocarbures : isoprène C^5H^8 , benzène, toluène, metaxylène, cymène, terpènes quadrivalents, naphthalène, anthracène, méthylanthracène et phénanthrène.

La présence de certains sels neutres et principalement de chlorures anhydres, tels que ceux de zinc, d'aluminium, de cuivre, permet d'obtenir, même à basse température, de violentes réactions de décomposition, fournissant à côté des produits que nous venons d'énumérer une grande quantité de goudrons.

Le chlore et le brome se combinent, molécule à molécule,

avec le pinène pour donner des produits d'addition instables que la chaleur décompose en acides halogénés, cymène et produits de polymérisation.

L'iode ne se fixe pas sur le pinène, il réagit énergiquement en donnant des produits d'altération profonde dans lesquels dominant le cymène et le métaxylène.

Les alcalis puissants, étendus, sont sans action sur le pinène ; très concentrés, ils facilitent son oxydation à l'air et sa résinification ; il est à peine altéré par distillation sur les métaux alcalins.

L'action des divers acides est au contraire très variée et très importante.

L'acide chlorhydrique sec se fixe, à froid, molécule à molécule, sur le pinène pour donner un *monochlorhydrate* cristallisé souvent désigné sous le nom de *camphre artificiel*. En même temps, cet acide agit aussi comme isomérisant et transforme le pinène en un terpène quadrivalent, et l'on obtient une petite quantité de bichlorure de dipentène qui reste dans les eaux-mères du camphre artificiel. Le mélange de ces deux corps cristallisés est liquide ; le monochlorhydrate bout à 90° sous 10 millimètres et le dichlorhydrate de dipentène à 125° sous la même pression.

Quand on opère avec de l'acide chlorhydrique mal desséché ou dans un vase ouvert, la quantité de dichlorhydrate augmente beaucoup, surtout si on laisse le mélange s'échauffer.

Quand on opère avec de l'acide chlorhydrique bien desséché et dans un vase clos pour éviter l'action de l'humidité atmosphérique, on obtient les mêmes résultats, que l'on opère dans la glace, ou à la température du bain-marie et même à 120°. A partir de cette température l'activité de la réaction diminue rapidement pour devenir nulle au point d'ébullition du pinène.

L'acide chlorhydrique humide isomérisé plus ou moins partiellement le pinène ; on obtient l'isomérisation totale en faisant tomber goutte à goutte l'hydrocarbure dans une solution alcoolique saturée de gaz chlorhydrique.

Le camphre artificiel (monochlorhydrate de pinène) est un corps blanc cristallisé en feuilles de fougère, volatil comme le

camphre, dont il possède à peu près l'odeur et se massant comme lui sous le pilon. Il fond peu nettement aux environs de 125° en se sublimant et bout à 207°-208° en se décomposant partiellement. Son pouvoir rotatoire est de même signe que celui du pinène qui lui a donné naissance : $\alpha_D = 30^\circ 6$.

L'action de la potasse alcoolique, à 170°, de l'acétate de potassium en solution acétique, ou mieux du phénate de potassium, en solution dans le phénol, enlève au monochlorhydrate de pinène sa molécule d'acide chlorhydrique, mais ne régénère pas le pinène; on obtient un hydrocarbure isomérique du pinène et bivalent comme lui, le camphène, que nous décrirons plus loin.

Le sodium réagit vivement sur le monochlorhydrate de pinène porté à l'ébullition : on obtient, à côté du camphène et de son produit d'hydrogénation le dihydrocamphène $C^{10}H^{18}$, un hydrocarbure liquide, isomère de ce dernier, saturé comme lui, bouillant à 150-151°, le *dihydropinène*. L'existence de cet hydrocarbure contredit l'opinion de ceux qui ont soutenu que le pinène et le camphène possédaient la même structure moléculaire et ne différaient que par la position de la double liaison. Si cette opinion était juste, les deux produits d'hydrogénation qui ne possèdent plus ni l'un ni l'autre de double liaison devraient être identiques, tandis qu'ils sont différents. L'acide bromhydrique fournit principalement le *monobromhydrate de pinène* fusible aux environs de 90°.

L'acide iodhydrique agit surtout comme hydrogénant; à température élevée et en tube scellé, cet acide, en solution concentrée, donne des produits de réduction successifs, $C^{10}H^{18}$ bouillant à 165°, $C^{10}H^{20}$ bouillant à 170°-175°, $C^{10}H^{22}$ bouillant à 155°-162°; il se fait également du pentane C^5H^{12} bouillant à 40°.

L'acide nitrique fumant réagit violemment sur le pinène, avec inflammation de ce dernier; l'acide concentré oxyde énergiquement le pinène, après l'avoir isomérisé; on obtient donc des produits d'oxydation des terpènes quadrivalents et du cymène, à savoir les acides : acétique, oxalique, p. toluïque, téréphthalique, terpénylique et térébique. L'acide nitrique étendu,

et surtout en présence de l'alcool, agit comme isomérisant et hydratant et fournit de l'hydrate de terpène.

L'acide sulfurique étendu se comporte de même. Quant à l'acide concentré, il agit très violemment sur le pinène. Quelques gouttes de cet acide provoquent un fort échauffement de la masse; une importante portion se polymérise, une autre se transforme en un mélange de camphène et de dipentène (térébène), une petite quantité s'oxyde à l'état de cymène. En employant l'acide sulfurique en excès et en solution alcoolique, on obtient du terpinène et du terpinolène provenant eux-mêmes de l'action ultérieure de l'acide sur le dipentène.

Les acides organiques : formique, acétique, benzoïque, picrique, chauffés longtemps avec le pinène se combinent avec lui en donnant des produits d'addition qui sont des éthers d'alcools voisins et isomères du bornéol. Dans le cas de l'acide acétique, qui a été plus spécialement étudié, il se fait, à côté de l'acétate de bornyle provenant d'une isomérisation préalable du pinène par l'acide acétique, des acétates d'autres alcools dont la constitution n'a pas été établie et qui se rattachent, sans doute, au pinène non modifié (Bouchardat et Lafont).

Le chlorure de nitrosyle se combine au pinène en solution chloroformique. On obtient le même nitrosochlorure en traitant le pinène par le nitrite d'éthyle en solution acétochlorhydrique; dans ce dernier cas, il se forme, en même temps, un produit d'oxydation du pinène, le *pinol* $C^{10}H^{16}O$.

Le *nitrosochlorure de pinène* $C^{10}H^{16}AzOCl$ forme des cristaux incolores, peu solubles dans l'alcool et fondant à 103° ; il est inactif sur la lumière polarisée. Traité par l'aniline, il régénère un pinène inactif et du benzène-diazoaminobenzène. Avec les amines secondaires, il forme des *nitrolamines* cristallisées; la *nitrolpipéridine* fond à 117° - 118° , la *nitrolbenzylamine* à 122° - 123° . L'ébullition avec la potasse alcoolique le transforme en *nitrosopinène* qui est un dérivé isonitrosé, car l'ébullition avec l'acide chlorhydrique lui enlève de l'hydroxylamine en donnant naissance à du carvacrol.

Le nitrosopinène, réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique, donne une base, la *pinylamine* $C^{10}H^{15}AzH^2$. La distillation sèche du chlorhydrate de cette dernière fournit du chlorhydrate d'ammonium et du cymène. La formation assez aisée du carvacrol et du cymène que nous venons de décrire, ne prouve pas que le pinène contienne le noyau cyménique, car toutes ces réactions ont été produites en présence d'acide chlorhydrique aqueux, qui, comme nous l'avons fait voir, isomérisé le pinène et le transforme en terpènes quadrivalents se rattachant directement au cymène.

Les agents oxydants, dans leur action sur le pinène, doivent être divisés en deux catégories, suivant qu'on les emploie en liqueur acide ou alcaline. Les oxydants acides tels que le mélange chromique, fournissent non pas les produits d'oxydation, du pinène, mais ceux de ses isomères, les terpènes quadrivalents et ceux du cymène.

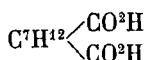
Au contraire, les alcalis étendus étant sans action sur le pinène, les produits d'oxydation par le permanganate de potassium étendu et alcalin sont très importants à connaître, parce qu'ils ont dû conserver la structure atomique du pinène.

On obtient d'abord le *pinèneglycol* $C^{10}H^{18}O^2$ provenant de la fixation de deux oxydryles sur la fonction éthylénique du pinène, que l'acide chlorhydrique étendu isomérisé et déshydraté en le transformant en *pinol* $C^{10}H^{16}O$.

Une oxydation plus profonde transforme le pinèneglycol lui-même en un acide cétonique $C^{10}H^{16}O^3$, l'*acide pinonique*. Cet acide provient de la rupture d'un des deux anneaux du pinène à l'endroit de la double liaison. C'est, en effet, un acide saturé, contenant un groupement $CO-CH^3$ que l'action de l'hypobromite de sodium transforme en bromoforme et en un acide bibasique, l'*acide pinique*.

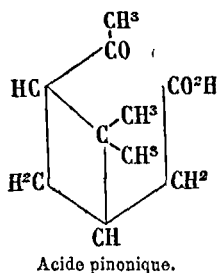
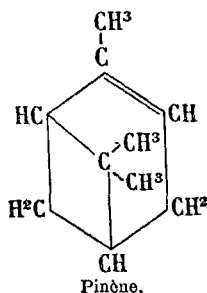
L'acide pinonique, dont la formule peut être écrite $CH^2-CO-C^7H^{12}-CO^2H$ (le groupement C^7H^{12} contenant une chaîne fermée), forme des cristaux blancs, fusibles à 103° - 105° , peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, très solubles dans l'eau chaude et le chloroforme; son oxime fond à 150° .

L'acide pinique :



forme de beaux prismes, solubles dans l'eau; fondant à 101°-102°,5. Cet acide bibasique ne fournit pas d'anhydride; il n'est pas oxydé par le permanganate de potassium en liqueur alcaline, c'est un acide saturé.

L'acide pinonique n'est oxydé que difficilement par le permanganate, mais l'acide nitrique le transforme aisément en acide térébique. L'acide pinonique ne possédant plus que l'une des deux chaînes fermées du pinène, peut être oxydé au moyen des oxydants acides, sans qu'on ait à craindre de retourner au noyau des terpènes quadrivalents. Si l'on admettait la formule que nous avons indiquée pour le pinène cet acide serait :

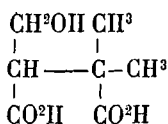


L'oxydation chromique de l'acide pinonique conduit à un acide cétonique et bibasique, l'acide *isocétocamphorique* $C^{10}H^{14}O^3$ fondant à 128°-129°, et par une oxydation plus avancée à un acide tribasique, l'acide *isocamphoronique* $C^9H^{14}O^6$ fusible à 166°-167°. Ces deux acides sont identiques à ceux que fournit dans les mêmes conditions l'acide campholénique.

Le même acide, traité en solution alcaline concentrée et chaude par le permanganate de potassium, fournit un acide cétonique incristallisable que la distillation dans le vide transforme en acide lactonique $C^9H^{12}O^6$ fondant à 143°5. Le produit de l'hydratation de cet acide lactonique est un acide alcool tribasique, l'acide *oxyisocamphoronique* $C^9H^{14}O^7$.

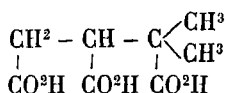
En même temps que l'acide huileux dont nous venons de

parler, on obtient deux de ses produits d'oxydation plus avancée, l'acide oxytriméthylsuccinique :



Diméthylméthylolbutanedioïque.

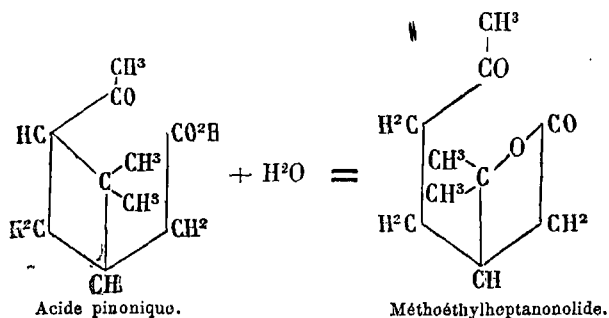
fondant à 141° et l'acide diméthyltricarballoylique :



Diméthylpentanedioïque-méthylolique.

fondant à 147°.

La formule de l'acide pinonique que nous avons adoptée rend parfaitement compte de la transformation quantitative sous l'influence de l'acide sulfurique de l'acide pinonique en méthoéthylheptanonolide. Il y a, en effet, hydratation de la molécule à l'endroit du carbone quaternaire :



et la formule de ce dernier corps rend parfaitement compte de la formation de l'acide terpénylique sous l'influence du permanganate de potassium et de celle de l'acide térébique par oxydation au moyen de l'acide azotique.

La constitution de la plupart de ces acides, obtenus dans l'oxydation du pinène, n'est pas établie avec certitude; c'est là sans doute qu'est la clef de la structure du pinène.

CAMPHÈNE $C^{10}H^{16}$.

Le camphène a été découvert par M. Berthelot en traitant en tube scellé le chlorhydrate de pinène par la potasse alcoolique. On l'obtient plus aisément en remplaçant la potasse alcoolique par le phénate de potassium.

On le rencontre dans certaines essences, celles du *pinus sibirica*, de valériane et de citronnelle (*andropogon nardus*).

Le camphène existe sous deux modifications actives de pouvoirs rotatoires égaux et de signes contraires $\alpha_D = 80^\circ$. Certaines préparations donnent un camphène racémique; telle est l'isomérisation du pinène par l'acide sulfurique et la décomposition du chlorhydrate de pinène par le sodium.

On obtient encore du camphène en déshydratant le bornéol par le bisulfate de potassium, ou en traitant le chlorure de bornyle par l'aniline.

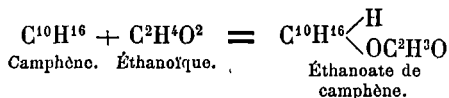
Le camphène est un hydrocarbure solide, fondant à 50° et bouillant à 160° . Il possède, comme le pinène, une seule double liaison, sa chaîne est donc aussi doublement fermée. Il est beaucoup plus stable que le pinène.

La constitution du camphène est intimement liée à celle du camphre. Il y a, en effet, entre le camphène et le bornéol, alcool secondaire dont le camphre est la cétone, le même rapport qu'entre le propène et le propanol 2°. L'oxydation ménagée du camphène par l'acide chromique a fourni du camphre à M. Berthelot, qui a pu ainsi passer du pinène au camphre.

L'acide sulfurique étendu est sans action sur le camphène, mais l'acide concentré l'altère profondément en donnant surtout des goudrons. L'acide chlorhydrique sec est sans action sur le camphène également sec; mais la combinaison se fait en solution alcoolique. Le chlorhydrate de camphène est solide, très volatil, très aisément dissociable.

Le camphène se combine facilement avec les acides orga-

niques surtout en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, c'est une simple fixation d'éléments :



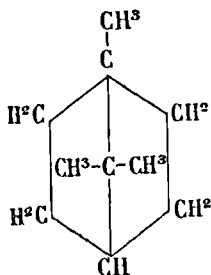
On obtient ainsi des éthers d'un alcool stéréo-isomère du bornéol, l'*isobornéol*.

La double liaison du camphène est encore mise en évidence par l'action du permanganate de potassium alcalin qui fournit le *camphène-glycol* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}(\text{OH})^2$ fusible à 192°. En revanche, l'action du brome est peu nette, car il y a en même temps addition et substitution de l'élément halogène. Le chlorure de nitrosyle ne réagit pas.

L'oxydation du camphène par le mélange chromique fournit le camphre et ses produits d'oxydation. L'oxydation par l'acide nitrique a donné un acide tribasique, l'*acide camphoïque* $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^6$ fondant à 184°-185°, se transformant par perte d'acide carbonique, sous l'influence de la chaleur, en un acide bibasique, l'*acide pyrocamphoïque* $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4$ fusible à 209°, dont l'anhydride $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^3$ fond à 178°-179°.

La constitution du camphène sera étudiée avec celle du camphre à laquelle elle est intimement liée.

Au camphène se rattache le *dihydrocamphène* $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$, carbure saturé sur lequel le brome est sans action et qu'on obtient, en même temps que le camphène, dans l'action du sodium sur le chlorhydrate de pinène ou le chlorhydrate de camphène. La saturation s'est faite par fixation de H^2 sur la double liaison du camphène; elle s'explique par l'existence dans sa molécule d'une chaîne doublement fermée, de ce genre, par exemple :



FÉNOLÈNE

Syn. : Fenchène.

M. Landolph a trouvé dans l'essence d'anis un corps de formule $C^{10}H^{16}O$ qu'il a désigné sous le nom de camphre d'anis.

M. Wallach a retrouvé dans l'essence de fenouil cet isomère du camphre $C^{10}H^{16}O$, qui présente avec lui de grandes ressemblances chimiques, et l'a nommé fénelone. Cette fénelone fournit par réduction un alcool secondaire analogue au bornéol et qui, par déshydratation, donne le *fénelène*, carbure bivalent à chaîne doublement fermée.

Le *fénelène* est un hydrocarbure liquide, inactif, bouillant à 158° - 160° . Il possède une odeur voisine de celle du camphène. Sa constitution se rattache à celle de la fénelone qui est encore inconnue.

SESQUITERPÈNES

Les sesquiterpènes répondent à la formule générale $C^{15}H^{24}$. Ils constituent une série parallèle à celle des terpènes, donnant comme eux naissance à des alcools et à des camphres, mais on ne sait rien sur la constitution de leur noyau et bien souvent on ignore combien ils renferment de liaisons éthyléniques.

On range parmi les sesquiterpènes :

Le cadinène;	Le patchoulène;
Le caryophyllène;	Le gayacène;
Le clovène;	Le lédène;
L'humulène;	Le cubébène.
Le cédrène;	

CADINÈNE $C^{15}H^{24}$

Le cadinène existe dans l'huile de cade. On le trouve encore dans l'essence de patchouli, de sabiné, de galbanum, de bétel, dans l'asa-fœtida et dans l'ylang-ylang. On l'obtient en combinant la partie de l'huile de cade bouillant de 260° à 280° avec

l'acide chlorhydrique. Il se forme ainsi, en solution étherée, un dichlorhydrate fusible à 117°-118° que l'on saponifie par l'aniline ou l'acétate de potassium. Le cadinène bout à 274°-275°. Sa densité à 20° est de 0,918. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 98^{\circ}56$. Le cadinène dissous dans le chloroforme se colore au contact de l'acide sulfurique, d'abord en un vert très intense, puis en bleu. La coloration passe au rouge quand on chauffe le mélange.

CARYOPHYLLÈNE $C^{15}H^{24}$

On le trouve dans les essences de girofle (*Caryophyllus aromaticus*) et de copahu (*divers copaiifera*). Il n'est pas connu à l'état de pureté. Il possède le pouvoir rotatoire et donne un nitrosochlorure fusible à 161°-163°. Ses produits d'addition avec les hydracides n'ont été obtenus jusqu'ici qu'à l'état liquide.

La portion de l'essence d'œillet bouillant de 250° à 260°, chauffée avec un peu d'acide sulfurique en présence d'acide acétique, se transforme en *alcool caryophyllénique* bouillant sans décomposition à 287°-289° et fondant à 95°-96°. C'est l'hydratation du caryophyllène qui produit ainsi cet alcool.

CLOVÈNE $C^{15}H^{24}$ †

L'alcool caryophyllénique, traité par l'anhydride phosphorique, ne régénère pas le caryophyllène mais un nouveau carbure, le clovène $C^{15}H^{24}$ bouillant à 261°-263° et ne donnant pas de nitrosochlorure. Il ne régénère pas par hydratation, l'alcool générateur.

HUMULÈNE $C^{15}H^{24}$

L'essence de houblon (*Humulus lupulus*) contient, à côté d'un terpène, un sesquiterpène bouillant à 263°-266° sous la pression ordinaire. Sa densité à 20° est de 0,9001. Il fournit un tétrabromure et un dichlorhydrate huileux.

Son nitrosochlorure est cristallisé et se décompose à 164°-165°.

CÉDRÈNE $C^{15}H^{24}$

Le cédrène existe dans l'essence du *juniperus virginiana* à côté d'un camphre $C^{15}H^{26}O$. Ce camphre fond à 74° et bout à 282° . Traité par l'anhydride phosphorique, il fournit le cédrène.

PATCHOULÈNE $C^{15}H^{24}$

L'essence de patchouli contient un alcool $C^{15}H^{26}O$ que l'on a désigné sous le nom de camphre de patchouli. Cet alcool se déshydrate sous l'influence de l'anhydride acétique et donne le patchoulène $C^{15}H^{24}$; ce carbure bout à 254° - 256° . Sa densité à 23° est de 0,939.

Il contient vraisemblablement une liaison éthylénique.

GAYACÈNE $C^{15}H^{24}$

L'essence de Gayol, dont on ne connaît pas l'origine, contient un alcool qui, séparé par distillation dans le vide, fond à 91° . Cet alcool bout à 288° sous la pression ordinaire et possède le pouvoir rotatoire gauche. Déshydraté par le chlorure de zinc, il fournit un sesquiterpène coloré en bleu, bouillant à 124° - 132° sous 13 millimètres. La coloration bleue serait due à un produit d'oxydation du sesquiterpène.

LEDÈNE $C^{15}H^{24}$

Le ledon (*Ledum palustre*) fournit une essence qui donne par cristallisation dans l'alcool un camphre $C^{15}H^{26}O$ (camphre de ledum) qui fond à 104° - 105° et bout à 282 - 283° . Il se sublime avec facilité et possède le pouvoir rotatoire droit; c'est un poison violent du système nerveux central.

Déshydraté par l'anhydride acétique ou l'acide sulfurique étendu, il fournit un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$, le *ledène*, bouillant à 255° .

CUBÉBÈNE $C^{15}H^{24}$

L'essence de cubèbe (*Piper cubeba*) contient, à côté d'un terpène, un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ et un alcool sesquiterpénique

$C^{15}H^{25}OH$ que l'on a désigné sous le nom de *camphre de cubèbe*. Cet alcool fond à 65° et bout à 248° en perdant un peu d'eau. Il est lévogyre. Chauffé pendant longtemps à 200° - 250° ou mis en présence d'acide sulfurique, il perd de l'eau et donne le cubène dont on n'a pas encore étudié la fonction chimique.

POLYTERPÈNES

Les carbures qui rentrent dans ce groupe sont à peine connus.

On a signalé le *colophène* $C^{20}H^{32}$, obtenu en traitant l'essence de térébenthine ou la térébenthine par l'acide sulfurique ou par l'anhydride phosphorique; il bout à 218° - 220° .

Le *métatérébenthène* $C^{20}H^{32}$, que l'on obtient en chauffant l'essence de térébenthine à 300° . C'est un liquide huileux, bouillant au-dessus de 360° qui possède le pouvoir rotatoire et qui a pour densité à 20° 0,913.

Le *diterpilène* $C^{20}H^{32}$, que l'on prépare en chauffant pendant douze heures l'essence de térébenthine avec l'acide formique cristallisable ou quand on abandonne le limonène pendant longtemps à la température ordinaire avec ce même acide. Il bout à 212° - 215° sous une pression de 40 millimètres et sa densité à 0° , est de 0,9404. Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour donner un monochlorhydrate $C^{20}H^{32}HCl$.

Le *diterpène*, que l'on obtient en chauffant l'hydrate de terpène avec l'anhydride phosphorique ou l'acide iodhydrique. C'est une huile bouillant à 320° - 325° et dont la densité à 0° est de 0,9535. Ce carbure se combine au chlore et à l'acide bromhydrique.

Il convient aussi de signaler deux carbures $C^{30}H^{48}$: l'un, l' *α -amyrylène*, fond à 135° , et l'autre, le *β -amyrylène*, fond à 175° - 178° . Ils sont obtenus en traitant les amyrynes correspondantes $C^{30}H^{48}OH$ extraites de la résine élémi par le perchlore de phosphore.

M. Riban a isolé, à côté du colophène, un *tétratérebenthène* $C^{40}H^{64}$ obtenu en traitant à 50° l'essence de térébenthine française par 20 ou 25 p. 100 de son poids de chlorure d'antimoine.

C'est une masse amorphe, de densité 0,977, lévogyre, fusible au-dessus de 100° et qui donne avec l'acide chlorhydrique un mono et un dichlorhydrate.

Enfin, il convient de ranger à côté des produits de polymérisation des terpènes, le caoutchouc et la gutta-percha. Le caoutchouc se retire du latex de plantes diverses appartenant à des familles variées : Euphorbiacées, Apocynées, Asclépiadées, Sapotées, Lobéliacées et Artocarpées; on le retire du *Siphonia elastica* au Brésil et du *Ficus elastica* dans l'Inde.

Le caoutchouc est naturellement blanc. La teinte jaune ou brune qu'il possède provient des souillures qu'il a subies pendant sa dessiccation. Le caoutchouc brut renferme de l'albumine, des essences, des graisses et des matières colorantes. Lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis dissous dans le chloroforme et précipité par l'alcool, il répond à la formule $C^{10}H^{16}$, mais on ne connaît pas son poids moléculaire. Il est soluble dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine. Son meilleur dissolvant est un mélange de six à huit parties d'alcool absolu avec cent parties de sulfure de carbone.

Le caoutchouc, exposé à l'air, absorbe de l'oxygène et devient cassant.

Distillé, il fournit de l'isoprène C^8H^8 qui se condense lui-même sous l'influence de la chaleur, pour donner du dipentène et en même temps du caoutchouc.

Le caoutchouc se combine au soufre, lorsqu'on le chauffe avec ce dernier à 130° ou lorsqu'on le traite en dissolution dans le sulfure de carbone par le soufre ou le chlorure de soufre. Le caoutchouc ainsi sulfuré s'appelle *vulcanisé*.

Il n'est plus ou presque plus soluble dans les dissolvants ordinaires du caoutchouc pur et a conservé l'élasticité de ce dernier; il résiste beaucoup mieux aux influences atmosphériques prolongées que le caoutchouc ordinaire; de plus, il ne fond plus comme lui à une température peu élevée et ne durcit pas par le froid.

Gutta-percha. — La gutta-percha se rencontre beaucoup moins souvent dans la nature que le caoutchouc; on ne l'a

isolée jusqu'ici que du latex de l'*isonandra gutta* (Inde et îles de la Sonde). Elle ne se solidifie pas comme le caoutchouc, mais se sépare du latex en une masse poreuse et spongieuse qui nage à la surface.

Elle est constituée à l'état brut par un mélange de carbures et de corps oxygénés. On l'obtient pure en la dissolvant dans le chloroforme, le sulfure de carbone et le benzène et en la précipitant par l'alcool. Elle est incolore, se ramollit à 100° et fond à 130°. Elle est insoluble à froid dans l'éther, quand elle n'a pas subi trop longtemps l'action de l'air. Elle se dissout dans le chloroforme. Elle est tenace, souple, extensible, mais non élastique, ce qui la distingue du caoutchouc.

Distillée, elle fournit surtout de l'isoprène et de la caoutchine.

Payen y a distingué trois principes différents : la *gutta* 75 à 82 p. 100, l'*albane* 14 à 19 p. 100, le *fluavile* 4 à 6 p. 100.

On la vulcanise comme le caoutchouc, ce qui la rend moins fusible.

CAMPHRES

On désigne sous le nom de camphres des substances saturées qui répondent à la formule $C^{10}H^{16}O$ et qui possèdent une fonction cétonique.

Pendant longtemps, on a cru que le nombre des camphres était très considérable; on en connaissait, en effet, un grand nombre différant par leur odeur, leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire.

M. Haller a établi que la grande majorité des camphres solides naturels constituent une seule et même espèce chimique. Le camphre étant doué de pouvoir rotatoire peut exister sous trois formes, droite, gauche et racémique. On devait attribuer la variation de pouvoir rotatoire au mélange de ces isomères; quant à la variation des autres propriétés physiques, elle était due à la présence de petites quantités de substances accessoires, en particulier de camphols.

On trouve dans la nature : 1° le *camphre droit*, dont le pouvoir rotatoire est de + 42°, qui constitue le camphre du Japon

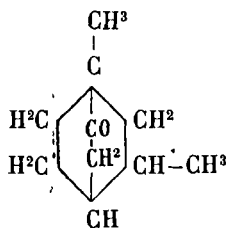
et qui existe dans les essences d'un grand nombre de labiées : aspic, romarin, marjolaine, sauge, etc. ; 2° le *camphre gauche*, qui possède un pouvoir rotatoire égal et de sens inverse de celui du camphre droit et qui existe dans l'essence de matricaire ; 3° le *camphre racémique*, de pouvoir rotatoire nul et qui accompagne le camphre droit dans l'essence de sauge.

Indépendamment de ces camphres, M. Lándolph a isolé de l'essence d'anis un corps liquide à la température ordinaire qu'il a désigné sous le nom de *camphre anisique* et que MM. Wallach et Hartmann ont retrouvé dans l'essence de fenouil et désigné sous le nom de *fenolone*. On le connaît sous trois modifications, droite, gauche et racémique. Enfin, MM. Bouchardat et Lafont ont obtenu en faisant réagir l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française (pinène) des camphols qui fournissent, par oxydation, des camphres dont les pouvoirs rotatoires, supérieurs à celui du camphre ordinaire, indiquent que l'on se trouve en présence d'un ou de plusieurs isomères de ce dernier.

CAMPBRE PROPREMENT DIT

Constitution. — La constitution du camphre, malgré un nombre considérable de travaux, n'est pas établie aujourd'hui avec certitude et l'on pourrait s'abstenir d'en donner une formule ; mais comme celle-ci est un guide extrêmement précieux pour retenir les réactions de ce corps, nous donnerons celle qui nous paraît les expliquer avec le plus de facilité.

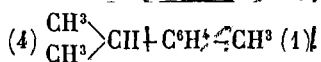
Il est possible et il est probable que ce ne sera pas là sa forme définitive, mais elle nous permettra de prévoir les points principaux de son histoire ; la voici :



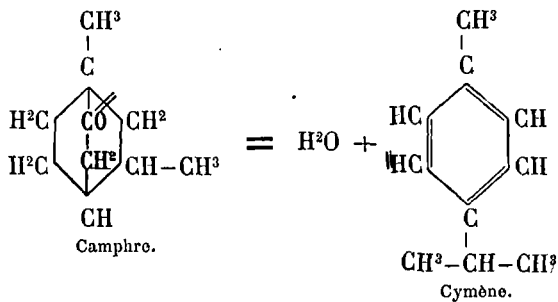
On voit ainsi que le camphre est un corps saturé et qu'il possède une double chaîne hexagonale. En effet, le camphre et les alcools correspondants, les camphols, fonctionnent comme des corps saturés.

Le camphre n'est point oxydé par le permanganate de potassium en liqueur alcaline, ne fixe pas le chlore et ne fournit avec le brome que des produits de substitution¹.

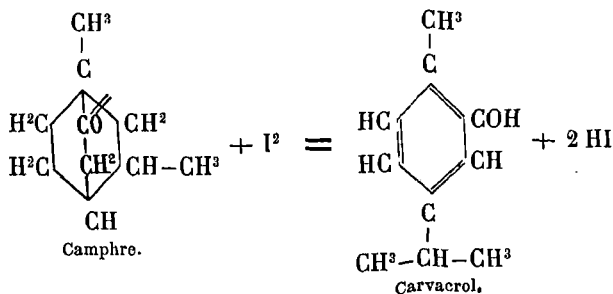
Le camphre, sous l'influence d'un grand nombre de réactifs et en particulier des agents de déshydratation (anhydride phosphorique, sulfure de phosphore, acide chlorhydrique à 150°) fournit du cymène (isopropylparaméthylphène) :



Le schéma que nous avons proposé rend bien compte de la formation de la chaîne carbonée du cymène. Il suffit de rompre la molécule à l'endroit marqué de deux traits et de rétablir la formule :



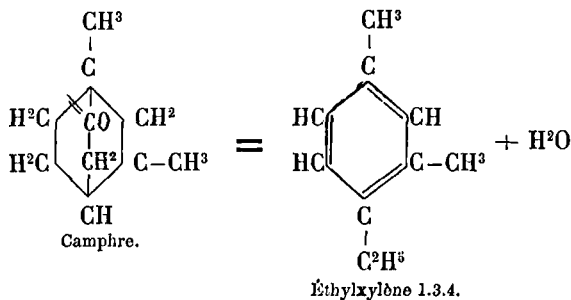
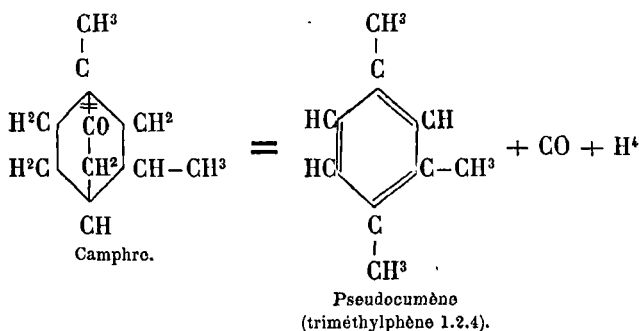
Le camphre, sous l'influence de l'iode, donne du carvacrol qui n'est autre qu'un paraméthylisopropylphénol :



1. Le camphre donne avec le brome une combinaison à molécules égales, mais

Soumis à la distillation avec du chlorure de zinc, il fournit du cymène, du carvacrol, du pseudocumène, de l'éthylxylène et du dicymène.

Nous avons déjà montré comment on obtenait le cymène et le carvacrol. En faisant la scission aux endroits indiqués, on trouvera les chaînes du pseudocumène et de l'éthylxylène.

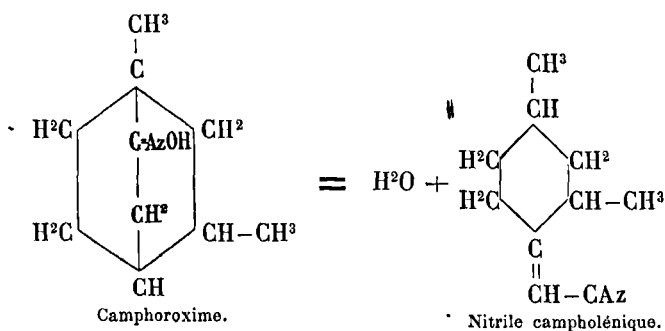


On a trouvé, il est vrai, dans cette réaction bien d'autres corps : le benzène, le toluène, l'orthocrésol, le tétraméthylbenzène, deux autres diméthylxylènes. La formation des trois premiers termes s'explique parfaitement d'après le schéma, mais celui-ci ne permet pas de prévoir la production des derniers; cependant, si nous considérons d'une part, qu'il se fait un dicymène de constitution inconnue qui, par dédoublement, peut donner naissance aux termes que nous envisageons, que d'autre part le chlorure de zinc agit à la façon du chlorure d'aluminium, détachant facilement les chaînes latérales pour

elle doit être regardée comme une combinaison moléculaire, car elle perd du brome, à froid, au contact de l'air et ne résiste pas à l'action des dissolvants.

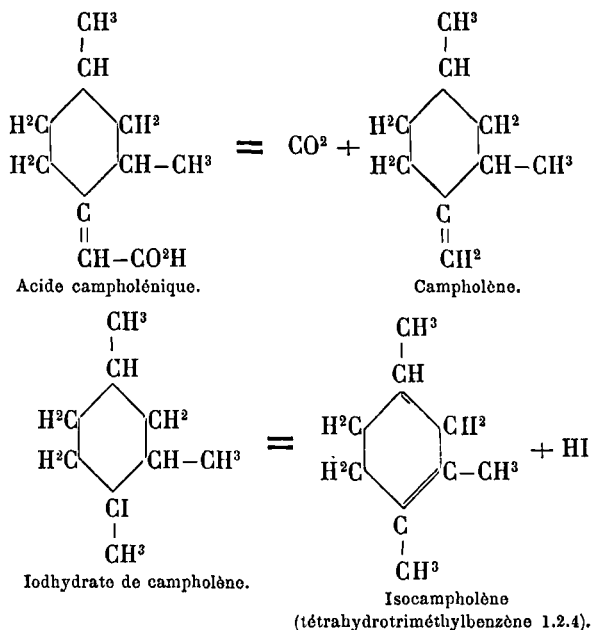
former des carbures éthyléniques ou des dérivés halogénés saturés et les rattachant ensuite pour produire de nouveaux carbures, nous trouverons que cette réaction ne peut pas servir pour fixer une constitution et qu'elle ne peut en conséquence infirmer notre formule. D'ailleurs, les produits que l'on trouve en plus grande abondance sont ceux qui découlent normalement de la formule.

Le camphre, grâce à sa fonction cétonique, donne avec l'hydroxylamine une oxime $C^{10}H^{16}=AzOH$. Cette oxime se déshydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique et donne naissance à un nitrile; or, ce nitrile ne peut prendre naissance, s'il y a une double chaîne fermée, qu'à condition de rompre un des deux anneaux; il doit en même temps se former une liaison éthylénique. En effet, le nitrile qui prend ainsi naissance et qu'on a désigné sous le nom de nitrile campholéniqne possède une fonction éthylénique et fixe une molécule d'acide iodhydrique avec facilité. Nous pouvons, étant donnée la formule que nous avons adoptée, le représenter par le schéma suivant :

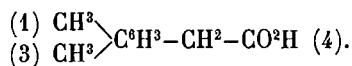


Ce nitrile, hydraté dans les conditions ordinaires, donne l'acide correspondant, un acide campholéniqne inactif qui, chauffé avec une trace de sodium, se dédouble quantitativement en acide carbonique qui se dégage et en un carbure à fonction éthylénique, le *campholène* (A. Béhal). Ce campholène fixe de l'acide iodhydrique à froid et régénère, par action de l'eau ou des alcalis, un carbure isomère, l'*isocampholène* identique avec celui que l'on obtient à partir de l'acide campholique et que M. Guérbet a trouvé être un dérivé du triméthylbenzène 1.2.4.

Les schémas suivants montrent la genèse successive du campholène et de l'isocampholène qui est ainsi un tétrahydrotriméthylbenzène 1.2.4 :

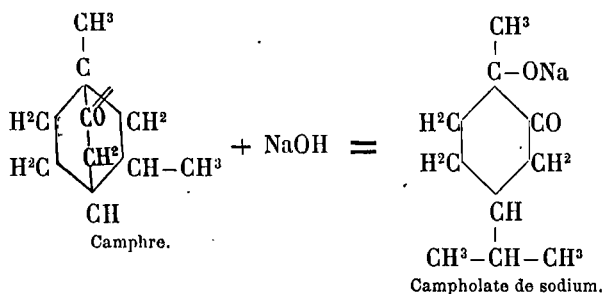


La constitution de l'acide campholénique inactif est encore appuyée par ce fait que, sous l'influence des acides, il donne naissance avec la plus grande facilité à une olide; or, la liaison éthylénique émigrant, sous l'influence des acides, on voit que celle-ci est en position voulue pour donner une olide γ (Béhal); de même, l'acide campholénique, chauffé avec du brome à sec, se transforme, par perte d'hydrogène, en acide diméthophénylacétique (Guerbet et Béhal) :



Le camphre, chauffé avec du sodium ou du potassium, puis traité par l'eau, donne naissance à un corps désigné sous le nom d'*acide campholique*. Ce corps n'est pas un acide vrai; en effet, il ne s'éthérifie pas au contact des alcools et il est précipité de ses dissolutions alcalines par l'acide carbonique.

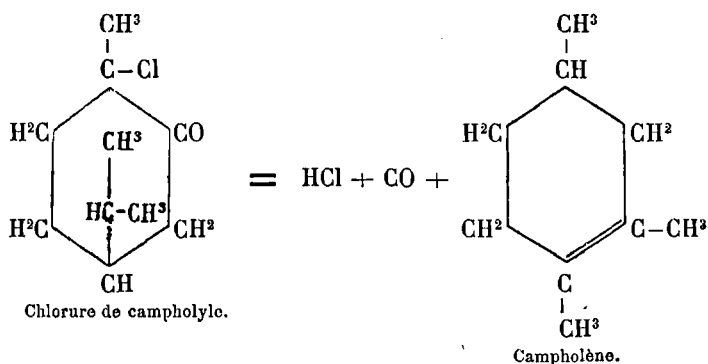
Voici comment on peut représenter sa genèse :



Le sodium en réagissant sur une portion du camphre donne de l'eau et fournit de la soude qui ouvre la chaîne à l'endroit marqué il se forme ainsi un hydroxy-camphre sodé, c'est-à-dire du campholate de sodium.

Le composé ainsi formé possède au voisinage d'une fonction cétone une fonction alcool tertiaire dont les propriétés acides se trouvent ainsi exaltées.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide campholique donne un dérivé monochloré et celui-ci, chauffé avec un peu d'anhydride phosphorique, donne naissance à l'isocampholène que nous avons signalé tout à l'heure :



Le chlore s'élimine avec un atome d'hydrogène du groupe-méthyle de l'isopropyle et régénère transitoirement le camphre, puis celui-ci perd de l'oxyde de carbone et donne l'isocampholène.

Comme on le voit, le schéma proposé rend compte jusqu'ici

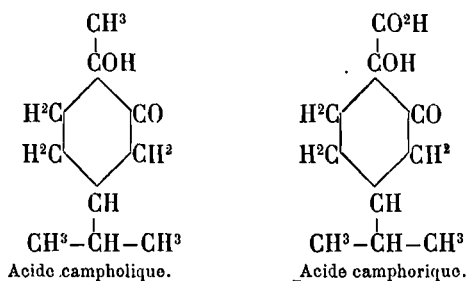
des faits et jusqu'à un certain point les prévoit, nous allons envisager maintenant les résultats fournis par l'oxydation du camphre ou de ses dérivés et nous allons les trouver en désaccord avec ceux que nous avons exposés jusqu'ici.

Lorsqu'on oxyde le camphre au moyen de l'acide azotique, dans des conditions déterminées, on obtient comme produit principal un corps qui répond à la formule $C^{10}H^{16}O^4$ et que l'on désigne sous le nom d'acide camphorique. Il fonctionne comme un acide bibasique, mais l'une de ces fonctions acides diffère nettement de l'autre. Chauffé avec de l'alcool il ne s'éthérifie que lentement.

Si on saponifie l'éther diéthylique, une des deux fonctions éther est saponifiée rapidement et l'on obtient ainsi un éther monéthylrique.

Si l'on éthérifie directement l'acide camphorique en le traitant par l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, on obtient un éther isomérique du premier (Friedel).

Comme l'acide camphorique, oxydé, fournit l'acide camphorique, si nous partons de la formule du premier nous pourrions donner au second la constitution suivante :

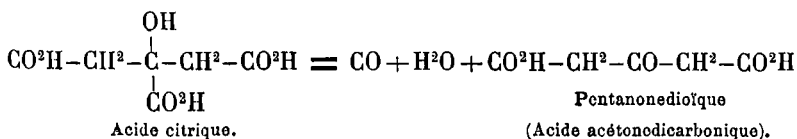


Cette formule a été proposée par M. Friedel. Elle rend bien compte de la formation de deux classes d'éthers monoalcoylés : les uns, éthers sels, facilement saponifiables et obtenus par éthérification en présence d'acide chlorhydrique ; les autres, éthers oxydes, difficilement saponifiables par les alcalis et obtenus par la saponification partielle de l'éther saturé.

Voyons si elle est conforme aux réactions de l'acide camphorique : la bibasité de l'acide n'a rien d'étonnant. La fonction alcool tertiaire comprise entre un groupement cétonique et un

groupement acide doit prendre elle-même un caractère fortement électro-négatif.

L'acide camphorique, traité par l'acide sulfurique, dégage de l'oxyde de carbone et donne un corps qui en diffère par ce groupement en moins. Or, les acides alcools primaires ou secondaires, traités par l'acide sulfurique, perdent de l'oxyde de carbone et donnent naissance à un corps à fonction aldéhydique si la fonction alcool est secondaire, et à un corps à fonction cétonique si la fonction alcool est tertiaire. Ainsi, l'acide citrique donne le pentanonedioïque :



L'acide camphorique qui est nettement bibasique à la phthaléine du phénol ne l'est plus à l'orangé III et il se comporte comme les acides : lactique, glycolique, etc. Enfin les sels alcalins des camphorates acides de bornyle sont décomposés par l'acide carbonique (Haller).

Tous ces faits sont bien d'accord avec la formule proposée.

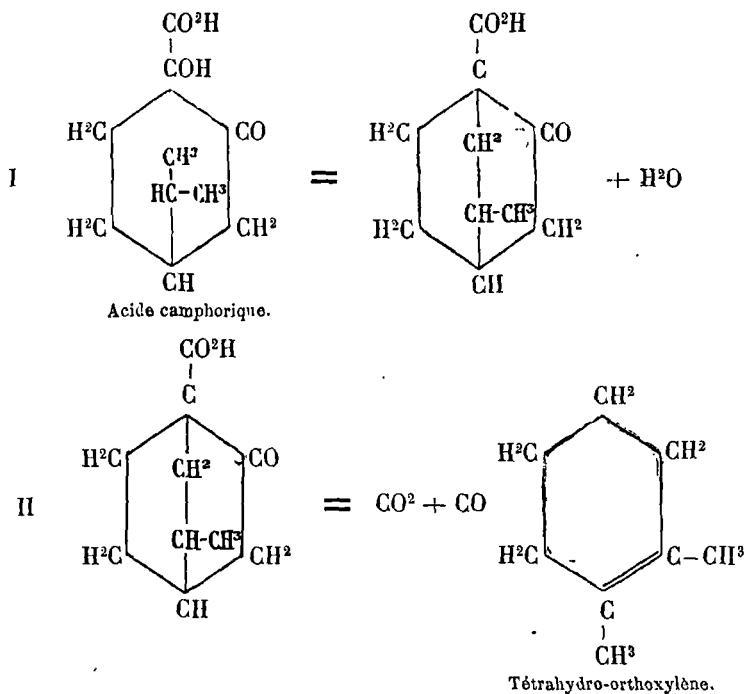
Continuons : on voit que la formule possède deux atomes de carbone asymétriques, ce qui permet de prévoir l'existence de deux acides camphoriques de même formule plane. L'un est un isomère *cis* et l'autre un isomère *trans* et chacun d'eux peut donner naissance à des isomères droit, gauche et racémique. Cette prévision théorique est aussi applicable au camphre et nous verrons qu'on a en effet trouvé deux camphols et qu'on a pu réaliser le passage de l'un à l'autre.

Les objections que l'on fait à cette formule de l'acide camphorique sont :

1° *La formation d'un anhydride, propriété qui appartient aux acides bibasiques en position 4 ou 5.* Cette objection a perdu de sa valeur depuis que, dans ces derniers temps, on a isolé l'anhydride interne de l'acide lactique (acide alcool 1.2). La formation de la diamide, du chlorure, etc., s'explique ainsi tout naturellement.

2° *La formation d'un carbure C⁸H¹⁴ quand on calcine le*

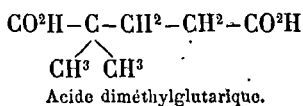
sel de cuivre de l'acide camphorique. On peut très bien s'expliquer que la chaîne se referme dans une première phase, puis que le groupement acide et le groupement cétonique s'éliminent en engendrant un tétrahydro-orthoxyène; or, ce que l'on sait seulement, c'est que ce carbure n'est pas le tétrahydrométhaxylène :



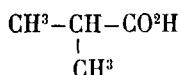
Donc, jusqu'ici, il n'y a aucune impossibilité à admettre les formules que nous avons établies.

Mais oxydons, au moyen de l'acide azotique, un des termes de cette série, l'acide campholénique inactif dont l'oxydation est très nette; nous obtenons comme produit principal de l'acide diméthylglutarique :

Il se forme en même temps un peu d'acide diméthylsuccinique dissymétrique :



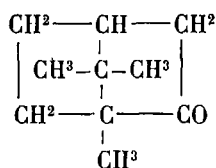
et du méthylpropanoïque :



Acide isobutyrique.

Or, ces formules nous montrent que, s'il n'y a pas eu de transposition moléculaire, notre chaîne doit renfermer deux méthyles attachés au même atome de carbone et la formule de l'acide campholéniqne que nous avons adoptée ne les présente pas.

L'acide camphorique donne, lui aussi, les mêmes acides à l'oxydation. Si donc l'on veut se baser sur les produits d'oxydation pour établir la formule du camphre, on sera obligé de modifier la formule que nous avons adoptée et l'on pourra prendre celle proposée par Bredt et qui est la suivante :



Elle rend bien compte de la formation du cymène et du carvacrol, mais la formation des dérivés du triméthylbenzène ne peut s'expliquer que par un mécanisme compliqué exigeant l'ouverture et la fermeture de la chaîne; de plus, même au point de vue de l'oxydation, elle n'est point satisfaisante. En effet, une chaîne carbonée ne peut disparaître par oxydation d'une autre chaîne carbonée sans laisser de trace qu'à la condition d'être transformée en fonction acide qui soit en position malonique par rapport à une fonction acide existant ou se formant dans la molécule, sans quoi, à la place de la chaîne disparue il y a création d'une fonction alcoolique, d'une fonction cétonique ou d'une fonction acide. Or, en appliquant ce principe on ne peut avec la formule de Bredt obtenir d'acide diméthylglutarique:

Il y a donc là une inconnue dans l'histoire du camphre et qui pourrait tout simplement se réduire à ceci : que les agents

d'oxydation occasionnent des transpositions moléculaires.

Synthèse du camphre. — On a fait des synthèses partielles du camphre. M. Berthelot le premier, en oxydant un camphène actif a obtenu le camphre.

M. Riban en répétant cette expérience et faisant l'oxydation au moyen du mélange chromique, en a obtenu une certaine quantité. Enfin MM. Armstrong et Tilden, en oxydant le camphène inactif au moyen de l'acide chromique, ont obtenu du camphre inactif.

CAMPBRE DROIT

Syn. : Camphre.

On l'extrait du *Laurus camphora* (Laurinées). L'arbre qui le fournit en renferme d'autant plus qu'il est plus âgé, on n'emploie, en général, que des arbres ayant plus de deux cents ans.

On chauffe dans un courant de vapeur d'eau le bois réduit en petits morceaux ou les menus branchages de l'arbre. Le camphre est entraîné. On le condense dans la paille. On le recueille et, après l'avoir séché, on le sublime de nouveau dans des matras. On obtient environ 3 p. 100 de produit brut qui renferme à côté du camphre des terpènes et du *camphorogénol*. Le mélange liquide de ces produits accessoires est désigné sous le nom d'*huile de camphre*.

Le camphre se produit en oxydant les camphols. Le camphol droit, l'isocamphol gauche et le camphol racémique (mélange d' α -camphol droit et de β -camphol gauche) fournissent le camphre droit par oxydation.

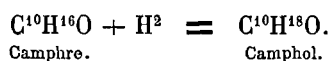
Propriétés. — Le camphre forme une masse blanche, cristalline, élastique sous le pilon. Il possède une odeur spéciale qui sert de type et que l'on désigne sous le nom d'odeur camphrée. Il fond à 177°-178° et bout vers 204°. Il est volatil à la température ordinaire et se sublime avec facilité; son pouvoir rotatoire est voisin de + 44°.

Il est à peu près insoluble dans l'eau à laquelle il communique son odeur. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure

de carbone, les corps gras, etc., et donne des combinaisons moléculaires avec un grand nombre de corps; tels sont : le chloral, les phénols, la cellulose nitrée avec laquelle il donne le *celluloïd*.

Propriétés chimiques. — Nous avons déjà vu la plupart de ses réactions à propos de sa constitution.

Le sodium, en présence de l'alcool, transforme le camphre en camphol, alcool secondaire correspondant :



Le camphre est à peu près inattaqué par l'acide chromique au bain-marie, mais à l'ébullition, il y a oxydation et formation d'acides camphoronique et hydroxycamphoronique, dont la constitution n'est pas connue. L'acide azotique donne surtout naissance à de l'acide camphorique, mais il se forme en même temps des acides camphoronique, hydroxycamphoronique et dinitrocaproïque.

Le chlore n'attaque pas le camphre sec, mais en présence de l'alcool, il se forme du camphre monochloré.

Le brome, en solution alcoolique, donne les camphres α et β -bromés.

L'iode, comme nous l'avons vu, fournit du carvacrol.

Le perchlorure de phosphore donne avec le camphre le dichlorure correspondant $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Cl}^2$ qui, traité par le sodium, fournit du camphène.

Le sodium ou le potassium réagissent à chaud sur le camphre dissous dans un liquide neutre pour donner, par action ultérieure de l'eau, à froid, du bornéol et un campholate.

Les iodures alcooliques, le chlorure de cyanogène réagissent sur le camphre sodé pour donner des homologues du camphre ou du camphre cyané.

Camphre gauche. — Le camphre gauche est extrait de la matricaire (*Matricaria parthenium*).

Il possède toutes les propriétés du camphre droit. Son pouvoir rotatoire est égal et de signe contraire. Il donne par oxydation un acide camphorique gauche.

Camphre racémique. — Le camphre racémique, que l'on obtient par le mélange à poids égaux de camphre droit et de camphre gauche, fond à 178°. On l'obtient synthétiquement, comme nous l'avons vu, par oxydation du camphène et du camphol inactifs.

DÉRIVÉS DU CAMPHRE DROIT

CAMPHOROXIME $C^{10}H^{16}=AzOH$

La camphoroxime, que l'on obtient en faisant réagir le camphre en solution alcoolique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'un excès d'oxyde de zinc, fond à 118°-119°. Elle possède une odeur de camphre. Traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse concentrée, elle se transforme par déshydratation en un *campholénitrile* inactif sur la lumière polarisée.

La déshydratation, effectuée bien à froid avec le chlorure d'acétyle, donne au contraire un *campholénitrile* actif (Béhal). Chauffés pendant environ une demi-heure avec de la soude en solution alcoolique, ces deux nitriles s'hydratent et donnent les deux amides correspondants.

L'amide actif fond à 130°3, c'est le *campholénamide actif*.

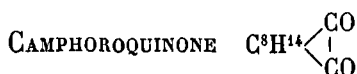
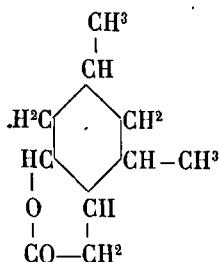
Le *campholénamide inactif* fond à 86°. — Ces amides chauffés avec de la potasse en solution alcoolique, pendant un temps suffisant, donnent naissance aux sels de potassium des acides correspondants.

L'acide campholénique $C^{10}H^{16}O^2$ obtenu au moyen de l'amide actif est liquide. Il bout à 258°-261° en se décomposant légèrement. Il est identique à l'oxycamphre de MM. Kachler et Spitzer (Goldschmidt et Zurrer).

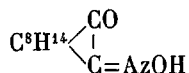
L'acide campholénique inactif est solide, il fond à 53°3 et s'altère à la distillation. Chauffé en présence d'une trace de sodium, il se dédouble intégralement en acide carbonique et en campholène (Béhal).

Les acides campholéniques fixent une molécule d'hydracide et régénèrent, par action de l'eau ou des alcalis, des oxyacides

$C^{10}H^{18}O^3$ qui se transforment vers 100° en lactones. On a, suivant l'acide d'où l'on est parti, une *campholénolactone active* ou une *campholénolactone inactive* (A. Béhal) qui fondent toutes deux à 30° , et répondraient à la formule de constitution suivante :

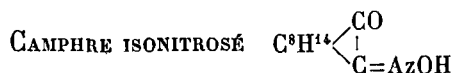


On l'obtient en chauffant avec de l'acide sulfurique étendu l'*isonitrosocamphre* :



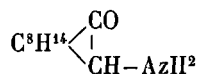
que l'on prépare en faisant réagir le nitrite d'amyle sur le camphre, en présence de l'éthylate de sodium. On peut remplacer dans cette réaction l'acide sulfurique par l'acide azoteux ou le bisulfite de sodium. On l'obtient encore dans l'oxydation de l'acide camphocarbonique au moyen de l'acide azotique.

Ce corps fond à 198° . Il est analogue aux quinones ortho. Il possède une odeur agréable, est volatil avec la vapeur d'eau et se sublime à $50^\circ-60^\circ$ en aiguilles jaune d'or.



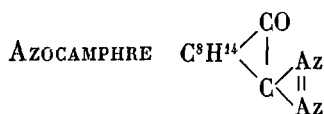
On l'obtient en faisant réagir le nitrite d'amyle sur le camphre en présence de l'éthylate de sodium. Il fond à 153° . Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en *camphorimide* $C^{10}H^{14}O^2 = AzH$. Le zinc et l'acide sulfurique

étendu le transforment par hydrogénation en *aminocamphre* (amidocamphre) :



qui bout à 244° et dont le dérivé acétylé fond à 108°.

L'hydroxylamine transforme le camphre isonitrosé en *dioxime* dont on connaît trois isomères : l' α , fusible à 181°, le β , fusible à 220°, le γ , fusible à 131°.



On l'obtient en diazotant le chlorhydrate de l'aminocamphre ; il fond à 74°.

Chauffé, il se dédouble en *azocamphénone* :



fusible à 222° et en *camphénone* $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$ qui est vraisemblablement le camphre à fonction éthylénique. Cette camphénone fond à 170°, possède une odeur de camphre et donne une oxime fusible à 132°.

ACIDE CAMPHOLIQUE $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$

On le prépare en traitant le camphre en solution xylénique par le sodium, d'abord à la pression ordinaire, puis en autoclave à 280°-290°. Le produit de la réaction est traité par l'eau, neutralisé par l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse neutre est alors traitée par un courant d'acide carbonique qui précipite l'acide campholique que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi en acide 20 à 25 p. 100 du poids du camphre employé (Guerbet).

L'acide campholique est incolore. Il fond à 106° et bout à 255°. Son pouvoir rotatoire à 15° est $\alpha_D = +49.8$. Il est à peu

près insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques.

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne naissance au chlorure de campholyle $C^{10}H^{17}ClO$ qui régénère lentement à froid, au contact de l'eau, l'acide camphorique (Kachler).

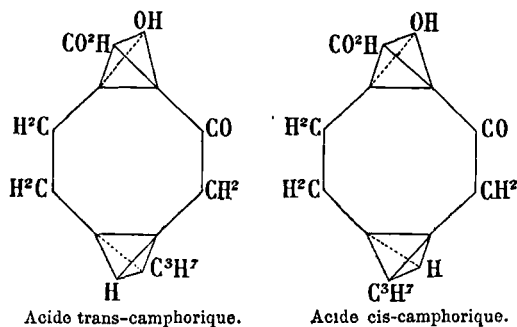
Ce chlorure, chauffé en présence d'un peu d'anhydride phosphorique, dégage de l'oxyde de carbone et donne naissance à l'isocampholène. Celui-ci, traité par l'acide iodhydrique à froid, fixe d'abord une molécule d'acide iodhydrique et se transforme lorsqu'on le chauffe avec un excès d'une solution aqueuse saturée de cet acide en *hexahydropseudocumène* (Guerbet) $C^6H^9(CH^3)^3$ 1. 2. 4.

L'*amide camphorique* fond à 79° - 80° . Le *nitrile camphorique* fond à 72° - 73° et bout à 217° - 219° (Errera).

ACIDES CAMPHORIQUES $C^{10}H^{16}O^4$

On connaît huit acides camphoriques. Quatre sont actifs sur la lumière polarisée et quatre inactifs.

Ils sont engendrés par deux acides isomères *cis* et *trans* que l'on peut représenter en adoptant la formule de M. Friedel par les schémas suivants :



Le *cis* est désigné sous le nom d'*acide camphorique* et le *trans* sous le nom d'*acide isocamphorique*.

Comme les deux isomères chimiques possèdent au moins un atome de carbone asymétrique ils peuvent exister sous les trois

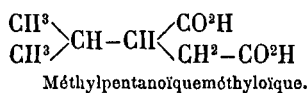
formes habituelles : droite, gauche et racémique; ce qui donne ainsi naissance à six isomères. De plus, chose assez inattendue, mais dont on a aujourd'hui plusieurs exemples, on obtient deux racémiques formés le premier par le mélange à poids égaux de l'isomère *cis* (camphorique) droit avec l'isomère *trans* (isocamphorique) gauche et le second par le mélange dans les mêmes conditions de l'isomère *cis* gauche avec l'isomère *trans* droit. On a désigné ces faux racémiques sous le nom d'acides méso-racémiques

Nous allons passer rapidement en revue ces acides.

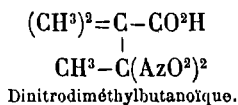
ACIDE CAMPHORIQUE DROIT $C^{10}H^{16}O^4$

Syn.: Acide camphorique ordinaire.

On l'obtient en oxydant le camphre ou l'acide camphorique au moyen de l'acide azotique. Il fond à 187°. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = + 49^{\circ}7$. Chauffé au-dessus de son point de fusion ou traité par le chlorure d'acétyle, il donne un anhydride dextrogyre, fusible à 221° et bouillant à 270°. Fondu avec un alcali, l'acide camphorique se transforme en acide camphanique et en acide isopropylsuccinique :



Oxydé au moyen de l'acide azotique, il donne l'*acide camphoronique* et l'*acide dinitrocaproïque* :



L'acide chromique l'oxyde en donnant de l'acide camphoronique et de l'acide triméthylsuccinique (triméthylbutanedioïque). Le brome et l'eau fournissent de l'acide camphanique. Le camphorate de calcium fournit à la distillation de la camphorone $C^9H^{14}O$ qui bout à 195°-200° et qui, oxydée par le permanganate de potassium fournit de l'acide méthylglutarique.

L'acide *camphorique gauche*, obtenu par oxydation du camphre de matricaire, a un pouvoir rotatoire égal et de sens contraire à celui du droit et ses propriétés chimiques sont identiques.

L'acide *camphoracémique*, que l'on désigne encore sous le nom d'acide *pararacémique* fond à 204°. On l'obtient dans l'oxydation du camphre inactif ou par le mélange équimoléculaire, en solution alcoolique, des acides droit et gauche.

ACIDE ISOCAMPHORIQUE DROIT

On l'obtient en chauffant l'acide camphorique gauche avec de l'eau ou avec une solution acétique d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un mélange que l'on peut séparer en se fondant sur la propriété que possède l'acide isocamphorique de ne pas donner d'anhydride. On chauffe le mélange à 210°; l'acide camphorique se transforme en anhydride; on traite la masse par une solution aqueuse de carbonate de sodium. L'acide isocamphorique, seul, entre en solution, on le précipite par un acide (Friedel). Cet acide fond à 171°; son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 48^\circ$.

L'acide *isocamphorique gauche*, obtenu par la même méthode en partant de l'acide camphorique droit, a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = - 48^\circ$.

L'acide *isocamphoracémique*, que l'on obtient par le mélange des acides droit et gauche en proportions moléculaires, fond à 191°.

ACIDES MÉSOCAMPHORIQUES

Les acides mésocamphoriques se préparent en mélangeant à poids égaux l'acide camphorique droit avec l'acide isocamphorique gauche et l'acide camphorique gauche avec l'acide isocamphorique droit (Friedel). On les obtient encore en chauffant les acides camphoriques avec de l'eau à des températures comprises entre 150° et 350° (Jungfleisch).

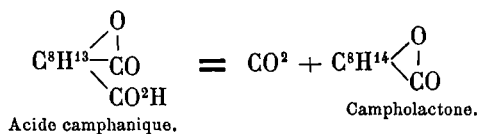
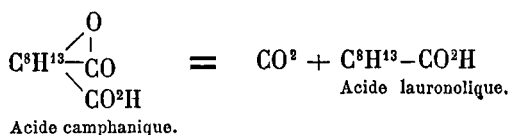
Ces corps ne sont pas bien stables et se dédoublent par des cristallisations répétées en leurs acides générateurs (Friedel).



L'acide camphanique est un acide à fonction lactonique que l'on obtient par l'action de l'eau sur l'anhydride bromocamphorique (Wreden). Il se forme encore quand on fait réagir le brome humide sur l'acide camphorique. On le prépare en chauffant, en tube scellé, l'acide camphorique avec le brome.

Il fond à 206°. Oxydé par l'acide azotique, il donne de l'acide camphoronique.

Soumis par petites portions à la distillation sèche, il fournit l'*acide lauronolique* et la *campholactone* :



La *campholactone* fond à 50°; elle est soluble dans tous les dissolvants et possède une odeur rappelant celle du camphre.

L'*acide lauronolique* est huileux. Il se transforme en campholactone quand on l'abandonne, à froid, avec une solution chlorhydrique ou lorsqu'on le chauffe avec cette dernière.

ACIDE CAMPHORONIQUE $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^6$

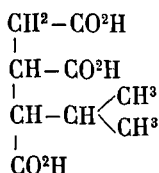
Il se forme, comme nous l'avons dit, dans l'oxydation du camphre, de l'acide camphorique et de l'acide camphorique.

On le considère comme un acide triméthyltricarballylique. Il fond à 135°-138° en donnant un anhydride $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^5$ fusible à 135°-136°.

Il se comporte comme un acide tribasique. Chauffé avec le brome, il donne des dérivés bromés qui, soumis à l'ébullition

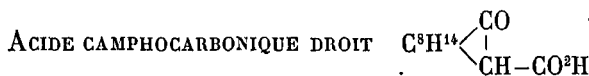
avec de l'eau ou simplement lavés à l'eau bouillante, fournissent deux acides oxycamphoriques. L'un, désigné par la lettre α , fond à 216°5; l'autre, β , fond à 250°9.

M. Bredt attribue à l'acide camphorinique la formule suivante :



Méthylidiméthylolquehexanoïque.

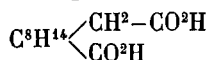
ce qui en fait un *acide isopropyltricarballylique*.



On l'obtient en faisant réagir l'anhydride carbonique sur le camphre sodé (Baubigny). On prépare son éther éthylique en hydratant en solution alcoolique le camphre cyané par l'acide chlorhydrique (Haller).

Cet acide fond à 128° en perdant de l'acide carbonique.

Le *camphre cyané*, obtenu par action du chlorure de cyanogène sur le camphre sodé, fond à 127°, chauffé avec une solution aqueuse alcaline, il donne naissance à un acide bibasique, l'*acide homocamphorique* :



produit probablement par le dédoublement acide de l'acide β cétonique correspondant à l'acide camphocarbonique. Il fond à 234°. Le sel de plomb de cet acide, chauffé avec précaution, perd de l'acide carbonique et régénère le camphre (Haller).

FÉNOLONE $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$

Syn. : Fenchone.

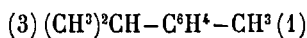
La fénelone existe dans la nature sous deux modifications optiques : droite et gauche. Elle a été découverte par M. Lan-

dolph dans l'essence d'anis et désignée par lui sous le nom de *camphre anisique*. La fénelone droite existe dans l'essence de fenouil, et la fénelone gauche dans l'essence de thuya (*Thuya occidentalis*, Cupressinées) (Wallach et Hartmann).

La fénelone droite bout à 192°-194° et fond à + 5°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 71, 70$. La *fénelone gauche* n'a pas encore été isolée à l'état de pureté parfaite.

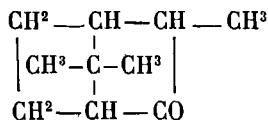
Oxydée au moyen de permanganate de potassium, la fénelone donne de l'acide diméthylmalonique. Hydrogénée, elle fournit les fénelols correspondants en même temps que le tétrahydrofénelène.

Par déshydratation au moyen de l'anhydride phosphorique, elle fournit du métacymène :

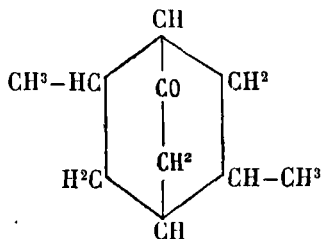


Elle donne une *oxime* fusible à 161° qui, comme la camphoroxime, se transforme en un nitrile vrai sous l'influence des déshydratants. Ce nitrile se transforme par hydratation en *acide fénelénique* bouillant à 260°.

On attribue à la fénelone la constitution suivante :



En prenant pour base la formation du métacymène, on pourrait la formuler de la façon suivante :



formule analogue à celle que nous avons adoptée pour le camphre.

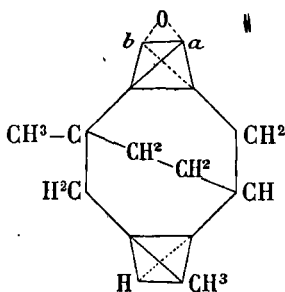
CAMPHOLS

Les camphols sont les alcools secondaires correspondant aux camphres.

Leur nombre est plus considérable que celui des camphres correspondants. Un camphre peut, en effet, donner naissance par hydrogénation à deux camphols isomères stéréochimiques. Chacun d'eux peut à son tour exister sous les formes énantiomorphiques et racémiques. De plus, chaque camphol actif peut s'unir avec son isomère stéréochimique de pouvoir rotatoire inverse pour donner de faux racémiques¹ que l'on peut désigner sous le nom de méso-racémiques. De sorte qu'un camphre donné fournit deux camphols isomères stéréochimiques qui peuvent donner naissance à huit camphols différents, quatre actifs sur la lumière polarisée et quatre inactifs par compensation.

La formule du camphre que nous avons adoptée rend parfaitement compte de ces faits et prévoit le nombre d'isomères qui est actuellement connu.

Représentons la formule du camphre par le schéma suivant :



dans lequel nous avons représenté le carbone cétonique et le groupement $\text{CH}-\text{CH}^3$ par leur formule tétraédrique. Nous voyons que l'hydrogène se portant sur la fonction cétonique n'a pas de raison de le fixer plutôt en a qu'en b et doit normalement, d'après ce que nous avons exposé à propos du pouvoir rotatoire,

1. Nous avons déjà parlé de ces racémiques à propos de l'acide camphorique (voy. ce mot).

se fixer autant de fois en *a* qu'en *b*; on doit donc obtenir par hydrogénation d'un tel corps un mélange de deux isomères, un *cis* et un *trans*. Comme, dans cette opération, nous ne touchons pas aux atomes de carbone asymétriques que contient la molécule, nous pouvons obtenir, en partant d'un corps doué de pouvoir rotatoire, des isomères actifs ou susceptibles de l'être, et il s'est trouvé que, partant d'un corps agissant sur la lumière polarisée, il se formait deux camphols ayant des pouvoirs rotatoires de sens inverses, mais non égaux. Ce ne sont pas là deux inverses optiques, mais bien deux isomères réels possédant des propriétés différentes dont l'isomérisation est comparable à celle des acides maléique et fumarique, ou mieux à celle des acides hexahydrophthaliques. Il n'y a nécessairement qu'un camphre correspondant à ces deux camphols isomères, et l'oxydation le fournit avec son pouvoir rotatoire initial.

Des deux camphols engendrés par hydrogénation, l'un est très stable vis-à-vis des agents hydrogénants et son pouvoir rotatoire ne subit que de très faibles modifications dans les diverses conditions de son obtention; on le désigne sous le nom de *camphol stable*, de *camphol α* ou plus simplement de *camphol*; le second, au contraire, subit, de la part de la chaleur, des modifications profondes au point de vue de son pouvoir rotatoire. L'isomérisation porte sur la fonction alcoolique car, quel que soit le pouvoir rotatoire initial du camphol, il donne par oxydation un camphre de pouvoir rotatoire + ou — 42°, montrant ainsi que le reste de la molécule n'a pas été touché. On désigne ces seconds camphols sous le nom de *camphols instables*, de *camphols β* ou d'*isocamphols*.

CAMPHOLS

Syn. : Bornéols.

État naturel. — Les camphols existent dans un grand nombre d'essences. Le camphol droit forme le *camphre de Bornéo* fourni par le *Dryobalanops camphora*. Le camphol gauche a été isolé de la garance et de la valériane où il existe à l'état d'éthers formique, acétique ou valérique; on le trouve encore dans le bornéol désigné sous le nom de *Ngai* par les Chinois, et

qui est fourni par le *Blumea balsamifera* et dans le romarin où il accompagne le camphre. Enfin on a trouvé des camphols peu actifs ou inactifs (mélanges de droit et de gauche) dans le succin et dans la serpentaire (*Aristolochia serpentaria*).

Synthèses. — On obtient, comme nous l'avons vu, un mélange de camphol et d'isocamphol chaque fois qu'on hydrogène un camphre. Cette hydrogénation a été effectuée tout d'abord par M. Berthelot, en chauffant à 180° le camphre avec une solution alcoolique de potasse. On la réalise, le mieux, au moyen du sodium en présence de l'alcool (Wallach).

Le monochlorhydrate de camphène, chauffé avec de l'eau ou transformé en éther acétique au moyen de l'acétate d'argent, et saponifié, donne du bornéol (Kachler et Spitzer).

Hydraté au moyen de l'acide sulfurique, le camphène fournit du camphol.

On obtient des camphols droit, gauche et inactif, en combinant l'essence de térébenthine française avec l'acide acétique cristallisable et en saponifiant les éthers acétiques obtenus (Bouchardat et Lafont). Comme l'essence de térébenthine française est formée essentiellement par le pinène, il faut que celui-ci se transforme au préalable en camphène pour que la réaction ait lieu. L'acide formique se combine aux camphènes actif et inactif pour donner des éthers formiques qui, par saponification, engendrent les camphols actifs ou inactifs (Lafont).

Tous ces procédés de synthèse conduisent à des bornéols qui, par oxydation, donnent un seul et même camphre soit droit, soit gauche, soit inactif.

Purification. — Les camphols que l'on isole des plantes sont souvent mélangés de camphre ou de carbures. On les purifie soit par cristallisation dans l'éther de pétrole, soit par la méthode suivante due à M. Haller : on chauffe en tube scellé, à 140°, pendant quarante-huit heures, le camphol impur avec de l'acide succinique pulvérisé et en excès. Cet acide éthérifie les camphols en donnant un éther acide. On laisse refroidir; on épuise au moyen de l'éther qui dissout les impuretés et le succinate acide de camphyle. On lave la solution éthérée avec une solution alcaline qui dissout le succinate acide de camphyle.

On saponifie la solution aqueuse par un alcali et l'on obtient ainsi le camphol que l'on peut purifier par une dernière cristallisation dans l'éther de pétrole.

Propriétés physiques. — Les camphols sont des corps blancs, à odeur de camphre et de moisi. Ils ont une saveur chaude et brûlante. Ils sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, en un mot, dans la plupart des dissolvants usuels. Ils cristallisent en tables hexagonales. Leur densité est voisine de 1,02. Ils sont volatils à la température ordinaire et se subliment facilement au-dessus de 100°.

Les camphols bouillent à la température de 212° et fondent à 208°. Leur pouvoir rotatoire est + 37°, — 37° ou nul.

Propriétés chimiques. — Les camphols s'oxydent régulièrement pour donner les camphres correspondants. Les camphres ainsi obtenus ont le pouvoir rotatoire de même sens que le camphol.

Les camphols s'éthérifient avec facilité.

Le perchlorure de phosphore donne naissance aux chlorures de bornyle, identiques à ceux que l'on obtient en combinant les camphènes avec l'acide chlorhydrique. Les camphols donnent facilement avec le sodium des camphols sodés.

ISOCAMPHOLS

Syn. : Camphols instables, β camphols.

On ne connaît à l'état de pureté que l'isocamphol gauche.

Ces composés paraissent plus solubles dans les différents dissolvants que les camphols. En tube fermé, l'isocamphol gauche fond à 212°. Les isocamphols se transforment facilement en camphols sous l'influence de la chaleur, des anhydrides d'acides ou des acides faibles; oxydés ils fournissent des camphres dont le pouvoir rotatoire est de sens inverse de celui du camphol employé.

CAMPHOL DROIT

Syn. : Bornéol, alcool campholique.

Le bornéol est constitué par du camphol droit à l'état de pureté.

Le *camphol racémique*, obtenu par le mélange en proportion moléculaire des camphols droit et gauche, fond à 210°5. On l'obtient encore en combinant l'acide acétique au camphène et en saponifiant l'éther obtenu (Bouchardat et Lafont).

CAMPHOLS MÉSORACÉMIQUES

On les obtient en mélangeant en proportions moléculaires les camphols et les isocamphols possédant des pouvoirs rotatoires de signe contraire, ou encore dans la préparation synthétique des camphols au moyen des camphres. Ils fondent à 210°6 et fournissent par oxydation des camphres actifs, les isocamphols, comme nous l'avons dit, donnant par oxydation des camphres possédant un pouvoir rotatoire de signe contraire.

ISOCAMPHÉNOLS

MM. Bouchardat et Lafont ont donné le nom d'*isocamphénols* à deux bornéols obtenus en traitant l'essence de térébenthine française par l'acide acétique cristallisable. Il se forme ainsi deux éthers acétiques différents qui, par saponification, fournissent deux alcools.

L'un des isocamphénols fond à 47° et distille à 198°-199° et son pouvoir rotatoire est inverse de celui de l'essence. Oxydé, il fournit un camphre bouillant à 190°-194° et se solidifiant à 40°.

Le second est dextrogyre, fond à 196° et donne par oxydation un camphre lévogyre.

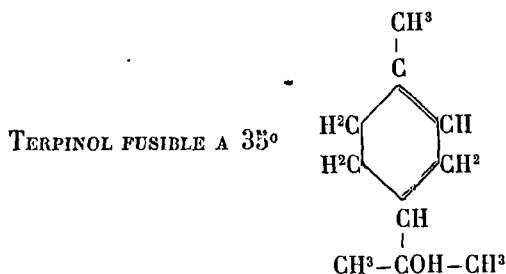
Nous allons ranger à côté des camphols des corps qui répondent à la même formule $C^{10}H^{18}O$, mais qui s'en distinguent nettement parce qu'ils possèdent une fonction éthylénique.

TERPINOLS*Syn.* : Terpinéols.

On désigne sous le nom de terpinols des alcools qui possèdent une fonction éthylénique et qui répondent à la formule $C^{10}H^{16}O$.

Le terpinol a d'abord été obtenu à côté de la terpène, à l'état impur, par Sainte-Claire Deville. Flavitsky en a donné un procédé de préparation par hydratation directe de l'essence de térébenthine au moyen de l'acide sulfurique dissous dans l'alcool. Tilden, le premier, l'obtint en déshydratant partiellement la terpène. Wallach préconisa la déshydratation de ce corps au moyen de l'acide phosphorique étendu. MM. Bouchardat et Voiry, qui pratiquent cette déshydratation au moyen de l'acide sulfurique à 1 p. 1000, ont constaté que le terpinol ainsi formé était un mélange dont les cinq sixièmes étaient constitués par du terpinol fusible à 35°.

Semmler a obtenu un terpinol actif sur la lumière polarisée en remplaçant, par les méthodes ordinaires, dans le monochlorhydrate de limonène l'atome de chlore par un oxhydryle; en admettant la formule du limonène, on arrive à attribuer à ce terpinol la formule que nous avons adoptée pour le terpinol fusible à 35°; conclusion qui n'a rien que de naturel, le terpinol ayant un atome de carbone asymétrique.

*Syn.* : Terpinéol.

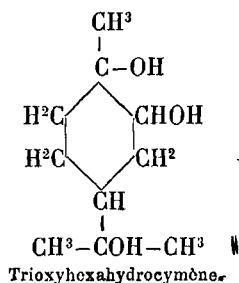
Le terpinol existe à l'état d'éther acétique dans l'essence de cajepout. Le terpinol préparé par déshydratation de la terpène

fond à 35° et bout à 218°. Il possède une odeur agréable de muguet et est inactif, mais on connaît un terpinol actif obtenu au moyen du chlorhydrate de limonène dextrogyre et qui bout à 215°.

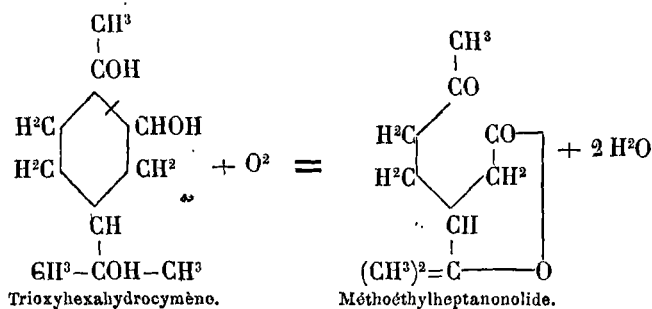
Le terpinol se combine à deux atomes de brome et donne un nitrosochlorure qui, par enlèvement d'acide chlorhydrique, donne une *oxy-oxime* fusible à 134°.

Cette oxy-oxime, chauffée avec les acides étendus, se transforme en carvacrol et en carvone, ce qui montre que le terpinol possède la même chaîne carbonée que ces derniers.

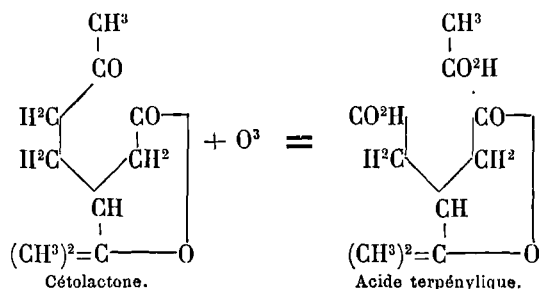
Le permanganate de potassium en solution à 1 0/0, transforme la fonction éthylénique en fonction glycol et donne un *trioxyhexahydrocymène* fusible à 63° :



qui fond à 121°. L'acide chromique oxyde cette glycérine et donne une cétolactone la *méthoéthylheptanonolide* :



Enfin cette cétolactone se scinde en acide acétique et en acide terpénylique :



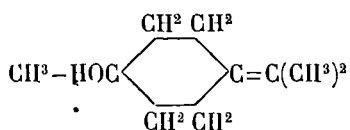
Ces diverses réactions établissent la constitution du terpinol.

Chauffé avec le bisulfate de potassium, le terpinol se transforme par déshydratation en dipentène, et chauffé avec l'acide oxalique il fournit le *terpinolène*.

Dissous dans le benzène et mis en contact avec de l'acide sulfurique, il se transforme quantitativement en terpine.

Il fournit des éthers et un phényluréthane.

TERPINOL FONDANT A 69°-70°. *linoléol*



On l'obtient au moyen du tribromoterpane, préparé en faisant réagir le brome sur le dibromhydrate de dipentène. On réduit ce dérivé tribromé par la poudre de zinc et l'acide acétique et l'on obtient ainsi l'acétate de terpinol cherché que l'on saponifie par la potasse alcoolique (Von Baeyer).

Il possède, comme le terpinol fusible à 35°, l'odeur de muguet. Il fond à 69°-70°, est facilement volatil et distille sans décomposition. Il donne un dibromure fusible à 114°-115° et un nitroschlorure d'une belle couleur bleue. Oxydé en solution éthérée, par le permanganate de potassium, il fournit deux trioxyhexahydrocymènes, l'un fusible à 95°-96°, isomérique de celui fourni par le terpinol fusible à 35°, et l'autre fusible à 122°, identique à celui fourni par le terpinol fusible à 35°. Il se pour-

rait d'après cela que les deux terpinols répondissent à la même formule de constitution et fussent isomères stéréochimiques (Tiemann et Schmidt). Ils seraient alors représentés par la formule du terpinol fusible à 35° qui est la seule des deux formules permettant de concevoir l'existence de deux stéréoisomères.

PINOL $C^{10}H^{16}O$

Syn. : Sobrérone.

Le pinol peut être considéré comme un oxyde analogue au cinéol, mais possédant en plus une fonction éthylénique. On l'obtient en même temps que le cymène en soumettant à l'entraînement par la vapeur d'eau les produits formés dans la préparation du nitrosochlorure de pinène. Il se forme encore lorsqu'on en traite les trois hydrates de pinol par l'acide sulfurique étendu. Il bout à 183°. Sa densité à 20° est de 0,953. Il possède une odeur analogue à celles du cinéol et du camphre. Il ne se combine ni à l'hydroxylamine, ni à la phénylhydrazine, et donne de l'acide térébique par oxydation au moyen de l'acide azotique ou du permanganate de potassium. Le pinol se combine au brome et donne un dibromure fusible à 94° qui, traité par le sodium ou la potasse alcoolique, régénère le pinol, mais qui, traité par l'oxyde d'argent ou de plomb, donne le glycol correspondant, le *pinolglycol* $C^{10}H^{16}O(OH)^2$ fusible à 97°. Il fournit un *nitrosochlorure* fusible à 103°.

HYDRATES DE PINOL $C^{10}H^{16}(OH)^2$

Syn. : Sobrérrol.

Ces hydrates ne correspondent qu'à une même espèce chimique et on les connaît sous les formes droite, gauche et inactive. Les hydrates de pinol droit et gauche sont obtenus en oxydant les essences de térébenthine correspondantes par l'oxygène en présence de l'eau et de la lumière solaire.

Ils fondent à 150°.

Le racémique fond à 131°, on l'obtient par le mélange des isomères droit et gauche à poids égaux.

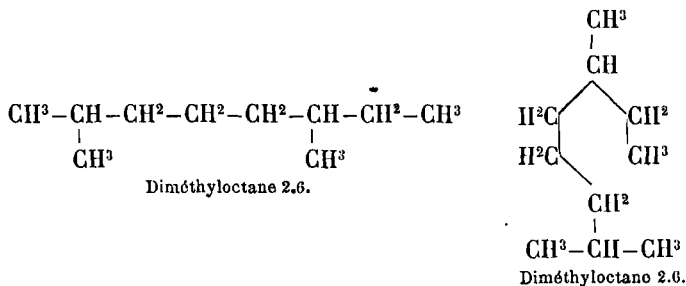
Oxydés par le permanganate de potassium, ils fournissent de l'acide terpénylique.

ALCOOLS TERPÉNIQUES

On appelle de ce nom des alcools non saturés, à chaîne ouverte contenant dix atomes de carbone. Ces alcools présentent avec les terpènes quadrivalents et les corps de la même série des rapports fort importants. Certains d'entre eux, sous des influences déshydratantes très faibles, donnent naissance à un mélange de terpènes quadrivalents, mélange qui peut être doué du pouvoir rotatoire; les mêmes alcools, traités par l'acide sulfurique étendu, se transforment en hydrate de terpène.

Il est probable que ce sont ces alcools terpéniques qui engendrent les terpènes quadrivalents dans les cellules des végétaux. En effet, on les trouve presque toujours associés à ceux-ci dans les essences. On conçoit alors quel intérêt s'attache à la connaissance de ces alcools et à leur synthèse d'où découle celle de ces terpènes.

Les alcools terpéniques sont de deux sortes; les uns ont pour formule $C^{10}H^{20}O$, les autres $C^{10}H^{18}O$; les uns et les autres possèdent le même squelette atomique qui est celui du *diméthylthyoctane 2.6* :



Disons de suite que, malgré la très légère différence qui existe entre ces deux séries d'alcools, il a été impossible de passer de l'une à l'autre.

RHODINOL $C^{10}H^{20}O$

Syn. : Octène-2-diméthyl-2. 6-ol-8.

Le rhodinol a été extrait par MM. Barbier et Bouveault de l'essence de roses française et de l'essence de pèlargonium de la Réunion qui le contiennent l'une et l'autre, en petite quantité, mélangé à une forte proportion de lémonol ou géraniol (voy. plus loin).

Ces essences sont traitées par la potasse alcoolique pour saponifier les éthers qui y sont contenus, puis rectifiées avec soin dans le vide. La portion qui passe entre 110° - 115° sous 10 millimètres contient tout le rhodinol; on la chauffe pendant vingt-quatre heures avec un excès de chlorure de benzoyle qui détruit le lémonol et transforme le rhodinol en benzoate d'où l'alcool lui-même est ensuite régénéré.

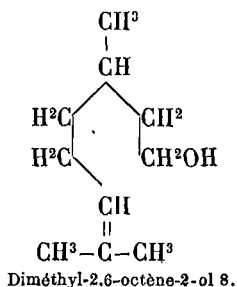
Le rhodinol est un liquide incolore, huileux, possédant une forte et très agréable odeur de roses, bouillant à 110° - 111° sous 10 millimètres.

Sa densité à 0° est de 0,8731.

Le rhodinol est un alcool primaire facilement étherifiable; il est extrêmement stable vis-à-vis des déshydratants.

Son *ether acétique* est un liquide incolore, à odeur très agréable d'angélique, bouillant à 115° - 116° sous 10 millimètres.

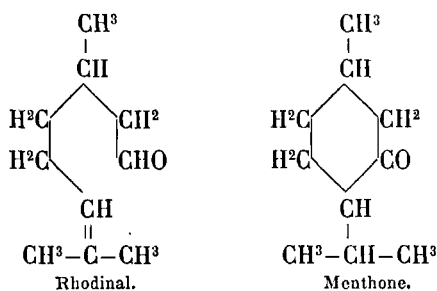
La constitution du rhodinol est représentée par le schéma :



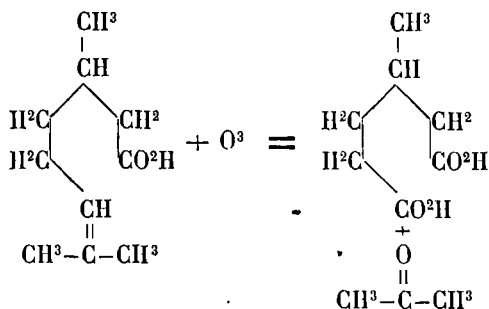
Cet alcool $C^{10}H^{20}O$ est bien en effet primaire, car, soumis à l'oxydation, il fournit un *aldéhyde* $C^{10}H^{18}O$, le *rhodinal*, dont la semicarbazone fond à 115° , et un acide $C^{10}H^{18}O^2$, l'*acide rho-*

dinique, liquide incolore, d'odeur aigre, bouillant à 143° sous 40 millimètres, donnant un paratoluide cristallisé. Le rhodinal jouit de la curieuse propriété de se transformer assez aisément et intégralement en menthone.

Quand on prépare l'oxime du rhodinal et qu'on traite cette oxime par l'anhydride acétique, on obtient, au lieu du nitrile rhodinique, l'acétate de l'oxime de la menthone, d'où il est facile de régénérer cette dernière :



Quant à l'acide rhodinique, une oxydation plus profonde le transforme en un mélange d'acétone ordinaire et d'acide β -méthyladipique, ce qui établit la place de la liaison éthylénique, la rupture de sa chaîne carbonée se faisant à cet endroit :



Le rhodinol contenu dans les essences de roses et de pèlar-gonium possède un faible pouvoir rotatoire à gauche ; son pouvoir rotatoire est en réalité plus élevé, mais il est diminué par la présence d'une certaine quantité de rhodinol droit. La présence de ce dernier a été révélée par ce fait que l'acide β -méthyladipique provenant de l'oxydation du rhodinol est un mélange

d'acide gauche fondant à 82°5 et d'acide racémique moins soluble fondant à 93°-94°.

CITRONELLOL C¹⁰H²⁰O

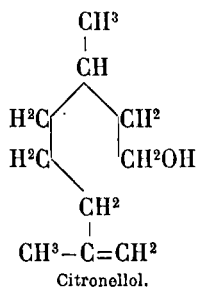
Le citronellol est obtenu en réduisant par le sodium et l'alcool l'aldéhyde correspondant, le citronellal C¹⁰H¹⁸O (Tiemann).

Le citronellol possède des propriétés physiques très voisines de celles du rhodinol, il est dextrogyre. C'est également un alcool primaire très stable.

L'oxydation de son aldéhyde donne un acide C¹⁰H¹⁸O², l'*acide citronellique* qu'une oxydation plus profonde transforme à son tour en acétone et acide β-méthyladipique droit.

Cette identité de réactions avec le rhodinol a fait croire que le citronellol n'était autre que le rhodinol droit. Cette explication doit être abandonnée, car le citronellol possède des réactions très différentes de celles du rhodinol et ne peut par conséquent être le rhodinol droit.

Ne pouvant pas donner au citronellol la formule de constitution du rhodinol, il convient de lui assigner comme constitution :



qui s'accorde également bien avec les réactions que nous venons de mentionner. Nous décrivons à côté de ce corps l'aldéhyde correspondant.

CITRONELLAL C¹⁰H¹⁸O

Syn. : Octène-1-diméthyl-2-6-al 8.

M. Semmler a découvert cet aldéhyde dans l'essence de citronelle (*Andropogon nardus*). Il forme la presque totalité de l'essence d'*eucalyptus maculata*, variété *citriodora*. On

l'obtient pur en le faisant passer à l'état de combinaison bisulfite.

Le citronellal est un liquide incolore, d'une odeur citronnée assez agréable; il bout à 90° sous 10 millimètres.

Sa combinaison bisulfite, peu soluble dans l'eau, est aisément décomposée par le carbonate de sodium; sa semicarbazone est cristallisée; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther et fond à 82°.

Le citronellal fournit une oxime de consistance glycérineuse, bouillant à 135° sous 10 millimètres, que l'anhydride acétique n'isomériser nullement comme celle du rhodinal, mais transforme en nitrile citronnelique, bouillant à 93° sous 20 millimètres.

Ce nitrile est aisément transformé par la saponification en *acide citronnelique*, dont les propriétés physiques sont très voisines de celles de l'acide rhodinique.

ALCOOLS TERPÉNIQUES C¹⁰H¹⁸O

Le plus important et le mieux connu de ces alcools est le lémonol ou géraniol (2.6-diméthyl-2.6-octanediène-ol 8).

LÉMONOL C¹⁰H¹⁸O

Syn. : Géraniol, lavandol, nérolol, aurantiol.

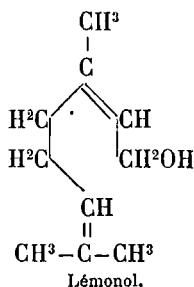
Cet alcool qui a été longtemps confondu avec le rhodinol, se trouve avec lui dans les essences de roses et de pélargonium. Il est très abondant dans l'essence de citronnelle (*Andropogon nardus*) et surtout dans l'essence d'*andropogon schœnanthus* (essence de palmarosa, essence de géranium des Indes).

Le lémonol est un liquide incolore, d'odeur assez forte mais peu caractérisée; il bout à 115° sous 20 millimètres. Sa densité à 20° est de 0,889½. Il est optiquement inactif et fournit avec le chlorure de calcium anhydre une combinaison microcristalline insoluble dans l'éther, déliquescence à l'air et immédiatement décomposée par l'eau. Cette combinaison a été parfois employée pour sa purification.

Le lémonol peut également être obtenu par isomérisation

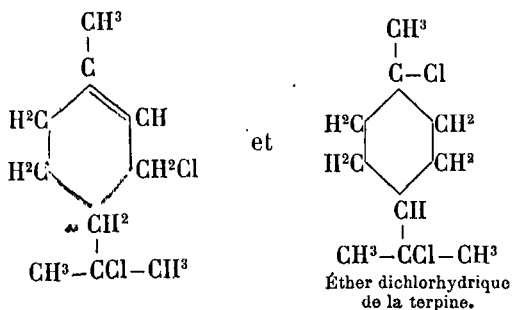
d'un certain nombre d'alcools dont nous parlerons plus loin.

Sa constitution, établie par l'étude de ses produits d'oxydation et la synthèse de ces derniers, est représentée par le schéma :



L'anhydride acétique transforme aisément le lémonol en un *acétate*, liquide incolore d'une odeur très agréable, bouillant à 119°-120° sous 10 millimètres. On obtient aussi très aisément les éthers des autres acides gras. Le benzoate peut aussi se préparer en chauffant le lémonol avec l'anhydride ou l'acide benzoïque, mais le chlorure de benzoyle provoque une réaction toute particulière. Il agit comme déshydratant et le lémonol est transformé en éther oxyde ($\text{C}^{10} \text{H}^{17}$)₂O, liquide incolore et visqueux, bouillant à 190° sous 10 millimètres.

L'acide chlorhydrique sec provoque l'éthérification du lémonol, mais l'éther monochlorhydrique fixe immédiatement une seconde molécule d'acide chlorhydrique, donne un composé dichlorhydrique, puis s'isomérisé partiellement. On obtient finalement un produit de composition $\text{C}^{10} \text{H}^{18} \text{Cl}^2$ bouillant à 120°-125° sous 10 millimètres, qui est un mélange inséparable de deux corps :



Ce mélange, traité par l'acétate de potassium en solution acétique, se transforme en un nouveau mélange, facile à séparer, d'*acétate de lémonyne* provenant du premier corps et de *terpènes quadrivalents* provenant du second.

On obtient aussi facilement la transformation du lémonol en hydrate de terpine en l'abandonnant à froid au contact de l'acide sulfurique au dixième; inversement, en le chauffant avec du bisulfate de potassium on le déshydrate en le transformant en un mélange de terpènes quadrivalents :



L'oxydation du lémonol par le mélange chromique fournit un aldéhyde, le lémonal et d'autres corps que nous étudierons à la suite des alcools isomères du lémonol qui fournissent les mêmes produits d'oxydation.

LICARÉOL $C^{10}H^{18}O$

Syn. : Linalol.

Cet alcool a été rencontré par Morin dans l'essence de bois de rose femelle (essence de *licari kanali*) dont il forme la presque totalité; il est aussi très abondant dans l'essence de bois de linalol. Il existe soit libre, soit à l'état d'éthers dans un grand nombre d'essences parfumées (essence de bergamote, essence de petit grain); on le rencontre aussi dans beaucoup de fleurs (néroli). Le licaréol constitue un liquide incolore, d'une odeur assez agréable, rappelant de loin celle de la rose; il bout sans décomposition à 198° sous la pression ordinaire ou à 87° sous 10 millimètres. Il possède un assez fort pouvoir rotatoire à gauche $\alpha_D = -19^\circ$.

CORIANDROL $C^{10}H^{18}O$

Cet alcool est l'inverse optique du licaréol dont il possède toutes les propriétés physiques et chimiques. On le trouve dans l'essence de coriandre (*Coriandrum sativum*).

Quand on abandonne à froid le licaréol ou le coriandrol au contact de l'acide acétique cristallisable aiguisé de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on obtient les éthers acétiques correspondants.

L'acétate de *licaryle* bout à 100° sous 10 millimètres; il possède une exquise odeur de bergamote; c'est à lui, en effet, que l'essence de bergamote doit son odeur.

LICARHODOL C¹⁰H¹⁶O

Si l'on chauffe à l'ébullition le licaréol ou le coriandrol avec un excès d'acide acétique anhydre, on obtient non pas l'acétate correspondant, mais l'acétate d'un alcool isomère, le licarhodol, qu'on peut aisément obtenir par saponification. Le licaréol, qui est gauche, fournit un licarhodol droit; au contraire, le coriandrol, qui est droit, fournit un licarhodol qui est gauche (Barbier).

Les deux licarhodols constituent des liquides incolores possédant des pouvoirs rotatoires plus faibles que ceux de leurs isomères. Ils bouillent à 115° sous 10 millimètres.

Les acides correspondants bouillent à 120° sous la même pression.

L'acide acétique, à sa température d'ébullition, transforme donc isomériquement l'acétate de licaréol en acétate de licarhodol; en même temps, une certaine quantité de cet éther est décomposée en donnant naissance à un terpène quadrivalent actif, le *licarène* :



L'acétate de licarhodyle subit aussi la même décomposition à une température plus élevée et fournit également un terpène actif.

Si l'on traite le licaréol ou le licarhodol par l'acide chlorhydrique sec, on obtient, dans les deux cas, un produit identique à celui fourni dans les mêmes conditions par le lémonol.

Ce produit, traité par l'acétate de sodium en solution acétique fournit un terpène inactif et de l'acétate de *lémonyne*. On

a donc réalisé par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique la transformation du licaréol et du licarhodol en lémonol.

Cette transformation a lieu chaque fois que l'on oxyde l'un de ces deux alcools en liqueur acide; leurs produits d'oxydation ne sont autres que ceux du lémonol en lequel ils ont été au préalable transformés.

LÉMONAL

Syn. : Citral.

Cet aldéhyde existe à l'état naturel dans l'essence de *lemon grass* dont il forme la majeure partie; il se trouve également en petite quantité dans l'essence de citron. On l'obtient encore dans l'oxydation au moyen du mélange chromique du lémonol, du licaréol ou du licarhodol.

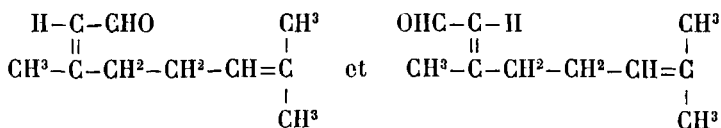
Le lémonal est un liquide bouillant à 107° sous 10 millimètres; il possède une odeur de citron assez agréable.

Quelle que soit son origine, le lémonal est toujours un mélange de trois isomères; on s'en rend compte en préparant sa combinaison avec la semi-carbazide :



Ce produit est en effet formé de trois semi-carbazones cristallisées, isomères qui ont pu être séparées par cristallisation fractionnée. L'une fond à 171°, la seconde à 135°, la troisième à 162°.

L'aldéhyde dont la semi-carbazone fond à 171° se transforme sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et chaud dans celui dont la semi-carbazone fond à 135°; ces deux aldéhydes dont les points d'ébullition sont très voisins présentent donc entre eux l'isomérisie des acides maléique et fumarique, comme cela se voit d'après les formules suivantes :



Quant au troisième aldéhyde dont la semi-carbazone fond à 162°, il est très peu abondant dans le mélange, aussi sa constitution n'a-t-elle pas été élucidée.

Les deux aldéhydes stéréo-isomères jouissent l'un et l'autre de la propriété de perdre H²O sous l'influence des déshydratants en se transformant en cymène :



Le bisulfate de potassium, l'acide sulfurique étendu et bouillant, l'acide chlorhydrique concentré, l'acide acétique cristallisable bouillant réalisent aisément cette transformation.

ACIDE LÉMONIQUE

Syn. : Acide géranique.

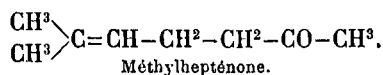
L'oxydation ménagée du lémonol ou du lémonal fournit, mais en très petite quantité, l'acide correspondant. On l'obtient plus aisément au moyen de l'oxime du lémonal. Cette oxime, qui forme un liquide incolore, épais, bouillant à 145° sous 10 millimètres, est décomposée aisément par l'anhydride acétique en donnant le *nitrile lémonique*, liquide incolore, d'une odeur forte, bouillant à 111° sous 10 millimètres.

Ce nitrile, saponifié par la potasse alcoolique, donne naissance à l'*acide géranique* ainsi qu'à une cétone C⁸H¹⁴O et à l'alcool secondaire correspondant; nous reviendrons sur cette cétone, qui est une *méthylhepténone*.

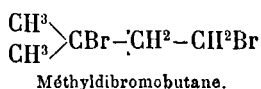
L'acide lémonique (géranique) est un liquide incolore et huileux d'une odeur désagréable; il bout à 148° sous 10 millimètres.

La constitution de cet acide a été établie par l'étude de ses produits d'oxydation qui sont les mêmes que ceux fournis par l'oxydation profonde du lémonol ou du lémonal et par sa synthèse; l'oxydation de cet acide fournit cette même méthylhepténone dont nous avons parlé, de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acide formique provenant de l'oxydation de cette dernière.

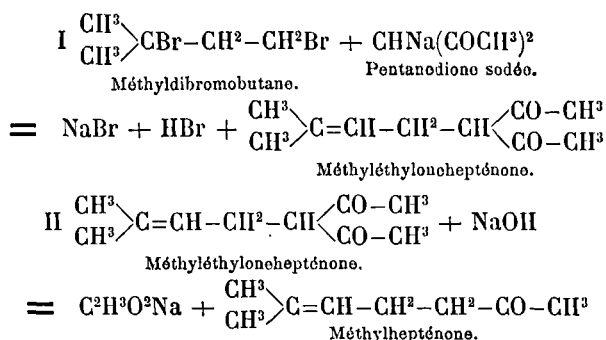
Le méthylhepténone a pour constitution :



Elle contient, en effet, un groupe $\text{CO}-\text{CII}^3$ mis en évidence par la formation de l'iodoforme; de plus, son oxydation au moyen de l'acide chromique fournit de l'acétone et des acides acétique et formique; enfin, l'oxydation permanganique la dédouble en acétone et acide lévulique. Cette constitution a été corroborée par sa synthèse qui a été réalisée par MM. Barbier et Bouveault en faisant réagir le dibromopentane :



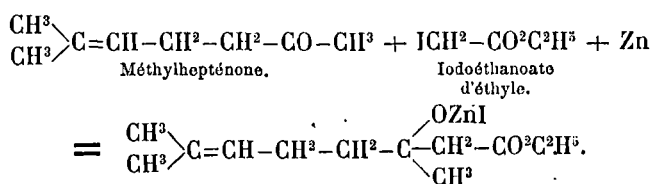
sur l'acétylacétone sodée et décomposant ensuite par la soude la dicétone formée :



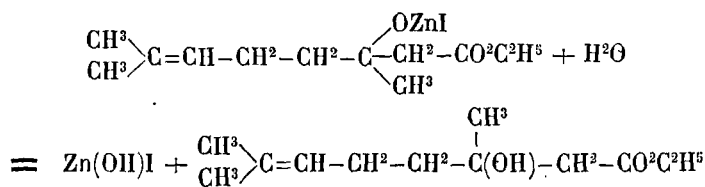
Cette méthylhepténone, qui forme un liquide incolore bouillant à 161° , possède une odeur éthérée assez agréable. Elle est caractérisée par une semi-carbazone fondant à 136° .

Synthèse de l'acide lémonique. — La constitution de l'acide lémonique et par suite celle du lémonol et du lémonal a été établie par la synthèse de l'acide lémonique au moyen de cette même méthylhepténone.

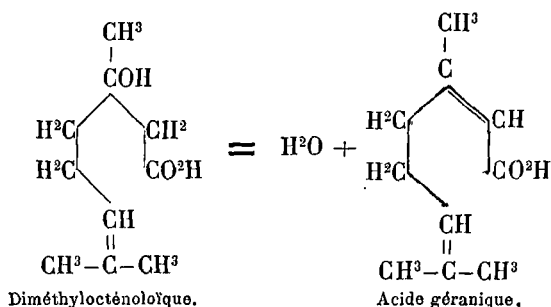
Si l'on traite à froid la méthylhepténone par l'iodacétate d'éthyle et le zinc en poudre on obtient un produit d'addition :



Ce produit est décomposé par l'eau suivant l'équation :

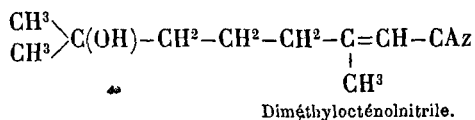


Cet éther est un liquide bouillant à 135°; l'acide correspondant, chauffé avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc perd une molécule d'eau et se transforme en acide géranique (Barbier et Bouveault) :



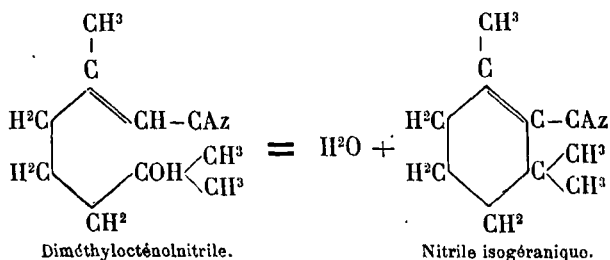
Isomérisation de l'acide et du nitrile lémoniques. — M. Tiemann a observé que l'acide géranique, agité à froid avec de l'acide sulfurique à 65 p. 100, se transformait en un isomère cristallisé fondant à 103° et bouillant à 135° sous 10 millimètres. Le mécanisme de cette isomérisation et la constitution de cet acide et de son nitrile ont été établis par MM. Barbier et Bouveault.

Quand on agite à froid le nitrile géranique $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}$ avec de l'acide sulfurique à 70 p. 100, il fixe une molécule d'eau en donnant le composé :



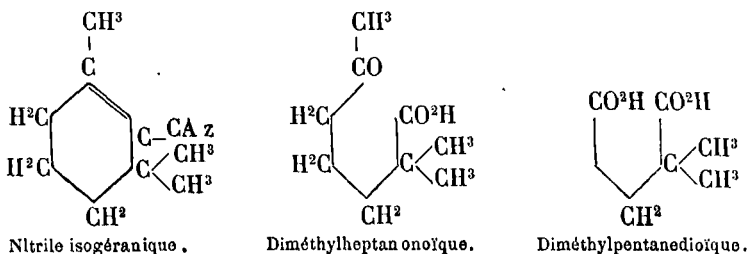
Ce dernier est sirupeux et bout à 152° sous 10 millimètres ;

chauffé avec le même acide sulfurique il perd H^2O et ferme sa chaîne comme le montre le schéma suivant :



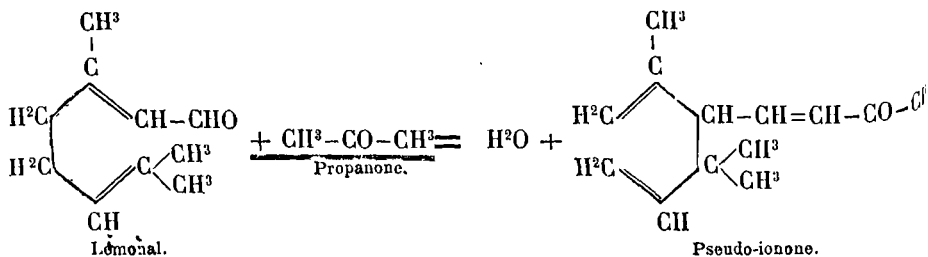
Le *nitrile isogéranique* ainsi formé constitue un liquide incolore bouillant à 90° sous 10 millimètres; il est extrêmement difficile à saponifier.

Sa constitution a été établie par l'oxydation chromique qui le transforme en un mélange d'acides α diméthylglutarique et α diméthylsuccinique :

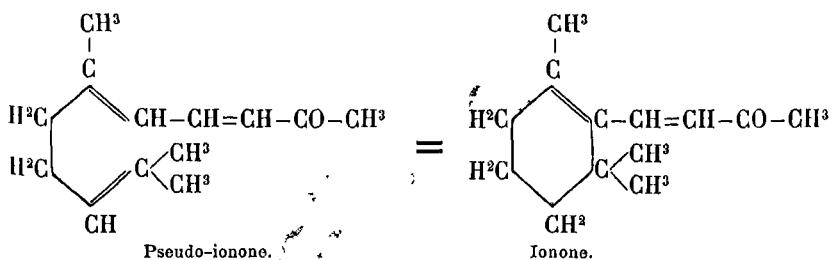


PSEUDO-IONONE ET IONONE (TIEMANN)

Le lémonal se condense à froid avec l'acétone sous l'influence de la soude très étendue; il se forme une cétone non saturée nommée *pseudo-ionone* :

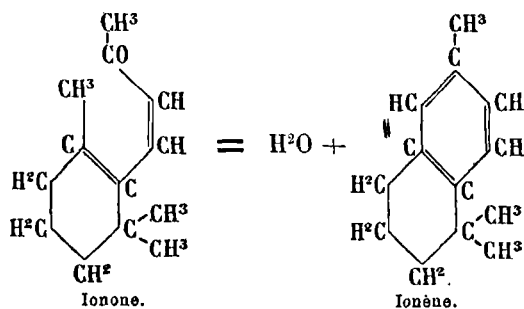


Cette cétone non saturée forme une huile incolore bouillant à 130° sous 10 millimètres. Elle jouit de la propriété de s'isomériser dans les mêmes conditions que le nitrile géranique en donnant une cétone isomère, l'*ionone* :

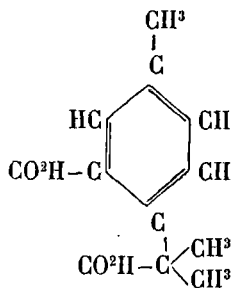


Cette ionone est un liquide incolore bouillant à 125° sous 10 millimètres et possédant une très agréable et très puissante odeur de violette.

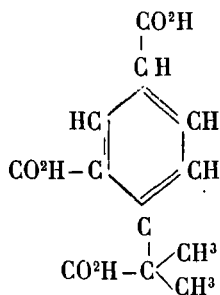
L'acide iodhydrique déshydrate l'ionone en fermant sa chaîne et fournissant un hydrocarbure, l'*ionène* :



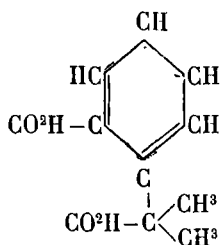
qui donne, entre autres produits d'oxydation, l'acide :



que la décomposition pyrogénée convertit en cymène et qu'une oxydation plus prononcée transforme en acide :



qui, par perte d'acide carbonique, donne l'acide diméthylhomophthalique :



Irone (Tiemann). — Cette cétone isomère de l'ionone $C^{13}H^{20}O$ a été extraite de la racine d'iris (*Iris florentina*); elle possède une forte odeur d'iris ressemblant à s'y méprendre à celle de l'ionone, à laquelle elle n'est pas identique. L'étude de l'irène $C^{13}H^{18}$ et de ses produits d'oxydation a montré toutefois que l'ionène et l'irène avaient entre eux des rapports très étroits.

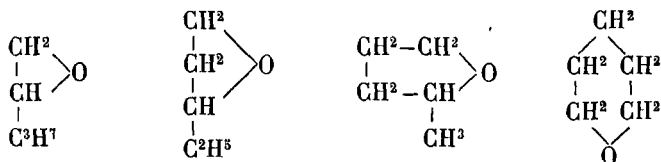
CINQUIÈME PARTIE

CHAINES FERMÉES HÉTÉROGÈNES

CORPS DONT LA CHAÎNE FERMÉE RENFERME COMME MAILLE UN OU PLUSIEURS ATOMES D'ÉLÉMENTS AUTRES QUE LE CARBONE

Un atome d'un élément bi-ou polyvalent peut fermer une chaîne linéaire d'atomes de carbone. Ainsi, l'oxygène, le soufre, le sélénium, l'azote, en unissant deux atomes de carbone appartenant à la même chaîne linéaire, forment des *chaînes hétérogènes*.

Par exemple, l'oxygène pourra donner avec le pentane la série des chaînes fermées suivantes :



Le soufre, le sélénium, le groupement AzH donneraient des chaînes du même ordre.

Les divers composés oxygénés ainsi obtenus sont loin de présenter la même stabilité. Ainsi, tandis que les oxydes d'éthy-

lène 1.2 (voy. t. I, p. 506 et suiv.) se combinent à l'eau, à froid et aux hydracides, les oxydes 1.3 ne sont pas connus, les oxydes 1.4 et 1.5 ne se combinent plus à l'eau et ne réagissent sur les hydracides qu'à haute température pour donner des dérivés dihalogénés correspondant à l'oxyde.

Ces faits d'expérience ne recevaient aucune explication avec les schémas plans, au contraire la stéréochimie les prévoit. Nous avons vu (t. I, p. 654 et suiv.) que, lorsque deux atomes de carbone s'unissent, les sommets des deux tétraèdres sont à la distance de 1,62 si l'on prend comme unité la distance qui sépare deux sommets d'un même tétraèdre et si on met ces sommets dans la position favorisée. De même, si l'on adjoint à la chaîne un troisième, un quatrième, un cinquième atome de carbone, les distances deviennent successivement, en adoptant la même unité de mesure et la même position favorisée, 1,661, 1,089 et 0,111.

Nous voyons donc que c'est en position 1.3 que les sommets sont le plus éloignés et c'est justement dans cette position que l'on n'obtient pas d'oxyde. Nous voyons de même que, en position 1.4 et 1.5, la distance est moins considérable qu'en position 1.2 et qu'en conséquence si l'atome d'oxygène trouve sa place sans déformer la chaîne linéaire d'atomes de carbone, la chaîne fermée qui en résultera sera plus stable qu'en position 1.2, ce qui est conforme aux faits.

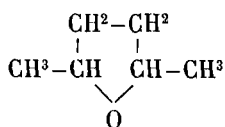
Ce même raisonnement s'applique aux dérivés sulfurés et aux dérivés azotés, et nous ne verrons, en effet, apparaître de chaîne stable que lorsque celle-ci renfermera quatre ou cinq atomes de carbone.

Nous aurons donc des chaînes fermées oxygénées, sulfurées, sélénées ou azotées renfermant quatre ou cinq atomes de carbone. Du reste, dans ces mêmes chaînes, un atome de carbone pourra être remplacé par un atome polyvalent, par exemple, un reste d'ammoniaque AzH , mais la stabilité de la chaîne s'en ressentira.

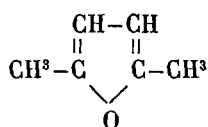
Nous concevons très bien que chacune de ces chaînes puisse, soit par adjonction de chaînes latérales, soit par remplacement total ou partiel des atomes d'hydrogène de la chaîne fermée,

posséder des fonctions de la série acyclique : on pourra donc grouper autour de chacune d'elles un nombre considérable de corps.

Nous avons déjà dit que lorsqu'à des chaînes fermées de cette espèce on enlève de l'hydrogène, on leur donne de la stabilité, on les transforme en noyaux : ainsi, l'oxyhexane 2.5 est moins stable que le corps que l'on peut en dériver par perte de quatre atomes d'hydrogène, le diméthylfurfurane :



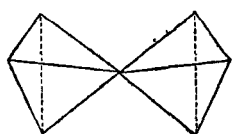
Oxyhexane 2.5.



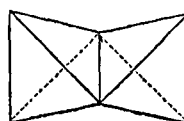
Diméthylfurfurane 1.4.

Nous pouvons chercher si la stéréochimie nous donne une explication de ce fait.

Lorsque deux atomes de carbone s'unissent par une simple liaison, la distance qui sépare les sommets mis dans la position favorisée est de 1,62. Que devient la distance lorsque deux atomes de carbone s'unissent par une double liaison en supposant qu'il ne se produise pas de déformation dans leur union? Il y a rapprochement et la distance devient 1,4.

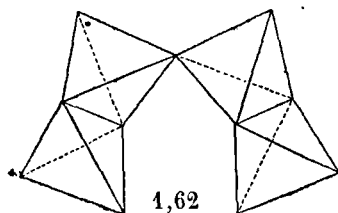


1,62



1,4

Si maintenant nous supposons que quatre tétraèdres doublement liés s'unissent comme le montre la figure suivante :



1,62

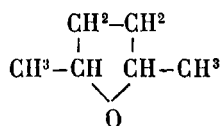
nous trouvons que la distance des sommets mis dans la posi-

tion favorisée est de 1,62, exactement celle qui sépare les sommets de deux atomes de carbone contigus. Nous voyons donc que s'il n'y a pas de déformation pendant la genèse de la liaison éthylénique, les réactions doivent se faire en position 1.4 avec la même facilité qu'en position 1.2. Ainsi, la stabilité de la chaîne n'est pas expliquée de cette façon et nous pouvons supposer pour l'expliquer qu'il y a eu une déformation tendant à rapprocher les sommets des atomes de carbone extrêmes placés en position favorisée. Si nous admettons avec M. Baeyer une déformation telle que les deux directions d'attraction des carbones doublement unis deviennent parallèles, la distance qui sépare les extrémités de la chaîne ne change pas : en effet, si le parallélisme est complet, c'est-à-dire si la double liaison se confond en une seule, la distance entre les deux extrémités de deux atomes de carbone devient celle d'une liaison simple 1,089. Ici encore, la chaîne ne devrait pas être plus stable que la chaîne fermée saturée correspondante, ce qui est contraire à l'expérience. Nous n'avons donc pas d'explication satisfaisante de ce fait.

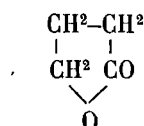
Nous allons étudier successivement les chaînes qui renferment un atome d'oxygène, un atome de soufre, un atome de sélénium et un ou plusieurs atomes d'azote, puis celles qui renferment en même temps que l'oxygène, le soufre, ou le sélénium un ou plusieurs atomes d'azote.

CHAINES RENFERMANT UN ATOME D'OXYGÈNE COMME MAJLLE

Nous avons, dans la série acyclique, passé en revue les dérivés saturés qui rentrent dans ce groupe. En effet, les oxydes d'éthylène et les olides (lactones) y trouvent leur place comme le montrent les deux schémas suivants :



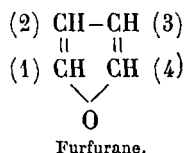
Oxyhexane.



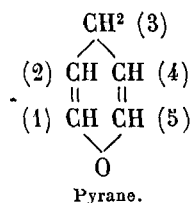
Butanolido.

On ne connaît pas d'oxydes 1.2 non saturés; quant aux oxydes 1.3, ils ne sont pas plus connus à l'état de saturation qu'à l'état non saturé.

Nous allons donc d'abord étudier les corps possédant une chaîne non saturée composée de cinq anneaux, puis ceux qui en renferment six; les premiers ont pour noyau le furfurane :



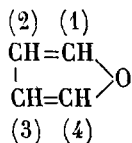
et les seconds le pyrane :



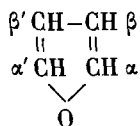
dont on ne connaît pas encore le terme le plus simple.

GRUPE DU FURFURANE

Nomenclature. — Le Congrès de Genève n'a pas discuté la nomenclature des noyaux, mais le numérotage de la chaîne doit être fait de la façon suivante :



On a employé parfois les lettres grecques pour désigner les sommets :

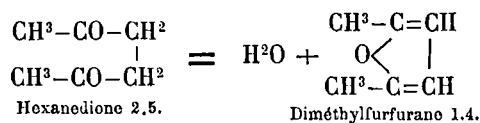


mais ce procédé est moins simple que celui qui consiste à utiliser les chiffres et doit être rejeté.

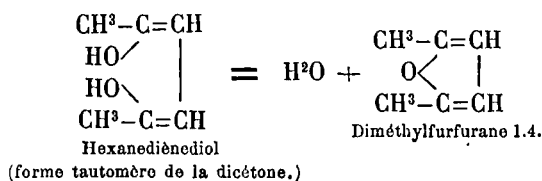
Préparations. — On obtient le furfurane et ses dérivés :

1° *En déshydratant les corps qui possèdent en position 1.4 soit deux fonctions cétone, soit une fonction cétone et une fonction aldéhyde.*

Ainsi l'hexanedione 2.5 donne le diméthylfurfurane :

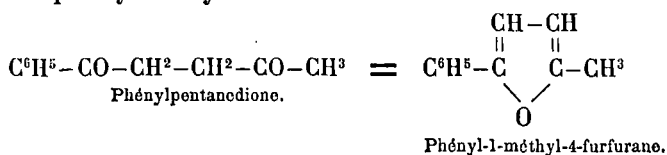


La formation du furfurane et de ses dérivés s'explique mieux en admettant que la dicétone prend la forme tautomère dialcool :



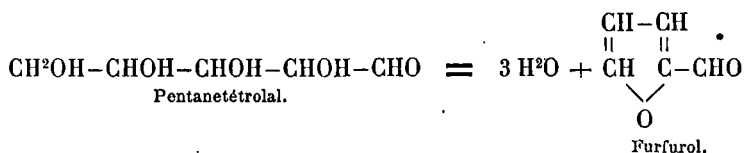
l'élimination d'eau se fait alors entre les deux oxhydryles.

La phénylpentanedione (acétophénone-acétone) donne de même le phénylméthylfurfurane :



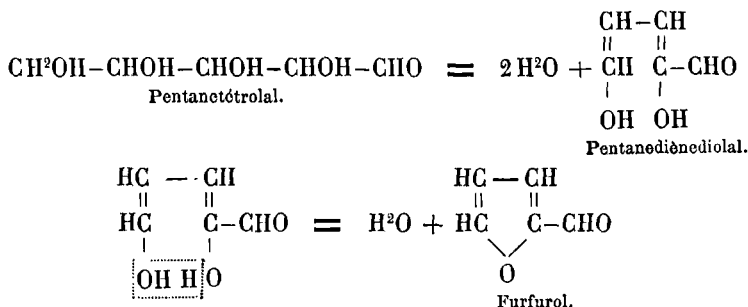
2° *Au moyen des corps polyalcooliques.* — Les polyalcools, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, perdent de l'eau et donnent naissance à des dérivés du furfurane.

Ainsi, l'arabinose chauffée avec de l'acide chlorhydrique fournit du furfurool :

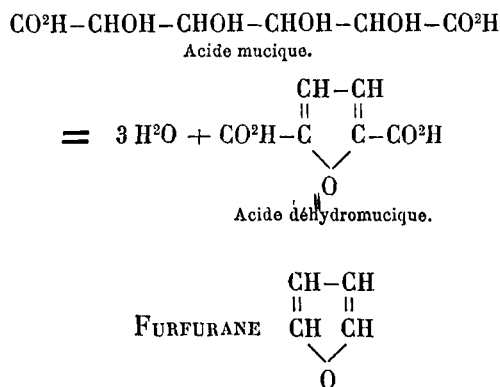


La transformation de l'arabinose en furfurool se fait avec un rendement voisin de la théorie. Voici le mécanisme probable

de la réaction : l'acide chlorhydrique agit comme déshydratant et donne transitoirement un dialcool éthylénique qui, perdant de l'eau, fournit le furfurol, comme le montrent les formules suivantes :



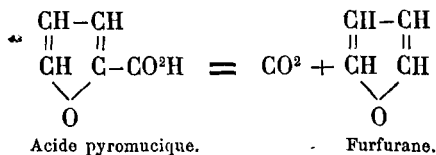
C'est par un mécanisme analogue que l'acide mucique donne l'acide déhydromucique ou furfuranedicarbonique :



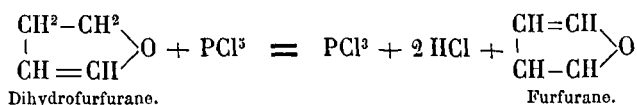
Syn. : Furane, tétrol, tétraphénol.

Il existe avec un homologue dans les produits de la distillation du bois de sapin.

On le prépare en distillant l'acide pyromucique avec de la chaux sodée :



On l'obtient encore en traitant par le perchlorure de phosphore le dihydrofurfurane :

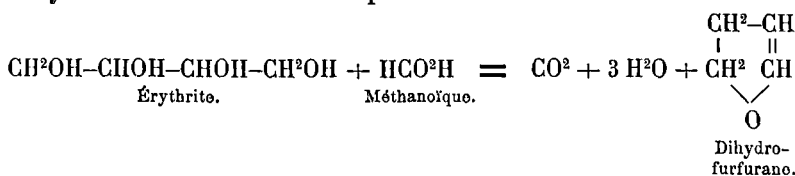


Propriétés. — Le furfurane est un liquide incolore bouillant à 32°, cristallisant par refroidissement. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et possède une odeur spéciale. Le sodium et les alcalis ne l'attaquent pas. Ses vapeurs colorent en vert un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

Mis en présence d'isatine ou de phénanthènequinone, il fournit des matières colorantes.

L'acide chlorhydrique et les autres acides étendus le résinifient.

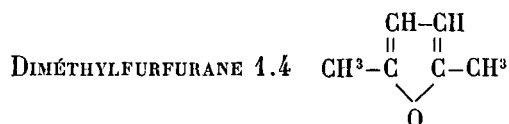
Le *dihydrofurfurane* a été obtenu par Henninger en chauffant l'érythrite avec l'acide formique :



C'est un liquide bouillant à 67°.

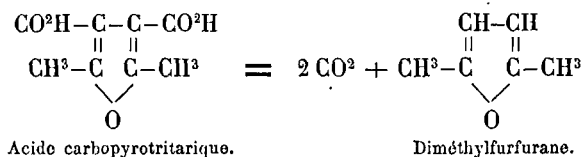
MÉTHYLFURFURANES

On ne connaît qu'un seul des deux méthylfurfuranes que prévoit la théorie. Il a été trouvé dans le goudron de pin et désigné sous le nom de *sylvane*; il bout à 63°.

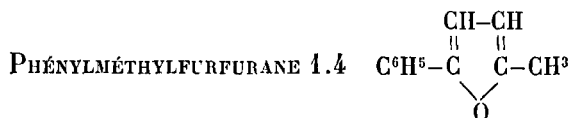


On l'obtient soit en déshydratant l'hexanedione 2.5, soit en

distillant l'acide carbopyrotritarique en présence de chaux sodée :

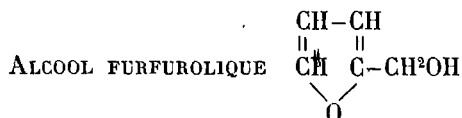


C'est un corps liquide bouillant à 94°. Chauffé à 170° avec de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse étendue, il régénère par hydratation l'hexanedione 2.5 (acétonylacétone).



Obtenu comme nous l'avons dit avec la phénylpentanedione, il bout de 235° à 240°.

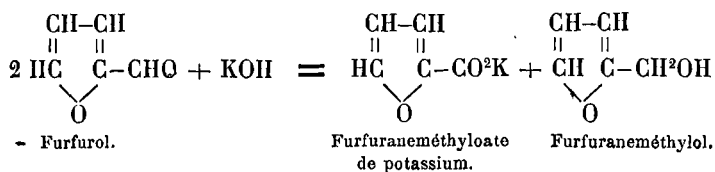
Le *diphénylfurfurane* fond à 91°. Le *tétraphénylfurfurane*, que l'on désigne encore sous le nom de *lépidène*, fond à 175°. On l'obtient en chauffant la benzoïne à 130° avec de l'acide chlorhydrique.



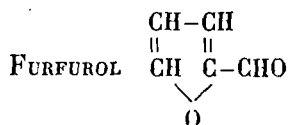
Syn. : Furfuranéméthylol.

On ne connaît qu'un seul des deux isomères que prévoit la théorie.

On l'obtient en hydrogénant en liqueur acétique le furfurol (furfuranéméthylal) par l'amalgame de sodium, ou plus simplement en traitant cet aldéhyde par la potasse qui donne, comme cela se passe avec les aldéhydes aromatiques, l'acide et l'alcool correspondants :



L'alcool furfurolique est un liquide sirupeux qui ne distille pas sans altération. Il est légèrement soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther. Oxydé, il fournit l'acide pyromucique; son *éther méthylique* $C^4H^3O-CH^2O-CH^3$ bout à 134° - 136° ; l'amine correspondante, la *furfurylamine*, bout à 146° .



Syn. : Furol, furfuraneméthylal.

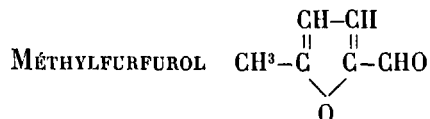
Ce corps fut découvert par Dœbereiner qui l'obtint en distillant le son avec de l'acide sulfurique étendu de trois parties d'eau. Le liquide passé à la distillation était saturé de sel marin, la couche huileuse décantée et enfin rectifiée.

On l'obtient encore en distillant le sucre, l'amidon et la plupart des hydrates de carbone avec de l'acide sulfurique.

Le furfurol est un liquide incolore qui brunit à l'air. Il possède une odeur aromatique rappelant celle des amandes amères. Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 162° ; sa densité est de 1,164.

Les acides le colorent en rouge à froid, les bases le résinifient.

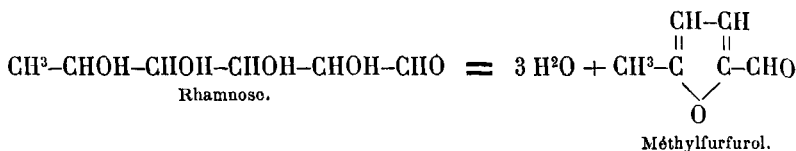
Il possède toutes les réactions des aldéhydes. Mis en petite quantité en présence de l'aniline ou de la xyldine, il donne une coloration rouge. Au contact de l'ammoniaque, il donne naissance à un corps du type de l'hydrobenzamide, la *furfuramide* $(C^3H^3O)^3Az^3$ qui fond à 117° .



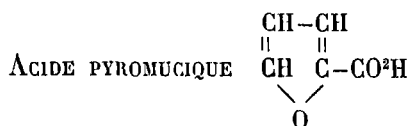
Syn. : Méthylméthylalfurfurane, fucosol.

On le trouve à côté du furfurol dans les produits de la distillation du bois (huile de bois); les varechs et le rhamnose,

traités par l'acide sulfurique, en fournissent également. La formation à partir de ce dernier est régulière :



Il bout à 184°-186° et s'oxyde en donnant de l'acide méthylpyromucique.



Syn. : Acide furfuranecarbonique, furfuraneméthylolique.

Il a été découvert par Scheele. Sa formule a été établie par Pelouze et sa constitution par von Baeyer.

On le prépare en distillant à sec les acides mucique et isosaccharique, ou encore en chauffant le furfurol avec de la potasse alcoolique ou de l'oxyde d'argent. Il forme de longues aiguilles fusibles à 134° en se sublimant. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Distillé en présence de chaux, il donne le furfurane.

Il se combine au brome en vapeurs pour donner un tétrabromure que l'acide chromique transforme par oxydation en acide dibromosuccinique.

Si on le brome en solution acétique, il donne l'acide α -bromomucique fusible à 184°. L'eau de brome l'oxyde à chaud en donnant de l'acide fumarique.

Traité par le perchlorure de phosphore il donne le chlorure de pyromucyle $\text{C}^4\text{H}^2\text{O-COCl}$ bouillant à 170°.

L'acide pyromucique est monobasique.

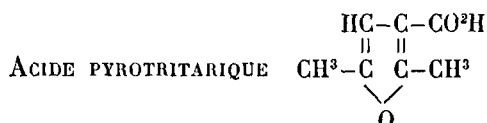
Les pyromucates sont tous cristallisés et solubles dans l'eau à l'exception du sel de plomb qui l'est peu.

L'éther éthylique fond à 34° et bout à 230°.



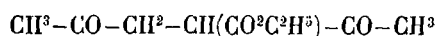
Syn. : Méthylfurfuraneméthylolique.

On l'obtient en oxydant le méthylfurfurol. Il fond à 109°, l'eau de brome l'oxyde en donnant le penténonoïque (acétylacrylique).



Syn. : Acide diméthylfurfuranecarbonique, acide uvique, diméthylfurfuraneméthylolique.

On l'a préparé tout d'abord par la distillation sèche de l'acide tartrique. On l'obtient encore à côté d'acide uvitique en chauffant le propanonoïque (acide pyruvique) pendant longtemps avec de l'eau de baryte ou avec l'acétate de sodium et l'anhydride acétique. La distillation sèche de l'acide carbopyrotritarique et de l'acide méthronique en fournit une certaine quantité, enfin l'hexanedioneméthylolite d'éthyle (éther acétylacétacétique) :



chauffé fournit l'éther correspondant.

Il forme des prismes fusibles à 135°, très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et l'éther.

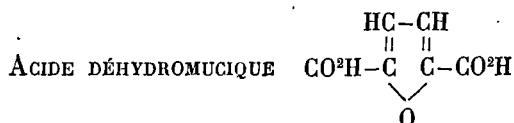
Chauffé avec de l'eau à 150°-160°, il donne de l'hexanedione et de l'acide carbonique.

Chauffé rapidement, il donne du diméthylfurfurane et de l'acide carbonique.



Syn. : Diméthylfurfurane,-1.3-méthylolique 2.

On l'obtient au moyen de l'acide bromo-isodéhydracétique. Il fond à 122°.



Syn. : Furfanediméthylolique.

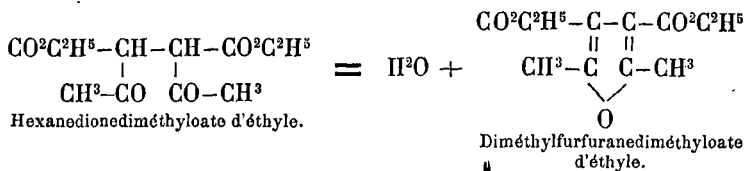
On l'obtient en chauffant à 100° l'acide mucique avec l'acide chlorhydrique.

Il est peu soluble dans l'eau et se décompose quand on le chauffe en acide carbonique et acide pyromucique.



Syn. : Acide diméthylfurfuranedicarbonique, diméthylfurfurane-1.4-diméthylolique 2.3.

On l'obtient en chauffant l'éther diacétylsuccinique avec de l'acide sulfurique étendu d'eau :



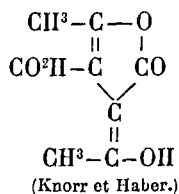
et en saponifiant l'éther obtenu.

L'acide libre fond à 231°.

Chauffé, il perd de l'acide carbonique et donne de l'acide pyrotritarique. On connaît deux isomères de cet acide :

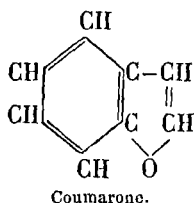
1° L'acide méthronique obtenu par condensation de l'acétylacétate d'éthyle avec le succinate de sodium, en présence de l'anhydride acétique. Il fond à 204° et est assez soluble dans l'eau ;

2° L'acide isocarbopyrotritarique préparé en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'éther diacétylsuccinique. Il répond probablement à la formule suivante :

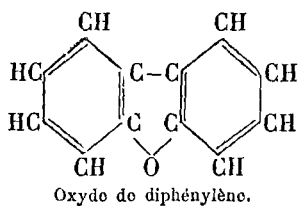


**DÉRIVÉS DU FURFURANE
AYANT UNE PARTIE COMMUNE
AVEC UN OU PLUSIEURS NOYAUX CARBONÉS**

Le furfurane, possédant deux liaisons éthyléniques, peut avoir deux atomes de carbone communs avec un noyau carboné. On conçoit facilement l'existence du corps suivant :

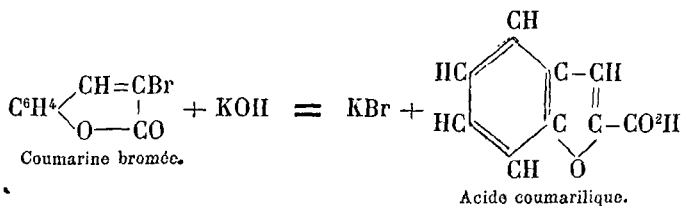


qui n'est autre que la coumarone. De même la seconde liaison éthylénique peut faire partie également d'un noyau et l'on a pour type de ce corps l'oxyde de diphénylène :

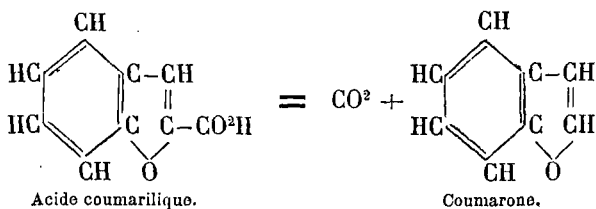


GROUPE DE LA COUMARONE

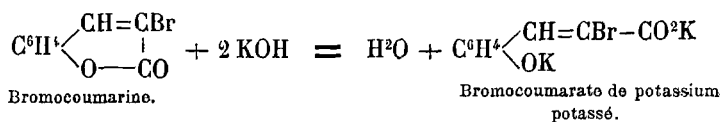
Ce groupe tire son nom de ce fait qu'on peut obtenir les corps qui en font partie en traitant par la potasse alcoolique le bromure de coumarine ou la coumarine bromée (Fittig) comme le montre l'équation suivante :



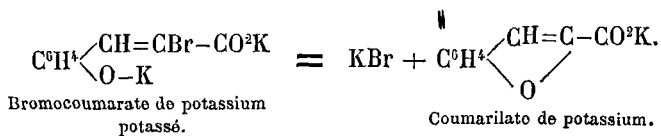
puis cet acide peut perdre de l'acide carbonique et donner de la coumarone :



Le mécanisme de la réaction est le suivant : sous l'influence de l'alcali, la coumarine halogénée donne naissance au sel de potassium de l'oxyacide correspondant :

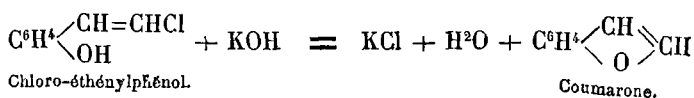


puis l'atome d'halogène réagit sur la fonction phénolique en éliminant du bromure de potassium et en donnant naissance au coumarilate de potassium :



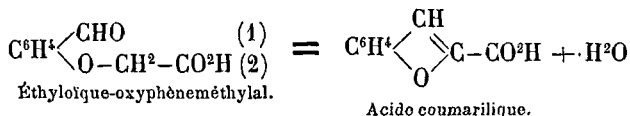
Cette réaction est générale et applicable aux dérivés phénoliques de la coumarine.

On obtient aussi les coumarones en faisant réagir la potasse sur les dérivés halogénés éthyléniques possédant en position 4 une fonction phénol; ainsi, le chloro-éthénylphénol donne la coumarone :

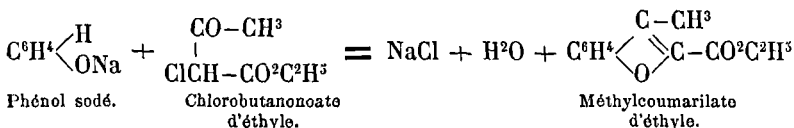


On prépare encore l'acide coumarilique en chauffant l'éthy-

loïque-oxyphèneméthylal (acide aldéhydophénoxyacétique) avec l'éthanoate de sodium :

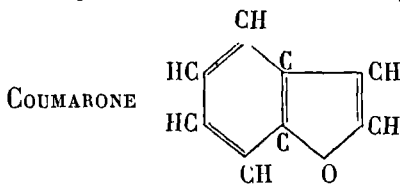
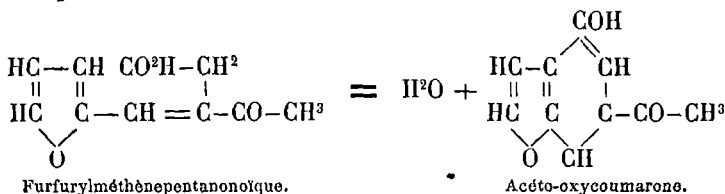


On obtient les éthers du groupe de l'acide coumarilique lorsqu'on fait réagir sur les phénols sodés le 2-chlorobutanoate d'éthyle :



Les polyphénols ayant leurs positions ortho libres peuvent donner plusieurs fois cette réaction; ainsi, la résorcine donne le dérivé correspondant, du *phénodifurfurane*; le pyrogallol, celui du *phénotrifurfurane*, et les naphhtols des *naphtofurfuranes* (Hantzsch) qui sont au nombre de trois, suivant la place où se fixe le reste de la chaîne qui doit donner le groupe furfuranique.

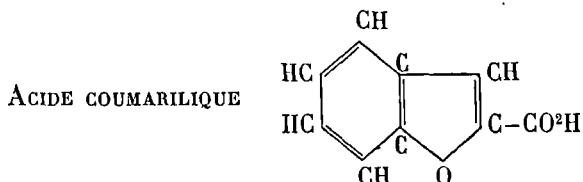
Il faut encore signaler une formation très intéressante d'un dérivé de la coumarone obtenu en chauffant l'acide furfural- β -lévulique :



Syn. : Benzofurfuranc, phénofurfuranc.

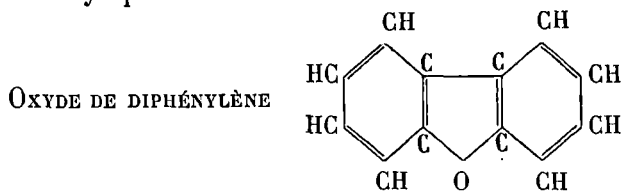
On la prépare en distillant l'acide coumarilique avec de la chaux. On l'a trouvée dans le goudron de houille. C'est un liquide huileux bouillant à 169°.

La coumarone donne avec le brome un dibromure fusible à 88° qui, par réduction, fournit en même temps qu'un peu d'éthylphénol la *dihydrocoumarone* bouillant à 189°.



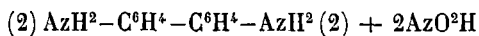
Syn. : Acide phénofurfuraneméthylolique.

Obtenu comme nous l'avons dit, il fond à 190° et distille à 310°. Il est soluble dans l'eau. La potasse le scinde en acides acétique et salicylique.



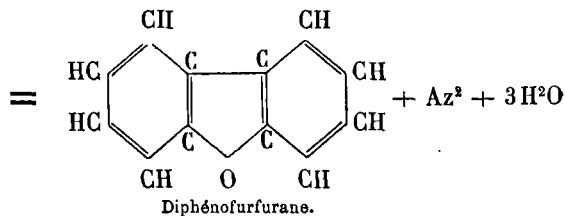
Syn. : Dibenzofurfurane, diphénofurfurane, oxyde de phénylène.

On l'obtient en distillant le phosphate de phényle avec de la chaux ou le phénol avec de l'oxyde de plomb, mais on le prépare en diazotant la diamine du biphényle :



(1)

O.diaminobiphénylo.

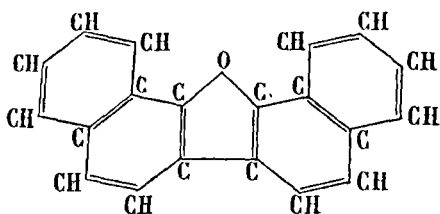


Il se forme d'abord le diphénol correspondant qui, par perte d'eau entre les deux oxydryles, fournit le dérivé furfuranique. Ce corps constitue de petits cristaux incolores, fusibles à 81° et bouillant à 288°.

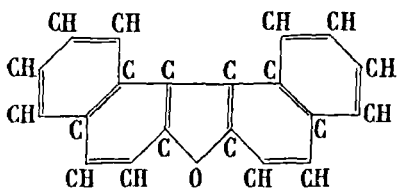
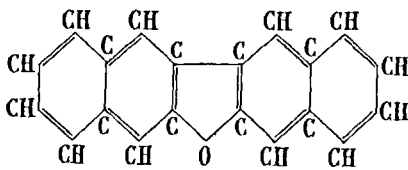
OXYDES DE DINAPHTYLÈNE

On en connaît deux correspondant aux naphthols α et β . Ils sont obtenus en distillant une partie de naphtol avec trois parties d'oxyde de plomb. Le dérivé du naphtol α fond à 180° , il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans le benzène. Le dérivé du naphtol β fond à 155°

On peut représenter le dérivé du naphtol α par la formule suivante :

Dinaphtofurfurane du naphtol α .

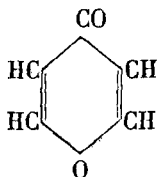
Le dérivé du naphtol β est susceptible d'exister sous deux formes isomères qui sont :

Dinaphtofurfurane du naphtol β .Dinaphtofurfurane du naphtol β .

Il est possible que dans le dérivé β les doubles liaisons soient disposées d'une autre façon, ce qui en ferait un dérivé d'un isofurfurane.

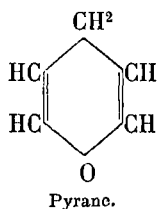
GROUPE DE LA PYRONE

La pyrone répond à la formule de constitution suivante :

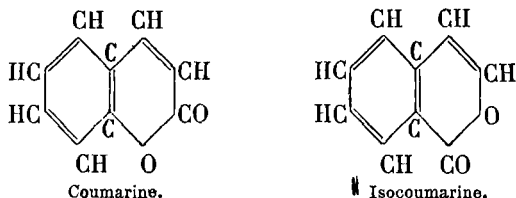


Pyrone.

On ne connaît pas le corps présentant une fonction carbure au lieu de la fonction cétonique et que l'on peut désigner sous le nom de *pyrane* :

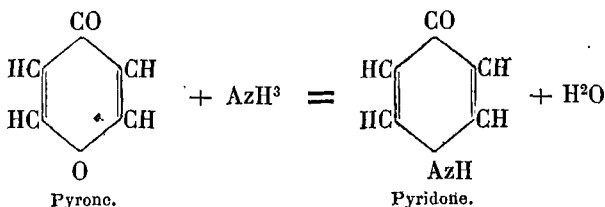


Ce corps présente de l'intérêt, car il est le noyau d'un certain nombre de combinaisons que l'on trouve dans le règne végétal, comme l'acide chélidonique et l'euxanthone, tandis que les composés dérivés du furfurane sont tous synthétiques. On peut encore y rattacher les coumarines et les isocoumarines qui dérivent, il est vrai, non plus de la pyrone, mais de l'isopyrone :

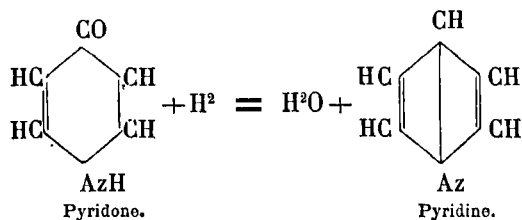


Ces deux corps ne sont autre chose que des olides à fonction éthylénique en position 5.

Une propriété fondamentale sépare le groupe du furfurane du groupe du pyrane : tandis que dans les dérivés du furfurane, on n'a pas pu jusqu'ici remplacer l'atome d'oxygène par un groupe AzH , dans les dérivés pyroniques au contraire cette réaction se fait avec facilité. Ainsi, en chauffant la pyrone avec de l'ammoniaque, on donne naissance à la pyridone :

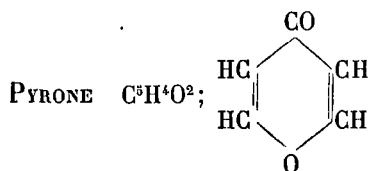
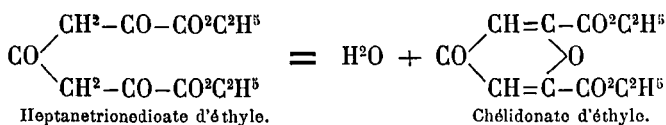


qui, par distillation avec la poudre de zinc, fournit la pyridine :

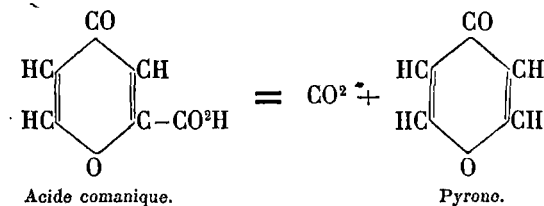


ce qui établit la constitution de la pyrone.

Il n'y a qu'un seul procédé général de formation de ces corps, c'est la déshydratation des tricétones 1.3.5. Ainsi, l'heptanetrionedioate d'éthyle donne, par perte d'une molécule d'eau, l'éther chélidonique :

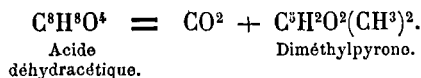


On l'obtient en chauffant en présence d'alcali soit l'acide comanique, soit l'acide chélidonique :

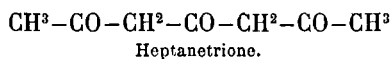


La pyrone fond à 32°5 et bout à 315°.

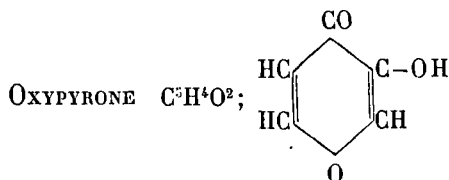
La *diméthylpyrone* $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2(\text{CH}^3)^2$ 1.5 se prépare en chauffant l'*acide déhydracétique* avec l'acide iodhydrique :



Elle fond à 132°, mais se sublime déjà à 80°. Elle bout à 248°. Chauffée avec de l'eau de baryte, elle fournit de la diacétylacétone :



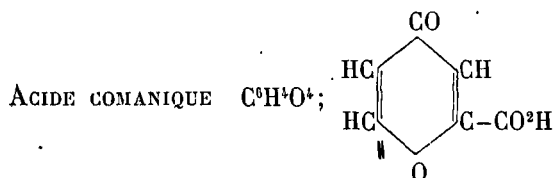
Chauffée avec de l'ammoniaque elle donne de la lutidone (voy. ce mot).



Syn. : Pyronol 2, acide pyroméconique.

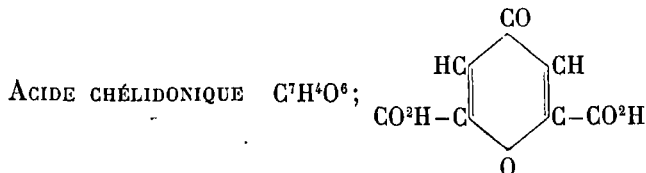
On l'obtient en distillant à sec l'acide coménique ou l'acide méconique.

Elle fond à 121°, bout à 228° et forme des sels peu stables.



Syn. : Acide pyronecarbonique, pyroneméthylorique 1.

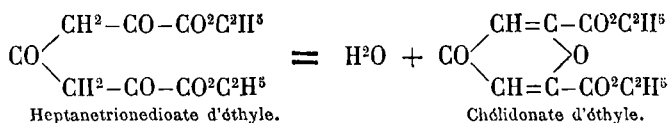
On l'obtient en chauffant l'acide chélidonique à 230°. Il fond vers 250° en perdant de l'acide carbonique et en donnant la pyrone.



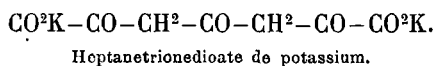
Syn. : Acide pyronedicarbonique, pyronediméthylorique 1.5.

Cet acide existe dans le suc de la grande chélidoine (*Chelidonium majus*) où il a été découvert par M. Lerch, mais son étude est dûe surtout à MM. Lieben et Haitinger.

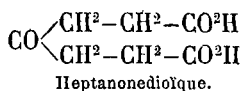
On le prépare en précipitant le suc de la plante par l'acétate de plomb. Le sel de plomb est transformé en sel de calcium et purifié par cristallisation. On l'obtient synthétiquement par déshydratation de l'*éther acétonedioxylique* :



Cet acide forme des aiguilles soyeuses fusibles à 220°. Ses sels sont incolores, mais mis à froid avec un excès d'alcali, ils régénèrent par hydratation les sels de l'heptanetriedioïque (acétonedioxylique) qui sont colorés en jaune et que l'on désigne sous le nom de *xanthochélidonates*. Le xanthochélidonate de potassium a pour formule :

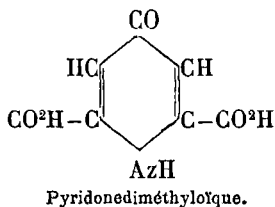


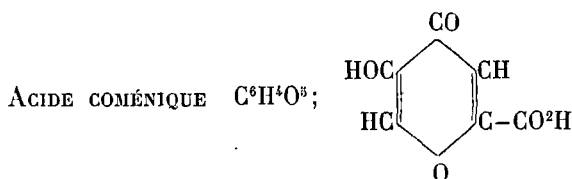
Chauffé avec un excès d'alcali, il se dédouble quantitativement en acétone et acide oxalique. Traité par l'amalgame de sodium, il donne l'*acide hydrochélidonique* :



et ensuite de l'acide pimélique (heptanedioïque).

L'ammoniaque le transforme en acide chélidamique :

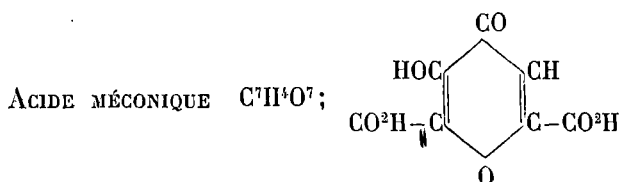




Syn. : Acide pyronolcarbonique, pyronolméthylœïque, acide oxycomanique.

On l'obtient en chauffant l'acide méconique avec de l'eau. Il y a perte d'acide carbonique et formation d'acide coménique. C'est un corps solide, soluble dans 16 parties d'eau et insoluble dans l'alcool absolu. Le perchlorure de phosphore transforme la fonction phénolique en dérivé chloré et celui-ci, chauffé avec de l'acide iodhydrique donne l'acide comanique $C^6H^4O^4$ (voy. ce mot).

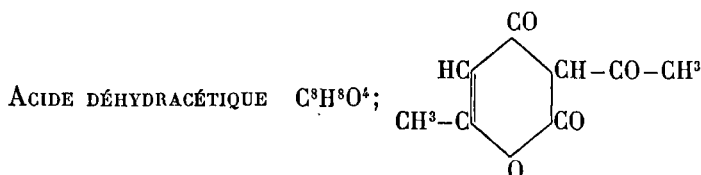
Il se combine à l'hydroxylamine et se comporte comme un acide bivalent.



Syn. : Acide pyronoldicarbonique, pyronoldiméthylœïque.

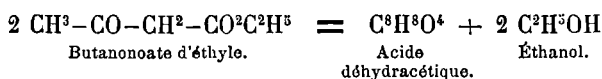
On le trouve dans l'opium, combiné aux alcaloïdes. On le prépare en saturant l'extrait d'opium par du marbre et en ajoutant à la liqueur filtrée du chlorure de calcium. On précipite ainsi le méconate de calcium dont on met l'acide en liberté au moyen d'un acide minéral.

Il cristallise avec trois molécules d'eau. Il est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et se comporte comme un acide tribasique, l'oxhydryle phénolique, au voisinage du groupement cétonique, ayant ses propriétés acides exaltées. Les méconates se colorent en rouge sang au contact du perchlorure de fer.



On a proposé un grand nombre de formules pour exprimer la constitution de cet acide, nous avons adopté celle de M. Feist qui rend compte de toutes les réactions de ce corps qui fonctionne comme un acide, fait facile à comprendre, car il renferme un atome d'hydrogène fixé à un méthane relié à trois groupes CO.

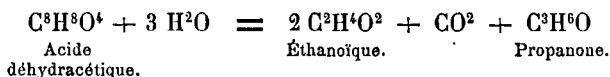
On l'obtient en traitant le butanoate d'éthyle (éther acétylacétique) sodé par l'acide carbonique ou chlorhydrique, mais on le prépare plus facilement en faisant passer des vapeurs de butanoate d'éthyle dans un tube chauffé au rouge :



On l'obtient encore en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la pyridine, qui fixe simplement l'acide chlorhydrique, ou encore sur le perchlorure de fer (Hamonet).

Il fond à 109° et bout à 270°. Il est très peu soluble dans l'eau.

Soumis à l'ébullition avec les alcalis, il se dédouble en propanone (acétone), éthanoïque (acide acétique) et anhydride carbonique :



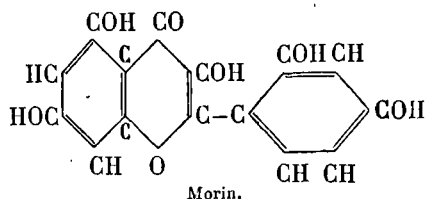
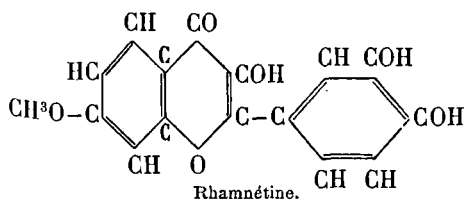
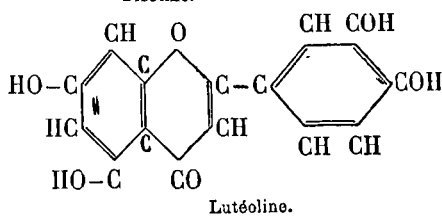
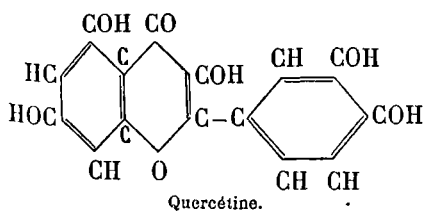
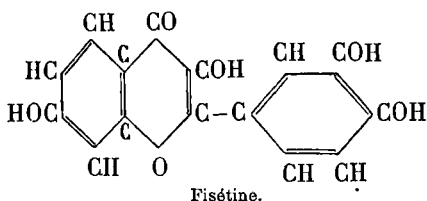
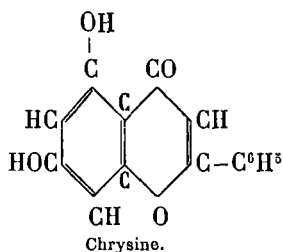
Il se combine à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine. L'acide iodhydrique le convertit à chaud, par perte d'acide carbonique, en diméthylpyrone.

Le perchlorure de fer le colore en rouge orangé.

DÉRIVÉS DU PYRANE AYANT UNE PARTIE COMMUNE
AVEC UN OU PLUSIEURS NOYAUX CARBONÉS

DÉRIVÉS DE LA PHÉNOPYRONE

La phénopyrone donne naissance à un certain nombre de dérivés qui présentent un assez grand intérêt, car ce sont des matières colorantes jaunes existant dans le règne végétal : telles sont la *chryisine*, la *fisétine*, la *quercétine*, la *rhamnétine*, la *lutéoline* et le *morin*, auxquels on attribue les formules de constitution suivantes basées sur leurs produits de dédoublement sous l'influence des alcalis¹ :



Les matières colorantes appartenant à ce groupe teignent le coton mordancé et se combinent en présence de l'acide acétique bouillant avec les acides minéraux. La combinaison se fait généralement molécule à molécule et est décomposée quantitati-

1. Il faut encore faire rentrer dans ce groupe la *myricétine* C¹⁵H¹⁰O⁸ et la *rhamnazine* C¹⁷H¹⁴O⁷.

vement par l'eau en matière colorante et acide libre. La rhamnétine, par exception, ne se combine qu'avec l'acide sulfurique.

CHRYSINE $C^{15}H^{10}O^4$

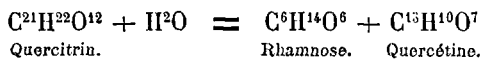
On la trouve dans les bourgeons de peuplier; elle fond à 275° et se dédouble sous l'influence des alcalis à l'ébullition en phloroglucine, acide benzoïque et acide acétique. (St. von Kostanecki).

FISÉTINE $C^{15}H^{10}O^6$

Cette matière colorante existe dans le fustet (*Rhus cotinus*). Elle se dédouble sous l'influence des alcalis en résorcine, acide protocatéchique et acide glycolique (éthanolique).

QUERCÉTINE $C^{15}H^{10}O^7$

Elle est très répandue dans les plantes, elle existe dans le quercitrin, matière colorante du quercitron (*Quercus tinctoria*), dans les baies de nerpruns, les bourgeons floraux du *capparis spinosa* et du *sophora japonica*. On l'a encore trouvée dans le marronnier d'Inde, le thé, le cachou, etc. On la prépare au moyen du quercitrin qui se dédouble sous l'influence des acides en rhamnose et quercétine :



La quercétine est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau froide, fondant au-dessus de 250° . Elle se dédouble sous l'influence des alcalis en phloroglucine, acide protocatéchique et acide glycolique.

RHAMNÉTINE $C^{16}H^{12}O^7$

Syn. : Méthylquercétine.

Obtenue par Schutzenberger dans le dédoublement sous l'influence de l'acide sulfurique de la *rhamnégine*, glucoside contenu dans la graine de Perse (*Rhamnus infectoria* et *tinctoria*). Elle forme des aiguilles microscopiques jaunes, peu solubles dans les dissolvants usuels, mais solubles dans les lessives

alcalines avec une coloration jaune intense. Elle se dédouble, sous l'influence de la potasse, en donnant de l'acide protocaté-
chique et un dérivé de la phloroglucine. On voit d'après sa for-
mule de constitution que c'est un éther monométhylque de la
quercétine.

LUTÉOLINE $C^{15}H^{10}O^6$

On la retire de la gaude. (*Reseda luteola*). Elle forme de
petites aiguilles jaunes qui fondent au-dessus de 320° en se
décomposant. Elle est sublimable, très peu soluble dans l'eau,
légèrement soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et les
dissolutions alcalines. Elle forme des sels avec les acides miné-
raux. Fondue avec un alcali, elle donne de la phloroglucine et
de l'acide protocatéchique; elle renferme quatre oxhydryles et
M. A. Perkin en fait un isomère de la fisétine, dont elle ne dif-
férencierait que par la position d'un oxhydryle.

MORIN $C^{15}H^{10}O^7$

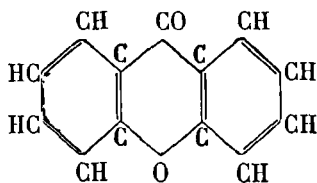
Le morin existe dans l'*artocarpus integrifolia* à côté de la
cyanomaclurine $C^{15}H^{12}O^6$. Il forme des prismes incolores noir-
cissant à 200° et se décomposant rapidement à 250° . Il est
soluble dans l'alcool et se combine aux acides. Fondu avec un
alcali à 150° - 160° , il se dédouble en phloroglucine et en acide
 β -résorcylque.

Traité par l'iodure de méthyle en présence de la potasse,
il fournit un dérivé tétraméthylé (G. Perkin et H. Bablich).

**DÉRIVÉS DU PYRANE
AYANT DEUX PARTIES COMMUNES
AVEC DEUX NOYAUX CARBONÉS**

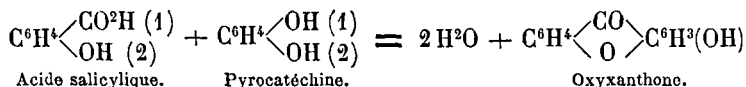
On connaît des dérivés du pyrane rentrant dans ce groupe,
mais ce sont les dérivés de la pyrone qui présentent de l'intérêt
à cause des matières colorantes qu'ils fournissent.

On a donné le nom de *xanthone* à la diphénopyrone :

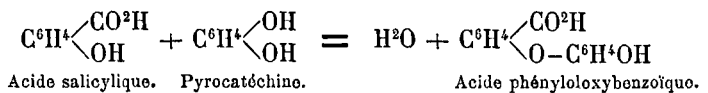


Ce nom vient de $\xi\alpha\nu\theta\omicron\varsigma$ (jaune), car les corps appartenant à ce groupe sont des matières colorantes jaunes, le groupement primordial (xanthone) étant un chromogène et la propriété colorante lui étant apportée par les chromophores ou auxochromes $\text{OH} \cdot \text{AzH}^2$, etc.

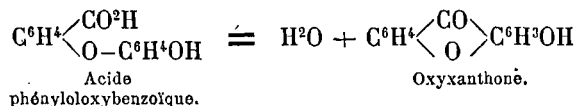
Préparations.— On obtient les corps de ce groupe en condensant l'acide salicylique ou les acides phénols en position ortho avec les phénols, soit au moyen de l'acide sulfurique, soit au moyen de l'anhydride acétique :



La fonction phénol de l'acide réagit sur la fonction phénol de la pyrocatechine, pour donner un éther oxyde :



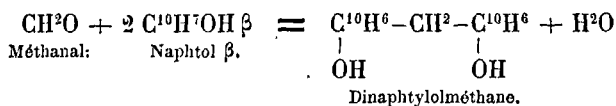
puis la fonction acide réagit sur un atome d'hydrogène en position ortho du reste phénolique et élimine une molécule d'eau en donnant ainsi naissance à un dérivé pyronique :



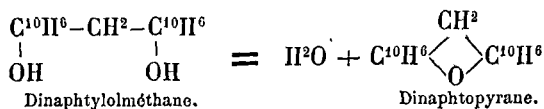
On les obtient encore par déshydratation des salols ou des dioxycétones en position ortho.

On les prépare aussi en condensant les phénols avec le

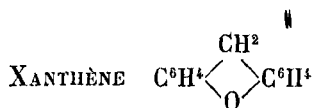
méthanal. Cette méthode appliquée au β -naphтол est probablement susceptible d'extension. La réaction se fait en deux phases. Dans la première, le méthanal se condense avec le naphтол et donne un méthylènedinaphтол :



Dans la seconde, l'agent de condensation provoque l'élimination d'une molécule d'eau entre les deux oxhydryles et donne ainsi un dérivé pyranique :



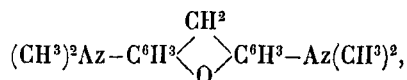
État naturel. — Les dérivés de la xanthone se retrouvent dans le règne végétal; c'est ainsi que la gentiane renferme une trioxyxanthone et qu'une dioxyxanthone existe dans l'urine des vaches nourries avec les feuilles du manglier.



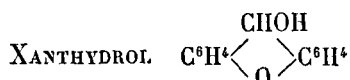
Syn. : Oxyde de méthylènediphénylène, diphénoxyrane.

On l'obtient en réduisant la xanthone ou les oxyxanthones. Il fond à 99° et bout à 312°. Fondu avec un alcali, il donne de l'o.dioxybenzophénone.

Le *tétraméthylédiaminopyrane* :



est la leucobase de la *pyronine*. Ce corps [fond à 116°; on le prépare en déshydratant, au moyen de l'acide sulfurique, le tétraméthylédiaminodioxydiphénylméthane.

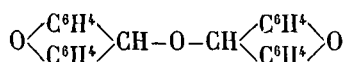


Syn. : Diphénopyranol.

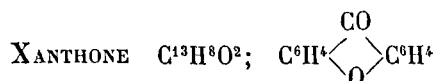
On le prépare par la réduction ménagée de la xanthone (poudre de zinc et soude caustique).

Ce corps fond à 122°-124°.

Chauffé à 150° pendant plusieurs jours avec de la ligroïne, il donne l'éther oxyde correspondant :



Oxydé, il régénère la xanthone.



Syn. : Oxyde de diphénylnécétone, diphénopyrone.

On l'obtient en traitant le salicylate de phényle ou l'acide o. phénoxybenzoïque par l'acide sulfurique concentré, en diazotant l'orthodiaminobenzophénone, en distillant en présence de chaux le fluorane ou l'acide hydrofluoranique, ou enfin en distillant simplement l'acide salicylique. On a encore observé sa production dans l'action de l'oxyde de plomb sur le phénol.

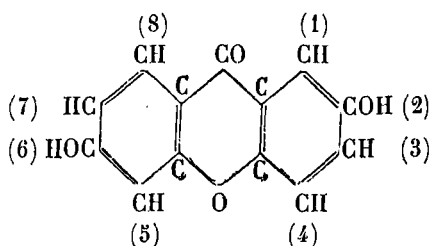
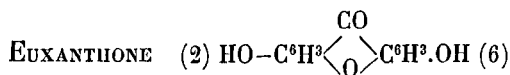
La xanthone fond à 174° et bout à 350°; elle ne se combine ni à la phénylhydrazine, ni à l'hydroxylamine. Fondue avec précaution avec de la potasse, elle donne la dioxybenzophénone.

La xanthone peut donner naissance à quatre isomères par le remplacement d'un atome d'hydrogène par un oxhydryle.

Ces quatre isomères sont connus, on les obtient en condensant l'acide salicylique avec la pyrocatechine, la résorcine ou l'hydroquinone.

L'*oxyxanthone 2* donne un dérivé acétylé, fusible à 161°.

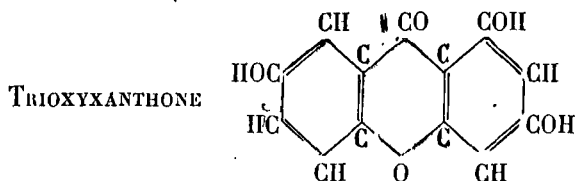
L'*oxyxanthone 4* fond à 224° et se sublime facilement.



Syn. : Dioxyxanthone 2.6.

On la trouve à l'état libre et à l'état de combinaison avec l'acide glucuronique dans le jaune indien (purrhée ou piourry), matière colorante retirée de l'urine des bestiaux nourris avec des feuilles de manglier (*Rhizophora mangle*). Pour la préparer, on fait bouillir le jaune indien avec de l'acide sulfurique étendu, on laisse refroidir, on étend d'eau, on recueille le précipité et on le purifie par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide carbonique.

L'euxanthone fond à 240°. Traitée par la potasse en fusion, elle donne de la résorcine et de l'hydroquinone.



Syn. : Gentiséine.

La gentiséine s'obtient en déméthylant au moyen de l'acide iodhydrique la *gentisine*, principe immédiat contenu dans la racine de gentiane (*Gentiana lutea*) et qui en est l'éther monométhylique.

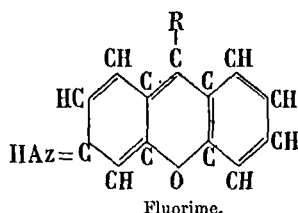
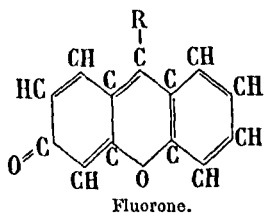
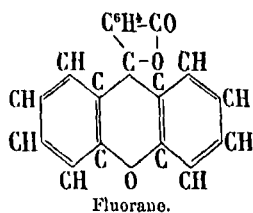
On obtient synthétiquement la gentiséine, en condensant au moyen de l'anhydride acétique l'acide gentisique (hydroquinonecarbonique) avec la phloroglucine. La méthylation de la gentiséine par l'iodure de méthyle et la potasse donne naissance à la *gentisine*.

La gentiséine fond à 315°; elle est soluble dans les lessives

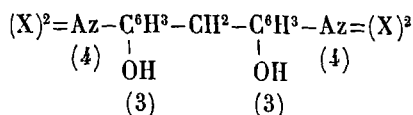
alcalines, et elle se dédouble en ses générateurs sous l'influence de la potasse en fusion.

La *gentisine* ou *gentisin* forme de longues aiguilles jaunes qui brunissent vers 200° et se subliment entre 300° et 400° en se décomposant en majeure partie.

On peut rapprocher des xanthonés certains dérivés des phtaléines que l'on a désignés sous le nom de *fluoranes*, de *fluorones* et de *fluorimes* et qui répondent aux schémas suivants :

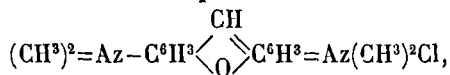


Les *pyronines* font partie du groupe des fluorimes. On les obtient en déshydratant au moyen de l'acide sulfurique les dérivés alcoylés à l'azote du *diaminodioxydiphénylméthane* :

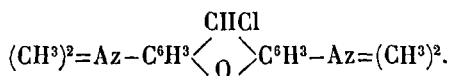


et en oxydant le pyrane obtenu.

La pyronine ordinaire répond à la formule :



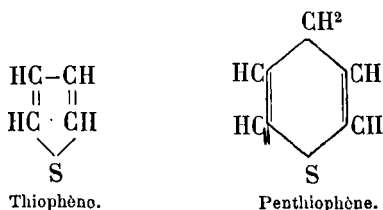
ou en adoptant les vues de M. Rosenstiehl à :



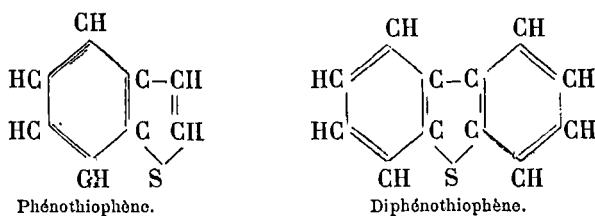
Elle teint en rose la soie et le coton mordancé au tannin. Ses solutions sont fluorescentes.

CHAINES FERMÉES POSSÉDANT COMME MAILLE UN ATOME DE SOUFRE

Le soufre, comme l'oxygène, peut fermer sur elle-même une chaîne linéaire d'atomes de carbone, et les composés ainsi obtenus présentent leur maximum de stabilité quand la chaîne cyclique renferme quatre ou cinq atomes de carbone et possède, de plus, deux liaisons éthyléniques. Les deux noyaux fondamentaux de ce groupe seront donc représentés par les schémas suivants :



qui en font des dérivés tout à fait analogues au furfurane et au pyrane. Ces mêmes noyaux peuvent avoir une partie commune avec d'autres noyaux cycliques et donner ainsi naissance, en prenant le thiophène et le benzène pour exemples, aux corps suivants :



De tels corps sont connus.

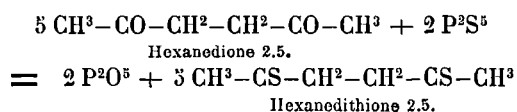
Chacun d'eux peut, par remplacement des atomes d'hydrogène du noyau thiophénique ou du noyau aromatique par des méthyles, des oxhydrides, des carboxyles, etc., donner naissance à des homologues, à des phénols ou à des acides correspondants.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau thiophénique par un oxhydride donne naissance à des corps dont la fonction est de tous points assimilable à la fonction phénolique.

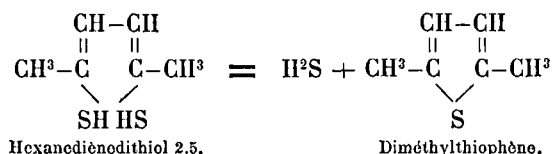
DÉRIVÉS THIOPHÉNIQUES

Préparations. — On obtient les dérivés du thiophène en chauffant avec le sulfure de phosphore les corps possédant deux fonctions cétoniques en position γ . Ainsi, l'acétylacetone (hexanedione 2.5) donne naissance au diméthylthiophène :

Le mécanisme de la réaction est le suivant : le sulfure de phosphore remplace les atomes d'oxygène de la molécule par du soufre et donne ainsi une dithione :

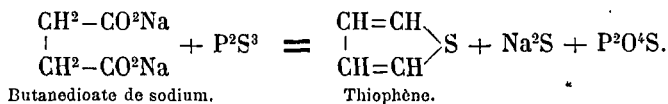


puis il s'élimine de l'hydrogène sulfuré et l'on obtient le diméthylthiophène, dont la formation s'explique mieux avec la forme tautomère de la cétone sulfurée :

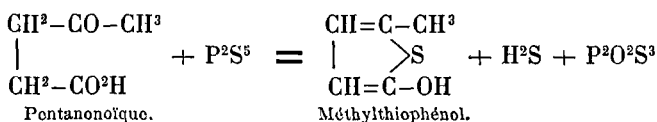


On peut, au lieu d'opérer avec une dicétone en position 1.4, se servir d'une cétone acide ou d'un diacide dans la même position, mais à condition de remplacer le pentasulfure de phosphore par le trisulfure de phosphore qui se comporte

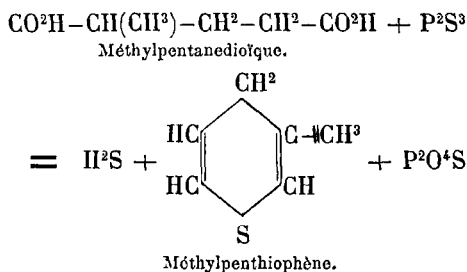
comme agent de réduction : ainsi, le butanedioate de sodium donne naissance au thiophène :



Si l'on opère avec le pentasulfure, on obtient des thiophènes à fonction phénolique ; ainsi, le pentanonoiïque (acide lévulique) donne naissance à un phénol thiophénique :



En remplaçant dans ces opérations le diacide 1.4 par un diacide 1.5, on donne naissance au penthiophène ou à ses dérivés ; ainsi, l'acide méthylglutarique (méthylpentanedioïque) forme avec le trisulfure de phosphore, le méthylpenthiophène :



Historique. — Le premier terme de la série, le thiophène, a été découvert par M. V. Meyer dans le benzène provenant de la distillation de la houille, mais bien longtemps auparavant (1844), Laurent avait isolé le *thionessal* qui a été reconnu par MM. Baumann et Fromm comme le tétraphénylthiophène.

Propriétés. Le noyau du thiophène se comporte comme le noyau benzénique, il donne directement naissance par action des halogènes, Cl et Br, à des dérivés de substitution. L'acide nitrique fournit de même des dérivés nitrés.

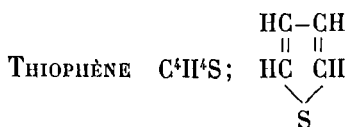
On obtient, comme dans la série benzénique, les homologues du thiophène en faisant réagir sur les dérivés iodés du thio-

phène les iodures alcooliques en présence du sodium, ou encore, les bromures alcooliques sur le thiophène en présence du chlorure d'aluminium; de même, les chlorures d'acides réagissent en présence du chlorure d'aluminium pour donner naissance à des cétones. Enfin, pour compléter l'analogie, les homologues du thiophène sont oxydés pour former des acides mono- ou polybasiques, possédant comme noyau le thiophène; le nombre de fonctions acide qui se forme ainsi est égal au nombre de chaînes latérales que possède ce dernier.

Le thiophène et ses homologues ne fixent pas les iodures alcooliques comme le font les sulfures d'alcoyles.

On trouve le thiophène et quelques-uns de ses homologues dans le goudron de houille.

Les dérivés du penthiophène se comportent et se préparent en général comme ceux du thiophène, mais ils s'en distinguent par leur peu de résistance aux agents d'oxydation qui ouvrent la chaîne cyclique.



Le thiophène existe dans le benzène préparé au moyen du goudron de houille. Le carbure ainsi obtenu en renferme environ 0,6 p. 100.

On obtient de petites quantités de thiophène en faisant passer de l'éthylène ou de l'acétylène sur le soufre ou la pyrite chauffés. Le paraldehyde et l'éthane-oxy-éthane donnent également du thiophène quand on les chauffe à 300° avec du sulfure de phosphore.

On prépare le thiophène en chauffant le succinate de sodium avec le trisulfure de phosphore.

On peut aussi l'extraire du benzène. Pour cela, on agite le benzène avec de l'acide sulfurique concentré qui enlève le thiophène, ce dernier se sulfonant plus facilement que le benzène. On distille ensuite la solution sulfurique dans un courant de vapeur d'eau. Le thiophène est désulfoné et est entraîné par la vapeur d'eau; on le recueille, on le lave avec une

solution alcaline, on le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie.

Obtenu ainsi, il renferme environ 30 p. 100 de benzène ; pour l'avoir tout à fait pur, il faut recommencer le même traitement en présence de ligroïne.

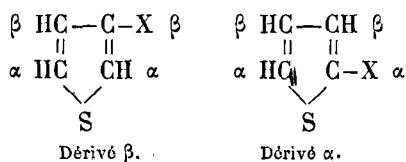
C'est un liquide incolore, très mobile, bouillant à 84°. Sa densité est de 1,062 à 23°. Il est insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on le fait passer dans un tube chauffé au rouge, il donne le dithiényle, fusible à 83°, et dont la formation est tout à fait comparable à celle du biphényle en partant du benzène.

Le thiophène, mis en présence d'acide sulfurique et des corps qui renferment deux fonctions cétoniques côte à côte, donne naissance à des matières colorantes ; c'est ainsi que se comportent l'alloxane, l'isatine, la phénanthrènequinone, le benzile.

L'isatine, en particulier, donne naissance à une belle matière colorante bleue désignée sous le nom d'*indophénine*.

Le thiophène peut donner naissance par une seule substitution à deux isomères, un que l'on désigne sous le nom d' α - et l'autre sous celui de β :



MÉTHYLTHIOPHÈNES

Syn. : Thiotolènes.

Les deux isomères α et β sont connus.

L' α -méthylthiophène bout à 126°, le β -méthylthiophène bout à 113°, ils existent tous les deux dans le toluène retiré du goudron de houille.

DIMÉTHYLTHIOPHÈNES

Syn. : Thioxènes.

La théorie prévoit quatre diméthylthiophènes ; trois sont connus :

Le *dérivé 1.2* bout à 136°;

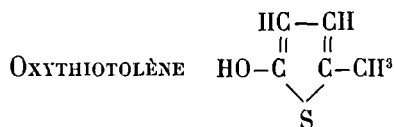
Le *dérivé 1.3* bout à 133°;

Le *dérivé 2.3* bout à 145°.

Le *phénylthiophène* obtenu avec l'acide benzoylpropionique fond à 44°; le tétraphénylthiophène ou *thionessal*, préparé en chauffant la thiobenzaldéhyde, fond à 184°.

PHÉNOLS THIOPHÉNIQUES

Le premier terme de la série, susceptible d'exister sous deux formes isomériques, n'est pas connu.



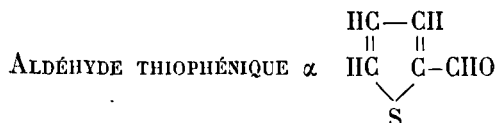
Syn. : Oxyméthylthiophène.

Obtenu au moyen de l'acide lévulique (pentanonoïque 4), ce corps bout vers 200°. Il est soluble dans les alcalis et l'acide carbonique le précipite de ces solutions.

ALCOOLS THIOPHÉNIQUES

L'alcool thiénylique α (thiophèneméthylol 1) est obtenu dans l'hydrogénation de l'aldéhyde correspondant; il possède une odeur aromatique et bout à 207°.

ALDÉHYDES THIOPHÉNIQUES



Syn. : Thiophèneméthylal 1.

Ce corps s'obtient en chauffant l'acide thiénylgyoxylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$, qui perd de l'acide carbonique en fournissant l'aldéhyde.

C'est un liquide huileux possédant l'odeur d'amandes amères. Il bout à 198°.

Traité par la potasse, il donne, comme le phèneméthylal (aldéhyde benzoïque) l'acide et l'alcool correspondant.

CÉTONES THIOPHÉNIQUES

On les obtient en faisant réagir les chlorures d'acides sur le thiophène en présence du chlorure d'aluminium.

La *thiophénéthylone* 1 (acétothiénone) bout à 213°, et donne par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, l'acide *thiénylglyoxylique* (thiophénéthylonoïque), qui fond à 91°, et en même temps l'acide thiophénecarbonique.

La *thiénone* (C⁶H³S)²=CO s'obtient en faisant réagir le chlorure de carbonyle sur le thiophène en présence du chlorure d'aluminium, ou en distillant le sel de calcium de l'acide thiophénecarbonique. Elle fond à 88°, et bout à 326°.

ACIDES THIOPHÉNIQUES

Ces acides se préparent : 1° en oxydant les homologues du thiophène par le permanganate de potassium en liqueur alcaline ; 2° par l'action des dérivés halogénés du thiophène (iodés ou bromés) sur le chlorométhanoate d'éthyle en présence du sodium ; 3° par l'action du chlorométhanoate d'éthyle sur le thiophène en présence du chlorure d'aluminium.



Syn. : Thiophéneméthylolique 1.

On le prépare en chauffant l'acide mucique avec le sulfure de baryum. Il fond à 126°, et bout à 260°.



Syn. : Thiophénométhylolique 2.

On l'obtient en oxydant le méthylthiophène correspondant. Il fond à 136°.

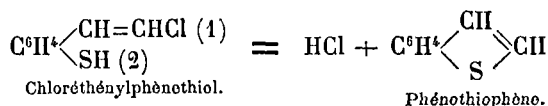


Syn. : Thiophènediméthylolique 1.2.

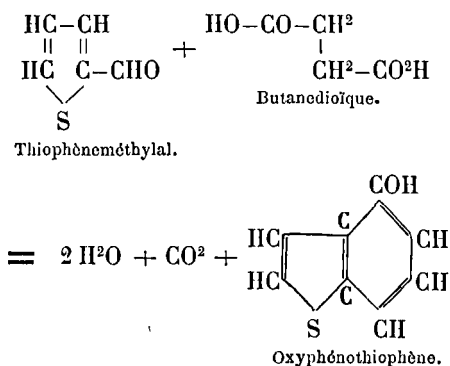
Cet acide fond à 260° en se décomposant. Il donne avec la résorcine une fluorescéine. L'acide 1.3 fond à 118°, l'acide 1.4 se sublime à 300°.

**DÉRIVÉS THIOPHÉNIQUES DONT LE NOYAU
A UNE PARTIE COMMUNE AVEC UN OU PLUSIEURS
NOYAUX CARBONÉS**

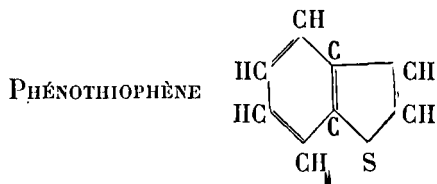
On obtient les dérivés du phénothiophène par une réaction interne effectuée par les dérivés monohalogénés à fonction éthylénique possédant une fonction phénol sulfuré (thiols) en position 1.4. Ainsi, le chloro-éthénylphénethiol donne avec la potasse alcoolique le phénothiophène :



On obtient un phénol correspondant au phénothiophène en condensant le thiophèneméthylal avec le butanedioïque :

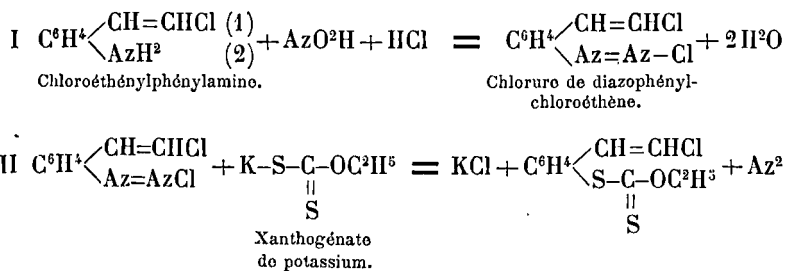


Cette réaction est susceptible d'extension, car on doit pouvoir substituer à l'aldéhyde et à l'acide leurs homologues.



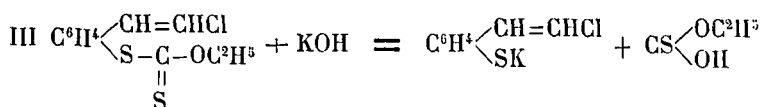
Syn. : Benzothiophène, thionaphène.

On l'obtient en partant de l'o.chloroéthénylphénylamine, que l'on diazote, et que l'on traite par une solution refroidie de xanthogénate de potassium :

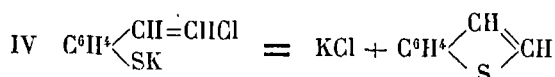


Le xanthogénate formé est soumis à l'ébullition avec la po-

tasse alcoolique. Il se détruit en laissant le thiophénol potassé correspondant :



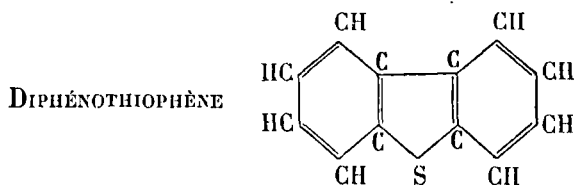
Puis l'atome d'halogène s'élimine avec l'atome de potassium, donnant le dérivé cherché :



Le phénothiophène distille avec la vapeur d'eau. Il possède une odeur de naphthalène. Il fond à 30°-32°. Son picrate fond à 149°.

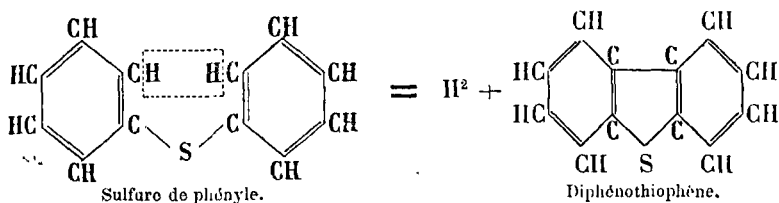
L'*oxyphénothiophène* 4 fond à 72°.

DÉRIVÉS THIOPHÉNIQUES AYANT DEUX PARTIES COMMUNES AVEC D'AUTRES NOYAUX



Syn. : Dibenzothiophène, sulfure de diphenylène.

On l'obtient en faisant passer dans un tube chauffé au rouge le sulfure de phényle ou le disulfure de phényle : $\text{C}^6\text{H}^5-\text{S}-\text{S}-\text{C}^6\text{H}^5$:



Il fond à 97° et bout à 333°.

Il s'oxyde au moyen de l'acide chromique, en donnant la sulfone correspondante, ce que ne font pas les autres dérivés thiophéniques.

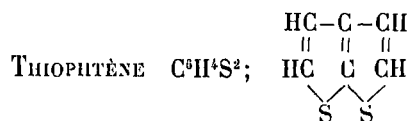
DINAPHTHOTHIOPHÈNE C¹⁰H¹²S

Syn. : Dinaphtyléthiophène.

On l'obtient en traitant à la température ordinaire le sulfure de dioxydinaphtyle par l'acide sulfurique C²⁰H¹²(OH)²S.

Il fond à 147°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, mais l'est davantage dans l'acide acétique bouillant.

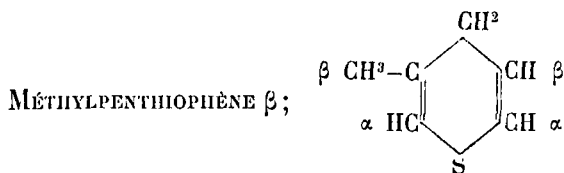
DÉRIVÉS DITHIOPHÉNIQUES AYANT UNE PARTIE DE LEUR CHAÎNE CYCLIQUE COMMUNE



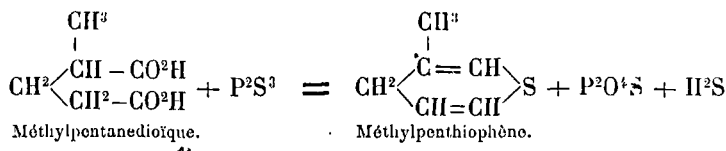
On obtient ce composé en soumettant à la distillation sèche un mélange d'acide citrique et de trisulfure de phosphore.

Il bout à 225°.

GRUPE DU PENTHIOPHÈNE



On l'obtient en chauffant avec le trisulfure de phosphore le 2-méthylbutanedioate de sodium (méthylglutarate) :

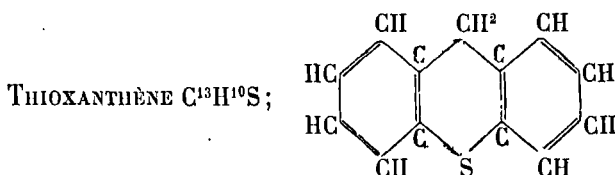


C'est un liquide très réfringent, bouillant à 134°. Le sodium ne l'attaque pas.

Il est très peu stable vis-à-vis des agents d'oxydation qui ne donnent pas de dérivés de ce corps sans ouvrir la chaîne. Le chlorure d'acétyle réagit sur lui en présence du chlorure d'aluminium pour donner la *méthylpenthio-phène-éthylone*, liquide bouillant à 235°.

Mis en présence d'acide sulfurique et d'isatine, le penthiophène donne une solution verte.

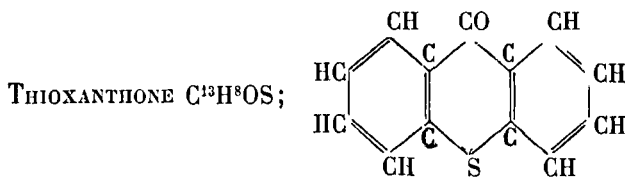
**DÉRIVÉS DU PENTHIOPHÈNE
AYANT UNE PARTIE DE LA CHAÎNE CYCLIQUE COMMUNE
AVEC D'AUTRES NOYAUX**



Syn. : Sulfure de méthylènediphénylène, diphenopenthiophène.

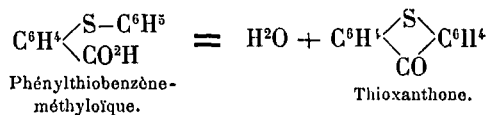
On l'obtient en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre le sulfure de phényle et de tolyle, ou encore en réduisant la cétone correspondante, la thioxanthone, par l'acide iodhydrique.

Il fond à 128°, et bout à 342°.



Syn. : Sulfure de benzophénone, diphenopenthiophénone.

Ce corps, qui est l'analogue de la xanthone, s'obtient en chauffant l'acide phénylthiosalicylique à 100° avec l'acide sulfurique :

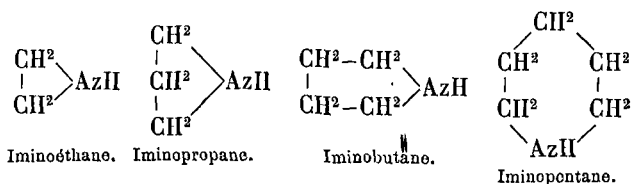


Il fond à 209°, bout à 372°, et se sublime en aiguilles jaunes.

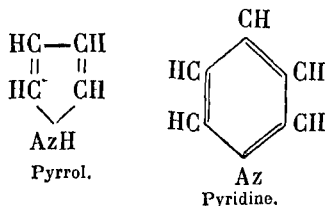
Il donne par oxydation une sulfone. La potasse le retransforme en acide phénylthiosalicylique.

CHAINES FERMÉES POSSÉDANT COMME MAILLE UN ATOME D'AZOTE

L'imidogène AzH, en remplaçant deux atomes d'hydrogène dans une chaîne linéaire d'atomes de carbone, peut donner naissance à des chaînes fermées dont les types les plus simples seraient :

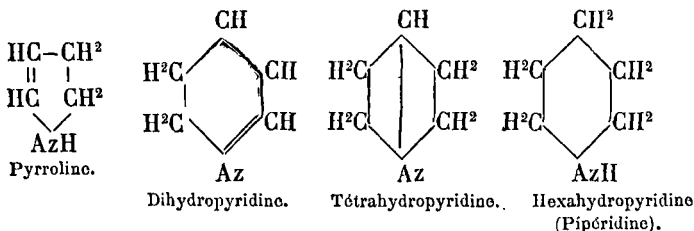


Le premier de ces corps n'est pas connu, le second offre peu d'importance, mais les deux derniers donnent naissance, par perte d'hydrogène, à des noyaux qui présentent un grand intérêt : le pyrrol et la pyridine :



Entre chacun de ces noyaux et la chaîne fermée saturée se placent des hydrures qui peuvent être obtenus par hydrogé-

nation des noyaux ou par enlèvement d'atomes d'hydrogène aux chaînes fermées saturées, tels sont :



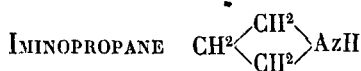
Nous allons passer en revue successivement les chaînes fermées, en commençant par les noyaux, et en étudiant ensuite les dérivés hydrogénés qui s'y rattachent.

CHAÎNES FERMÉES TRIATOMIQUES POSSÉDANT COMME MAILLE UN ATOME D'AZOTE



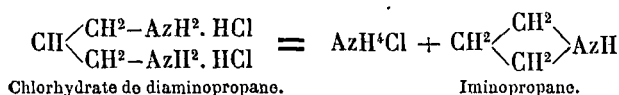
Le corps décrit sous ce nom et découvert par Ladenburg est identique avec la pipérazine (voy. ce mot). L'iminoéthane n'est donc pas connu (W. Majert et A. Schmidt).

CHAÎNES FERMÉES TÉTRATOMIQUES POSSÉDANT COMME MAILLE UN ATOME D'AZOTE

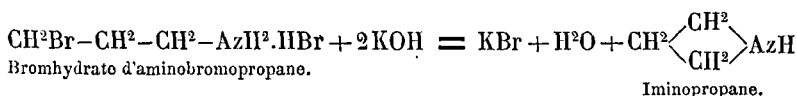


Syn. : Triméthylénimine.

Ce corps se forme à côté de la β -picoline, lorsqu'on distille à sec le chlorhydrate de diaminopropane :



On le prépare en chauffant le bromhydrate d'aminobromopropane avec une quantité limitée de lessive de soude :



C'est un liquide huileux miscible à l'eau et à l'alcool en toutes proportions.

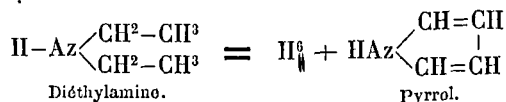
Son chloroplatinate $(\text{C}^3\text{H}^7\text{Az HCl})^2\text{PtCl}^4$ fond à 200°-203°.

CHAINES FERMÉES PENTATOMIQUES POSSÉDANT COMME MAILLE UN ATOME D'AZOTE

GROUPE DE PYRROL

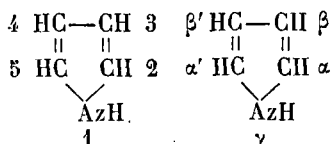
La constitution du pyrrol est établie par synthèse et découle de l'ensemble de ses propriétés.

La diéthylamine passant dans un tube chauffé au rouge fournit de l'hydrogène et du pyrrol :



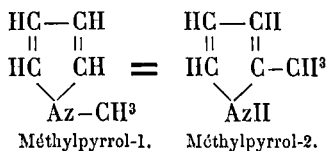
Le pyrrol, comme le benzène, est le noyau d'un grand nombre de combinaisons.

Il donne deux sortes de dérivés, suivant que la substitution s'est faite à l'azote ou au carbone. On désigne les substitutions faites à l'azote par la lettre *n* ou *v*, et les autres par les lettres grecques α , β , α' , β' , ou par des chiffres :



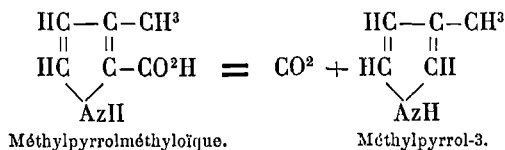
- **Préparations.** — Les homologues et les dérivés du pyrrol

4° On les prépare encore par la migration des dérivés du pyrrol ayant un reste de carbure fixé à l'azote. Cette transposition moléculaire s'effectue sous l'influence de la chaleur seule :



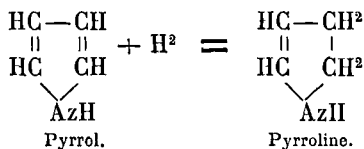
Cette même transformation s'effectue lorsqu'on chauffe le pyrrol avec les iodures alcooliques.

5° Les homologues du pyrrol ou le pyrrol se forment encore lorsqu'on distille en présence de chaux les acides pyrroliques. Ceux-ci perdent de l'anhydride carbonique et donnent le pyrrol :



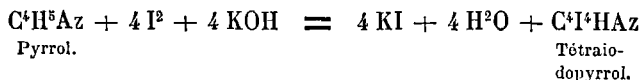
Propriétés. — Les pyrrols sont généralement liquides; ils distillent sans décomposition, mais se colorent rapidement à l'air. Ils sont peu ou pas solubles dans l'eau.

1° *Action de l'hydrogène naissant.* — Les agents d'hydrogénation alcalins transforment les pyrrols et ses homologues d'abord en dérivés dihydrogénés (pyrrolines), puis en dérivés tétrahydrogénés (pyrrolidines) :

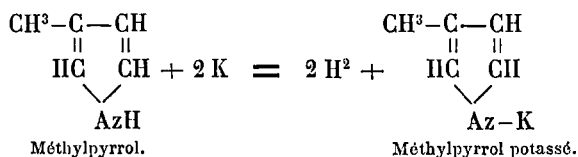


On peut utiliser pour l'obtention des dérivés dihydrogénés l'acide acétique et le zinc et pour les dérivés tétrahydrogénés l'acide iodhydrique et le phosphore.

2° *Action des éléments halogènes.* — Les éléments halogènes réagissent à froid en présence des alcalis pour donner des dérivés halogènes du noyau :

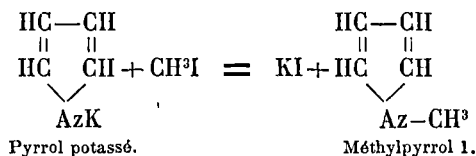


3° *Action du potassium.* — Les pyrrols réagissent à chaud sur le potassium pour donner naissance à des dérivés métalliques. C'est l'atome d'hydrogène fixé à l'azote qui est remplacé par le métal :

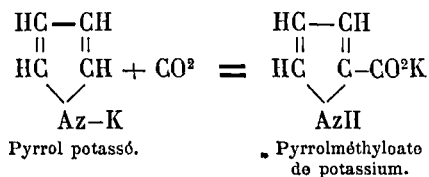


Le sodium n'effectue cette même réaction qu'incomplètement.

Ces dérivés potassés réagissent facilement sur les iodures alcooliques ou sur les chlorures d'acide pour donner des dérivés substitués à l'azote :

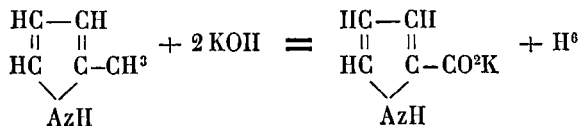


Lorsqu'on les chauffe dans un courant d'acide carbonique, ils donnent des acides pyrrolcarboniques. Ainsi le pyrrol potassé donne le pyrrolméthylate de potassium :



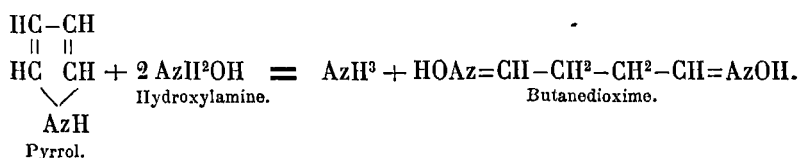
4° *Action des agents d'oxydation alcalins.* — La potasse ou la soude en fusion oxydent les chaînes latérales des homologues du pyrrol et les transforment en groupements acides.

Le 2 méthylpyrrol donne le 2 pyrrolméthylate :

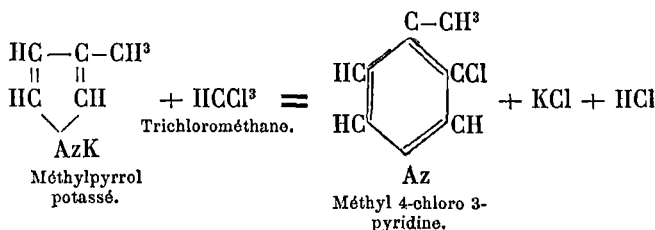


5° *Action des acides.* — Quoique le pyrrol et ses homologues possèdent un groupe AzH relié à deux atomes de carbone, ils sont très peu basiques; cependant, ils sont solubles dans les acides étendus. Les acides concentrés les transforment surtout à chaud en *rouge de pyrrol*. Ils ne se combinent pas aux iodures alcooliques. On doit donc en conclure que la fermeture de la chaîne ou la formation des doubles liaisons a modifié la basicité de l'ammoniaque.

6° *Action de l'hydroxylamine.* — L'hydroxylamine réagit sur le pyrrol et sur ses homologues pour ouvrir la chaîne et donner naissance à des dioximes. Ainsi, le pyrrol lui-même engendre la dioxime de l'aldéhyde succinique :

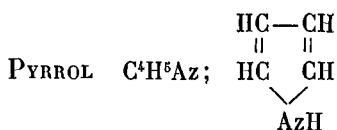


7° *Action du chloroforme ou du bromoforme.* — Le chloroforme ou le bromoforme réagissent sur le pyrrol potassé ou sur ses homologues en présence de l'éther absolu pour donner des pyridines chlorées ou bromées en position 3 (β) :



C'est là une réaction intéressante qui montre avec quelle facilité la chaîne peut s'ouvrir.

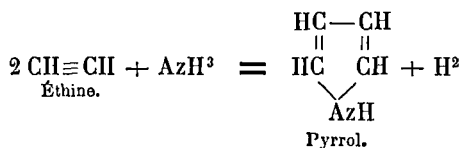
Réactions colorées. — Le pyrrol et ses homologues colorent en rouge pourpre un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique et soumis à leurs vapeurs.



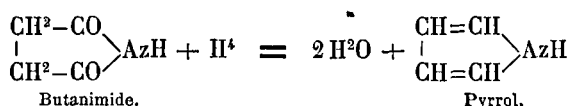
Le pyrrol a été trouvé par Runge dans les huiles provenant de la distillation des matières animales, mais c'est Anderson qui l'a isolé à l'état de pureté et en a établi la composition.

Pour le préparer, on utilise la portion des huiles provenant de la distillation des os et passant de 115° à 120°. On les additionne d'un excès de potasse caustique solide et l'on fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Quand toute la potasse est fondue, on décante la partie surnageante qui renferme les bases pyridiques. La masse potassique refroidie est pulvérisée, lavée à l'éther anhydre et ensuite additionnée d'eau. Le pyrrol est mis en liberté; on distille, il passe à la distillation, on le décante, on le sèche et on le rectifie.

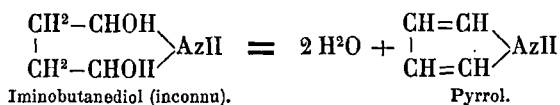
On l'obtient synthétiquement en condensant au rouge l'éthine (acétylène) avec de l'ammoniaque :



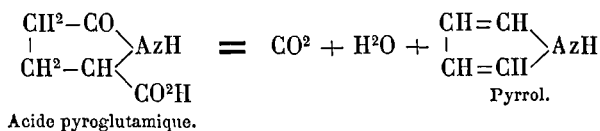
en distillant le succinimide sur de la poudre de zinc :



Il est probable qu'il se forme d'abord l'alcool correspondant qui perd ensuite de l'eau pour donner le pyrrol :



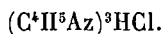
On l'obtient encore en chauffant l'acide pyroglutamique :



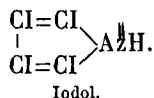
Le pyrrol est un liquide incolore, il possède une saveur brûlante et une odeur rappelant celle du chloroforme. Il bout à 131°. Sa densité à 12° est de 0,975.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et insoluble dans les dissolutions alcalines étendues. Chauffé avec les acides dilués, le pyrrol donne naissance à un précipité rouge désigné sous le nom de *rouge de pyrrol* qui est formé par condensation avec élimination d'ammoniaque. Le précipité offre une composition variable.

L'acide chlorhydrique en solution étherée fournit le chlorhydrate d'un tripyrrol :

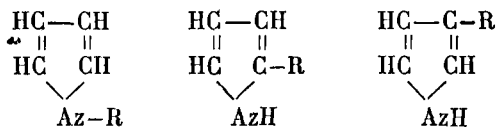


Le pyrrol donne un dérivé tétraiodé qui a reçu une application thérapeutique comme antiseptique; on le désigne sous le nom d'*iodol* :



On l'obtient en faisant réagir l'iode sur le pyrrol en présence des alcalis. Il se forme encore lorsqu'on chauffe le tétrachloropyrrol (obtenu dans la réduction du produit de l'action du perchlorure de phosphore sur le succinamide) par l'iodure de potassium. Il se présente sous forme de prismes jaunes fondant à 140°. Il est insoluble dans l'eau.

Le pyrrol peut donner naissance par une seule substitution à trois dérivés isomériques, suivant que ce sont les atomes d'hydrogène fixés à l'azote ou au noyau qui sont remplacés :



Les deux derniers sont les véritables homologues du pyrrol.

DÉRIVÉS DU PYRROL SUBSTITUÉS A L'AZOTE

On les obtient, soit en faisant réagir les iodures alcooliques sur les dérivés potassés du pyrrol, soit synthétiquement en faisant réagir les amines primaires sur les corps capables de fournir le noyau pyrrolique, par exemple en distillant les mucates de bases primaires.

Le 1-*méthylpyrrol* bout à 113°; le 1-*éthylpyrrol* bout à 131°; le 1-*phénylpyrrol* fond à 62°; le 1-*benzylpyrrol* fond à 247° et bout vers 370°; le 3-*pyridylpyrrol* bout à 251°.

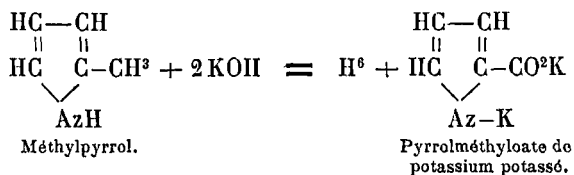
HOMOLOGUES DU PYRROL

Les homologues du pyrrol se trouvent dans les produits de la distillation des os.

Le 2-*méthylpyrrol* bout à 148°; le 3-*méthylpyrrol* bout à 143°; le 2,3-*diméthylpyrrol* bout à 165°; le 2,5-*diméthylpyrrol* bout à 160°; le 2-*éthylpyrrol* bout à 160°; le 3-*phénylpyrrol* fond à 129° et bout à 272°.

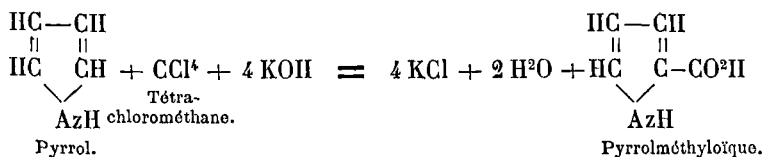
ACIDES DU GROUPE DU PYRROL

On les obtient par des procédés analogues à ceux qui sont employés dans la série benzénique, mais on ne peut pas utiliser l'oxydation en milieu acide, car il y a formation préalable du rouge de pyrrol; on utilise généralement l'oxydation par fusion avec un alcali, la potasse par exemple :

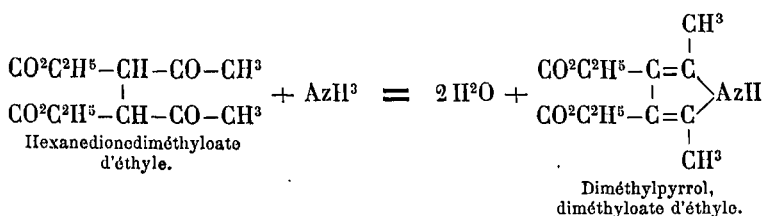


On les prépare aussi en fixant l'acide carbonique sur les pyrrols potassés, ou en chauffant les pyrrols avec une solution aqueuse de carbonate d'ammonium.

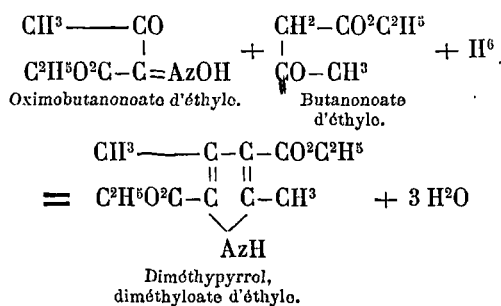
Ils se forment encore lorsque l'on fait réagir sur les pyrrols le tétrachlorométhane en présence de potasse en solution alcoolique :



On les obtient en faisant réagir l'ammoniaque en solution alcoolique sur les dicétones 1.4 possédant un groupement à fonction acide :



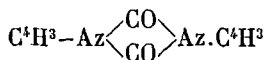
Enfin, la réduction d'un mélange d'éther isonitroso-acétique et d'éther acéto-acélique leur donne encore naissance :



Les acides du groupe pyrrolique sont solides.

Le *pyrrolméthylloïque 2* (α pyrrolcarbonique) fond à 192°, le *pyrrolméthylloïque 3* (β -pyrrolcarbonique) fond à 162°; le *méthyl-2-pyrrol-3-méthylloïque* fond à 169°; le *méthyl-3-pyrrolméthylloïque* fond à 142°.

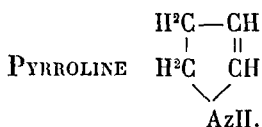
On désigne sous le nom de *pyrrocolle* la diamide carbonique du pyrrol :



que l'on obtient dans la distillation de la gélatine ou en chauffant le pyrrolméthylolique avec de l'éthanoïde (anhydride acétique). Ce corps se sublime sans fondre.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DU PYRROL

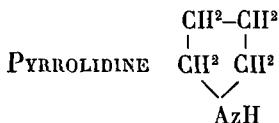
1° Dérivés dihydrogénés.



Syn. : Dihydropyrrol.

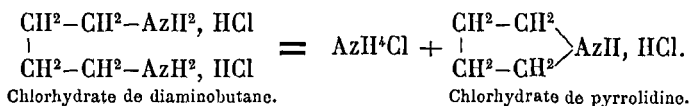
On le prépare en hydrogénant le pyrrol au moyen de l'acide acétique et de la poudre de zinc. C'est un liquide bouillant à 91°, possédant l'odeur ammoniacale et soluble dans l'eau. Ce corps se comporte comme une amine secondaire, donnant un dérivé nitrosé fusible à 38° et un iodométhylate.

2° Dérivés tétrahydrogénés.



Syn. : Iminobutane, tétraméthylénimine, tétrahydropyrrol.

On l'obtient en chauffant pendant plusieurs heures la pyrroline avec de l'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge. On la prépare encore en distillant le chlorhydrate de diaminobutane (Ladenburg) :

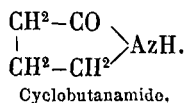


La pyrrolidine bout à 88°, sa densité à 0° est de 0,879. Elle possède une odeur de pipéridine et est soluble dans l'eau en toutes proportions. Elle se comporte comme une amine secon-

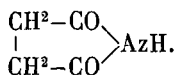
daire; son dérivé nitrosé est huileux et ne bout pas sans décomposition.

Le dérivé méthylé à l'azote, la *1-méthylpyrrolidine*, bout à 81°-83°; enfin la *nicotine* (voyez ce mot) est une pyridylpyrrolidine (Pinner).

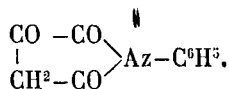
On peut faire rentrer dans ce groupe les dérivés de la série grasse en chaîne fermée comme l'amide interne dérivé de l'amino-4-butanoïque et désigné sous le nom de butyrolactame :



Ce corps deviendrait ainsi une cétopyrrolidine ou pyrrolidone; de même les imides dérivés du butane seraient des dicétopyrrolidines comme le butanimide :

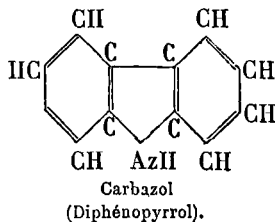
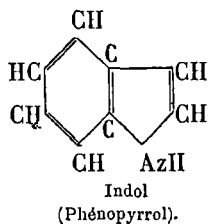


On pourrait encore y ranger le dérivé phénylimidé (anile) de l'éther oxalacétique que l'on désigne sous le nom de *xanthoxalanile* et qui serait une tricétopyrrolidine :



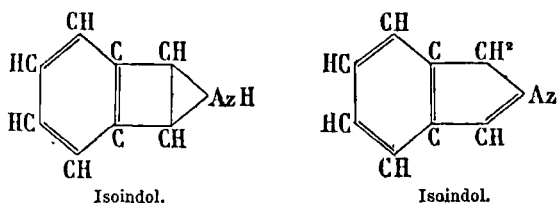
DÉRIVÉS DU PYRROL AYANT UNE PARTIE COMMUNE AVEC UN AUTRE NOYAU

Le pyrrol peut avoir une partie de sa chaîne commune avec un ou deux noyaux et donner naissance, en prenant comme type le benzène, aux dérivés suivants :



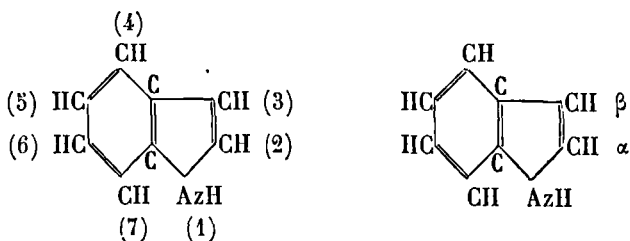
Ces corps sont connus et servent de noyau à des dérivés importants, car la matière colorante de l'indigo est un dérivé de l'indol.

Le pyrrol en se fusionnant avec un noyau benzénique peut donner naissance à une troisième série de dérivés. Mais alors les doubles liaisons du composé primitif sont modifiées et les corps ainsi formés doivent être considérés comme des isopyrrols qui peuvent répondre à l'une des deux formules suivantes :



GRUPE DE L'INDOL

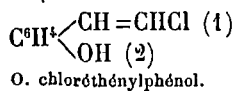
Nomenclature. — Les dérivés de l'indol sont rapportés au noyau et leur place dans la molécule est indiquée par des lettres ou par des chiffres comme l'indiquent les schémas ci-dessous :



Il vaut mieux employer la notation exclusivement chiffrée.

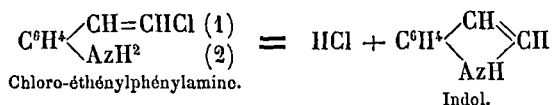
Préparations. — 1° *Au moyen des amines phénoliques à fonction éthylénique halogénée.*

Nous avons vu que lorsque l'on traite par la potasse l'o. oxychlorostyrolène :



il y a fermeture de la chaîne et formation du phénofurfurane ; de

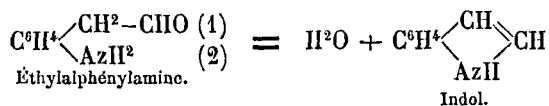
même, en opérant avec l'o. aminochlorostyrolène, on obtient, par élimination d'acide chlorhydrique, l'indol :



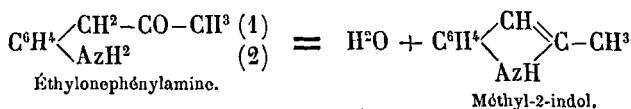
En employant les bases secondaires dérivées de l'o. aminochlorostyrolène, on obtient des indols substitués à l'azote.

2° *Au moyen des amines phénoliques à fonction aldéhyde ou cétonique en position 1.4.* — Les amines phénoliques à fonction aldéhyde ou cétonique 1.4 donnent, par déshydratation, naissance à l'indol ou à ses homologues.

L'éthylalphénylamine fournit ainsi l'indol :

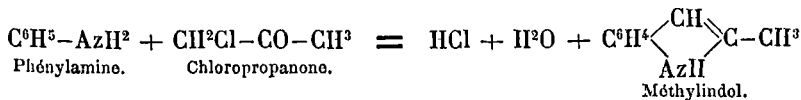


La propylonéphénylamine donne le méthylindol :



L'oxygène aldéhydique ou cétonique s'élimine à l'état d'eau avec un atome d'hydrogène du carbone voisin et un atome d'hydrogène du groupement amidogène et la chaîne se ferme.

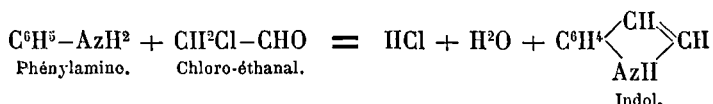
3° *Au moyen des amines phénoliques et des cétones ou des aldéhydes halogénés 1.2.* — Les amines phénoliques réagissent sur les chlorocétones ou bromocétones 1.2 pour donner, avec élimination d'eau et d'hydracide, naissance à des homologues de l'indol. Ainsi, la chloropropanone donne avec l'aniline le méthylindol :



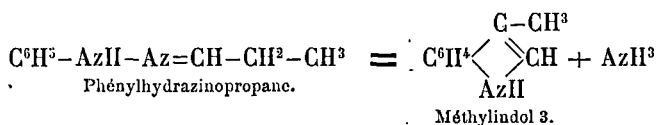
On peut supposer que dans une première phase l'atome d'élément halogène s'élimine avec un atome d'hydrogène du

noyau de l'amine en position ortho et on retombe alors dans le cas précédent.

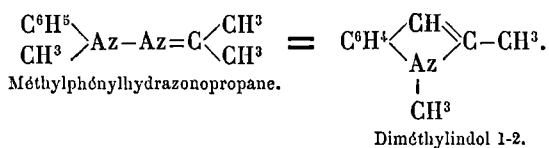
Les aldéhydes halogénés réagissent de même; le chloro-éthanal donne naissance à l'indol :



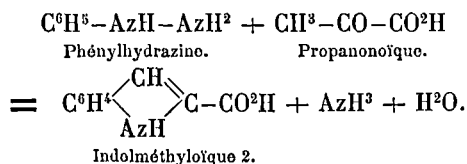
4° *Au moyen des phénylhydrazones.* — Les phénylhydrazones des aldéhydes, des cétones ou des acides cétoniques 1.2 chauffés avec de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de zinc, à 180°, donnent naissance, par perte d'ammoniaque, à des homologues de l'indol (E. Fischer) :



Les hydrazones dérivées des hydrazines secondaires dissymétriques donnent des indols substitués à l'azote :



5° *Au moyen des phénylhydrazines et du propanoïque.* — L'acide pyruvique réagit avec facilité sur la phénylhydrazine et sur ses dérivés monosubstitués dissymétriques en présence des acides chlorhydrique, sulfurique et phosphorique pour donner des dérivés de l'indol à fonction acide :



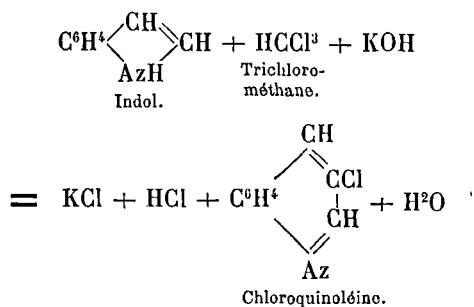
6° *Au moyen des acides β -cétoniques et de la phénylhydrazine.* — Les éthers β -cétoniques donnent parfois des dérivés de l'indol lorsqu'on les chauffe avec la phénylhydrazine en présence d'acide sulfurique, mais il se forme le plus souvent des pyrazolones.

Propriétés. — L'indol et ses homologues dont le groupement alcoylé n'est pas fixé à l'azote sont généralement solides. Ils distillent sans décomposition et possèdent une odeur de matière fécale très intense. Les phénylindols sont dépourvus d'odeur et ne sont pas volatils.

Les homologues de l'indol sont plus stables vis-à-vis des acides que le pyrrol, ils se dissolvent dans les acides concentrés d'où l'eau les reprécipite. Cependant, mis au contact de l'acide sulfurique concentré, ils perdent de l'ammoniaque. Oxydés par fusion avec la potasse, ils donnent, comme le pyrrol, des acides correspondant au dérivé employé (indolméthyloliques).

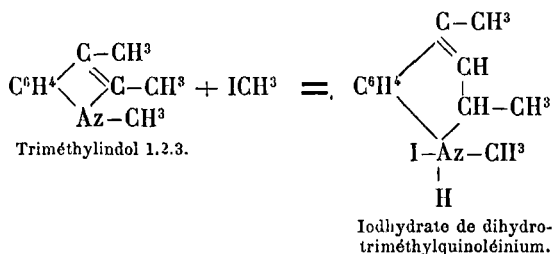
Les dérivés indoliques qui ne sont pas substitués à l'azote donnent avec l'acide azoteux des dérivés nitrosés.

Les dérivés indoliques mis en présence de chloroforme et d'éthylate de sodium ouvrent leur chaîne, comme les dérivés pyrroliques, et donnent des dérivés chlorés de la phénopyridine (quinoléine) :



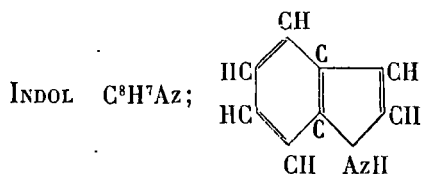
Ce même passage à la chaîne quinoléique s'effectue dans les mêmes conditions, chose remarquable, sous l'influence du méthane iodé : ainsi, l'indol donne naissance à une triméthyl-dihydroquinoléine. Il y a d'abord formation du triméthylindol,

puis celui-ci ouvre sa chaîne en donnant une triméthylidihydroquinoléine :



Inversement, cet iodhydrate de triméthylquinoléine chauffé dans un courant d'anhydride carbonique perd de l'iodure de méthyle et fournit du triméthylindol 1.2.3, réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

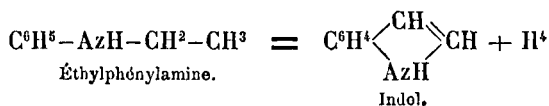
L'histoire des dérivés indoliques offre donc beaucoup d'analogie avec celle des dérivés du pyrrol. Les indols et les dérivés de l'indol dont les atomes d'hydrogène du noyau indolique sont remplacés par des restes carbonés ou acides, colorent en rouge, en solution alcoolique, un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique. Ils donnent avec l'acide picrique des combinaisons bien cristallisées généralement rouges.



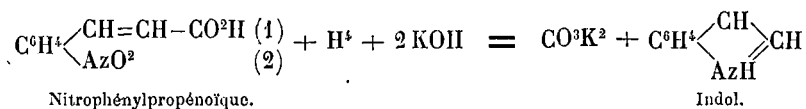
Syn. : Benzopyrrol, phénopyrrol.

L'indol a été découvert par von Baeyer dans les produits de réduction obtenus en chauffant à 400° avec la poudre de zinc l'oxindol, l'isatine et l'indigo.

Indépendamment des synthèses que nous avons décrites, on obtient l'indol en faisant passer dans un tube chauffé au rouge l'éthylaniline :



en réduisant par la limaille de fer, en présence de potasse, l'acide orthonitrocinnamique :



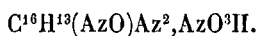
Il se forme en grande quantité dans la fermentation des matières albuminoïdes sous l'influence de certains ferments (*Bacillus coli*), en particulier ceux qui se trouvent normalement dans le pancréas. On peut l'extraire de ce produit.

On le prépare en réduisant l'indigo par l'étain et l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration. On évapore à sec le produit de la réduction et on distille sur la poudre de zinc. L'huile passée à la distillation est lavée à l'acide chlorhydrique étendu puis redistillée; l'indol cristallise alors.

Il forme des lamelles incolores fusibles à 52° et bouillant à 245°. Il est entraînable par la vapeur d'eau et possède une odeur rappelant celle des matières fécales (naphtylamine). On le trouve du reste en petite quantité dans les excréments des carnivores.

Il est peu basique et se résinifie facilement sous l'influence des acides. Son dérivé nitrosé fond à 172°.

L'indol, traité en solution aqueuse, par l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses, donne une coloration rouge sang due à la formation de *nitrate de nitrosoindol* :



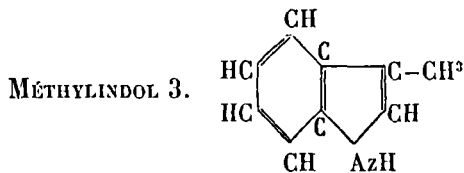
Réaction colorée. — On ajoute au liquide supposé contenir de l'indol quelques gouttes d'une solution de nitrite de sodium au centième, puis, peu à peu, de l'acide sulfurique concentré; il se développe une coloration rouge pourpre.

Cette réaction est considérée comme caractéristique de l'indol. Elle doit s'appliquer aux homologues de ce dernier qui ne sont pas substitués à l'azote.

HOMOLOGUES DE L'INDOL OU LE RESTE CARBONÉ EST FIXÉ A L'AZOTE

— Le *méthylindol* fond à 239° et l'*éthylindol* à 247°.

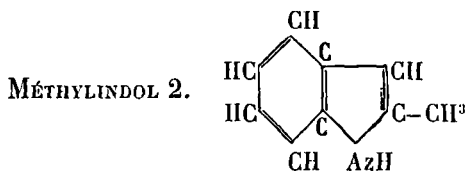
HOMOLOGUES DE L'INDOL



Syn. : Scatol.

On le trouve à côté de l'indol dans les produits excrémentitiels des carnivores, dans les produits de la fermentation de l'albumine, ou dans les produits de dédoublement de cette dernière par fusion avec un alcali.

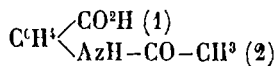
On le prépare synthétiquement au moyen du phénylhydrazinopropane, ou encore en chauffant vers 200° un mélange d'aniline, de glycérine et de chlorure de zinc. Il fond à 95°, bout à 265° et possède une odeur intense de matière fécale.



Syn. : Méthyletol.

Obtenu par les procédés que nous avons décrits, il fond à 69°.

Fondu avec un alcali, il donne l'acide monobasique correspondant, l'indolméthyloïque 2. Oxydé au moyen du permanganate de potassium, il ouvre la chaîne à l'endroit de la double liaison et fournit l'acide éthanoylamidobenzoïque :



ACIDES INDOLCARBONIQUES

ACIDE 2-INDOLCARBONIQUE $C^8H^6Az-CO^2H$

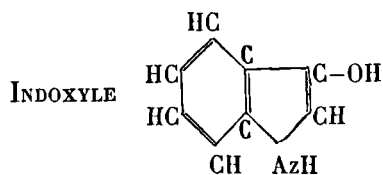
Syn. : Acide α -indolcarbonique.

On l'obtient en oxydant le méthylindol correspondant, ou au moyen de la phénylhydrazone de l'acide pyruvique.

Il fond à 200°.

L'acide 3-indolcarbonique $C^8H^6Az-CO^2H \beta$ obtenu au moyen du scatol fond à 218° en se décomposant.

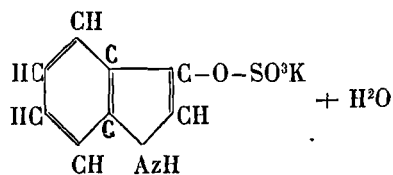
DÉRIVÉS OXYGÉNÉS DE L'INDOL



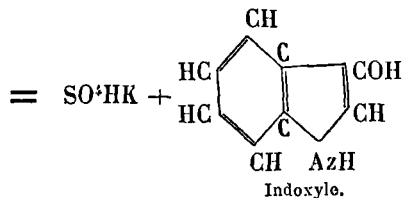
Syn. : Oxindol β , 3-oxindol.

L'indoxyle n'est autre chose qu'un phénol pyrrolique.

On l'obtient en chauffant avec un acide le sulfate acide d'indoxyle ou le sel de potassium correspondant :



Sulfate d'indoxyle et de potassium.

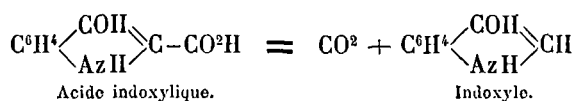


L'éther sulfurique de l'indoxyle se trouve normalement dans l'urine des carnivores où il est désigné sous le nom d'*indican*;

il a été confondu avec l'indican de l'*isatis tinctoria* qui est un glucoside donnant de l'indigo par dédoublement.

On caractérise l'indoxyle par la réaction suivante qui porte le nom de *réaction de l'indoxyle*; on ajoute au produit contenant de l'indoxyle du perchlorure de fer, à froid; il se forme ainsi du bleu d'indigo (indigotine).

On obtient encore l'indoxyle en décomposant l'acide indoxylique sous l'influence de la chaleur :



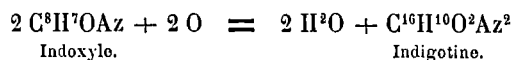
Cette réaction se fait au voisinage du point de fusion de l'acide.

On le prépare en fondant l'indigoline avec de la potasse et en opérant dans une atmosphère exempte d'oxygène.

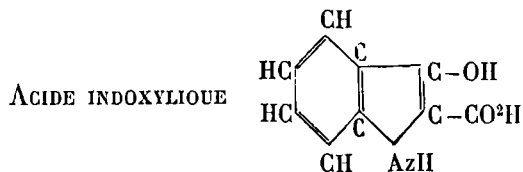
L'oxindol se présente sous forme d'une huile soluble dans l'eau en donnant une solution jaune fluorescente.

Il est peu stable et se résinifie avec facilité. L'acide chlorhydrique concentré le dissout en se colorant en rouge.

Ses solutions alcalines s'oxydent au contact de l'air en fournissant de l'indigotine :

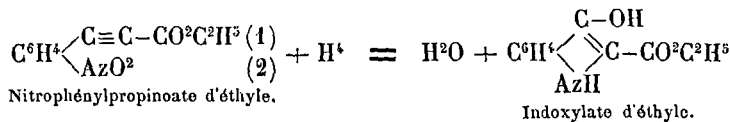


L'indoxyle se comporte à la fois comme un corps faiblement basique et faiblement acide, ce qui s'explique facilement par sa double fonction de phénol et de dérivé pyrrolique.



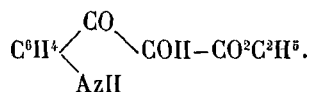
On obtient l'acide indoxylique en saponifiant son éther éthylique, à 180°, par la soude en fusion.

L'éther éthylique est lui-même obtenu en réduisant par le sulfure d'ammonium l'éther o.nitrophénylpropioïque :

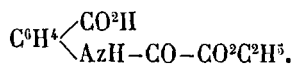


L'acide indoxylique obtenu par précipitation de ses sels alcalins par un acide fond à 123° en perdant de l'acide carbonique. Il est peu soluble dans l'eau. Il se convertit en indigo lorsqu'on agite à l'air ses solutions alcalines étendues. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se convertit quantitativement en sulfate d'indigo.

L'éther indoxylique fond à 120°-121°; il conserve la propriété d'être soluble dans les alcalis, grâce à la fonction phénolique qu'il contient encore. L'acide carbonique le précipite de ses solutions alcalines. Oxydé par le ferricyanure ou le perchlorure de fer, il donne naissance à l'éther indoxanthique :

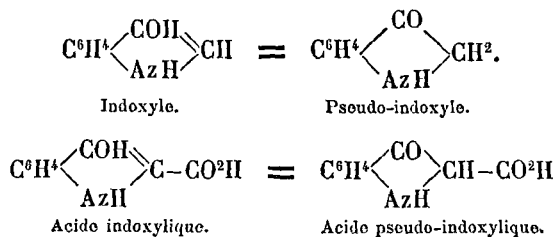


L'oxydation au moyen de l'acide chromique fournit l'éther éthyloxalylanthranilique :



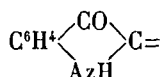
DÉRIVÉS PSEUDO-INDOXYLIQUES

L'indoxyle et l'acide indoxylique réagissent dans beaucoup de cas sous des formes tautomères; la fonction phénol passant à l'état de fonction cétone :

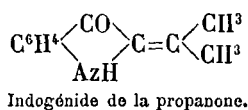


On a désigné sous les noms de *pseudo-indoxyle* et d'*acide pseudo-indoxylrique* ces dérivés non isolables.

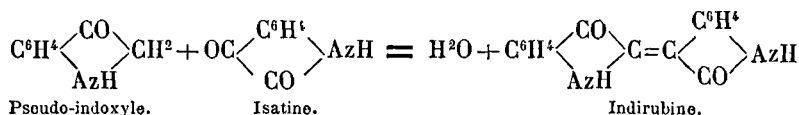
Sous ces formes tautomères ces deux corps réagissent sur les aldéhydes, les cétones ou les acides cétoniques pour donner des condensations avec élimination d'une molécule d'eau et les dérivés formés ont reçu le nom d'*indogénides*, le résidu bivalent :



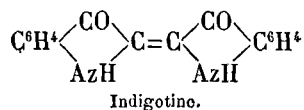
étant désigné sous le nom d'*indogène*; ainsi, le produit de condensation de la propanone avec l'indoxyle qui agit sous sa forme tautomère pseudo-indoxyle répond à la formule suivante :



L'*indirubine* obtenue en condensant le pseudo-indoxyle et l'isatine est un indogénide :



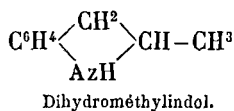
L'indigotine elle-même est le *diindogène* :



DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS D'UN GROUPE DE L'INDOL

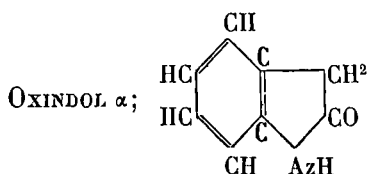
On ne connaît pas de dérivé dihydrogéné de l'indol, mais ses homologues fournissent facilement des hydrures par hydrogénation au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Le *dihydrométhylindol* :



bout à 227°.

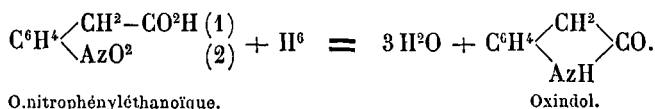
Aux dérivés hydrogénés de l'indol se rattachent un certain nombre de corps à fonction cétonique et l'indigo rentre dans ce groupe.



Syn. : Oxindol 2.

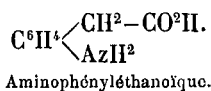
L'oxindol est un isomère de position du pseudo-indoxyle.

On l'obtient en réduisant au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique l'o.nitrophényléthanoïque :

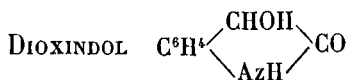
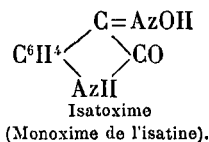


On l'obtient encore en réduisant au moyen de l'amalgame de sodium le dioxindol.

Il fond à 120° et se dissout dans l'eau chaude. C'est en réalité un amide interne (lactame), et en effet, chauffé avec de l'eau de baryte à 150°, il régénère le sel de baryum de l'acide-amine correspondant :



L'acide azoteux le transforme en une oxime, l'*isatoxime* :

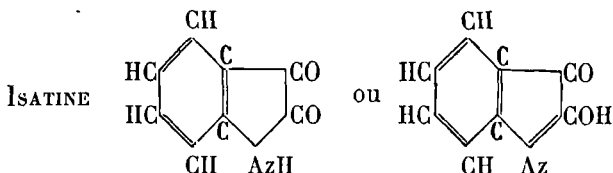


Syn. : Acide hydrindique.

On le prépare en réduisant à chaud, en liqueur aqueuse, l'isatine par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique.

Le dioxindol forme des prismes incolores, fusibles à 189° et se décomposant un peu plus haut en donnant de l'aniline.

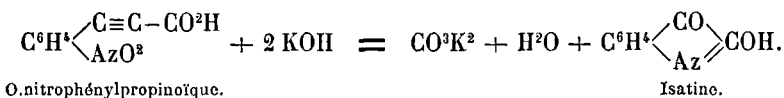
Il est soluble dans douze parties d'eau froide. Il s'unit aux bases et s'oxyde au contact de l'air en donnant de l'isatine.



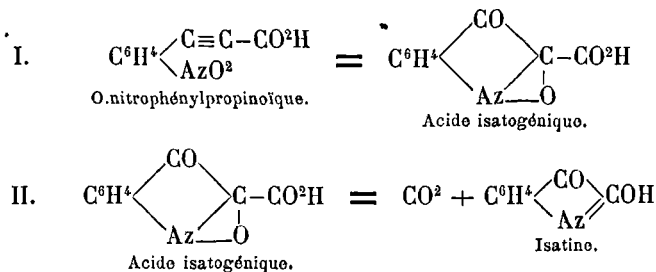
L'isatine a été découverte par Laurent dans l'oxydation de l'indigo par l'acide nitrique, mais ses différentes synthèses ont été faites par von Baeyer qui en a établi la constitution.

Elle réagit vraisemblablement sous les deux formes tautomériques que nous avons signalées et dont une seule serait stable à l'état libre.

On l'obtient en chauffant avec un alcali ou une terre alcaline l'acide nitrophénylpropioïque :



Dans une première phase l'acide nitrophénylpropioïque se transforme en *acide isatogénique*, qui perd ensuite de l'acide carbonique et fournit l'isatine par détachement de l'atome d'oxygène de l'azote :

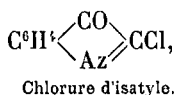


On l'obtient encore en oxydant l'indoxyle, l'oxindol et le dioxindol par le perchlorure de fer.

On la prépare en oxydant à chaud 50 grammes d'indigo, finement pulvérisé, par 30 grammes d'acide chromique en solution aqueuse concentrée. La liqueur filtrée laisse déposer l'isatine.

L'isatine forme des prismes orangés fusibles à 204°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans les alcalis où sa solution d'abord violette devient brune.

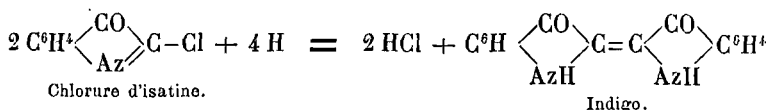
Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'isatine en solution dans le benzène, on obtient le *chlorure d'isatyle* :



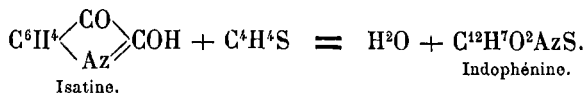
qui fond à 180° en se décomposant.

Il est soluble en bleu dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique et se décompose sous l'influence de l'air humide.

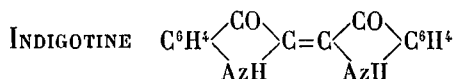
Traité par l'acide iodhydrique en solution acétique ou par le zinc en poudre, il donne de l'indigotine :



L'isatine se condense avec le thiophène en éliminant une molécule d'eau et donnant naissance à l'*indophénine* :



Le furfurane et le pyrrol forment des produits analogues.

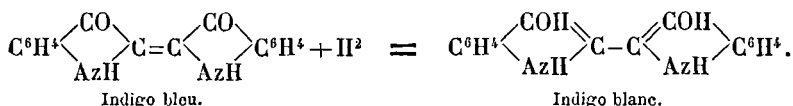


Syn. : Bleu d'indigo, indigo.

L'indigotine se trouve à l'état de glucoside et se forme dans la fermentation et l'oxydation au contact de l'air du suc d'un

certain nombre de plantes : les *indigofera tinctoria*, *disperma*, *argentea*, *anil*, *angustifolia*, *glabra*, etc., et le *polygonum tinctorium*. Elle existe en petite quantité dans la pourpre fournie par le *murex trecunculus*. Le pastel (*isatis tinctoria*) renferme un glucoside (indican) qui par hydratation se dédouble en un sucre $C^6H^{10}O^5$, l'*indiglucine*, et en *indirubine* ou indigo rouge. L'indigo, tel que le fournit le commerce, n'est pas formé exclusivement d'indigotine, il renferme de l'eau, des matières extractives et des sels, à côté d'autres substances comme l'*indigo brun* et l'*indigo rouge*.

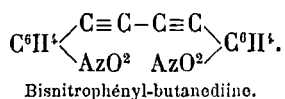
Pour préparer l'indigotine à l'état de pureté, on peut sublimer en petite quantité et avec précaution l'indigo commercial, mais il vaut mieux le solubiliser en le ramenant par réduction à l'état d'*indigo blanc*, puis transformer cet indigo blanc en indigo bleu par oxydation à l'aide d'un courant d'air. La transformation de l'indigo bleu en indigo blanc se fait sous l'influence ménagée des réducteurs. On emploie le plus souvent la glucose en liqueur sodique ou le protoxyde de fer (mélange de lait de chaux et de sulfate ferreux) :



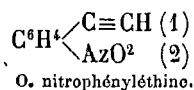
L'histoire de la constitution de l'indigotine a été écrite et la plupart de ses synthèses réalisées par von Baeyer.

La constitution de l'indigotine est établie par synthèse.

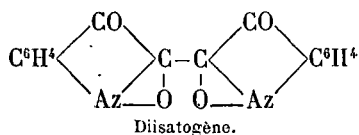
On part du *dinitrodiphényldiacétylène* :



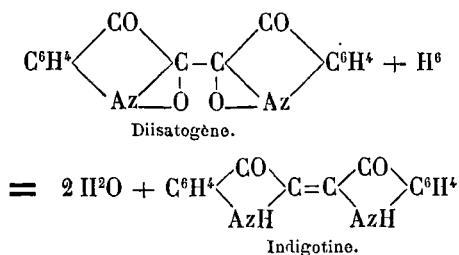
que l'on obtient en oxydant au moyen du ferricyanure de potassium, la combinaison cuprique de l'*orthonitrophényl-acétylène* :



On ajoute de l'acide sulfurique fumant goutte à goutte au dérivé dinitré et on obtient ainsi le *diisatogène* :

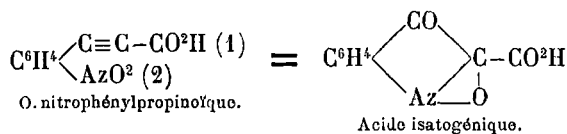


Ce composé traité par l'hydrogène naissant se transforme quantitativement en indigo bleu :

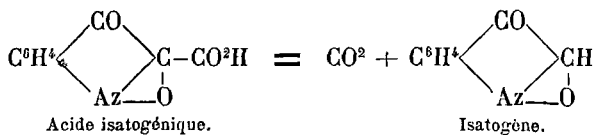


Il y a ainsi incertitude sur les modes de saturation du carbone, mais non sur son enchainement.

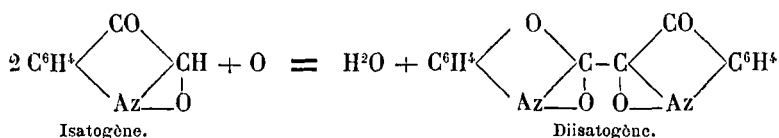
Les autres synthèses appuient cette constitution. On l'obtient synthétiquement par les différents procédés que nous avons signalés. L'acide orthonitrophénylpropionique où son éther, mis à froid en présence d'acide sulfurique, s'isomérisé et donne l'*acide isatogénique* :



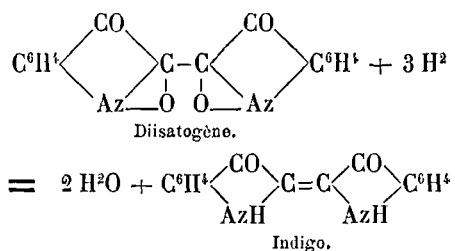
puis, l'acide isatogénique perd de l'acide carbonique et fournit l'*isatogène* :



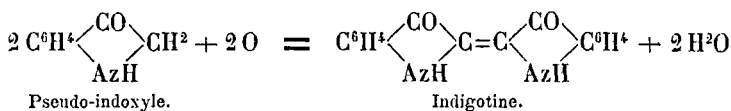
Celui-ci s'oxyde sous l'influence de l'acide sulfurique et fournit le diisatogène :



Enfin ce dernier corps, traité par les réducteurs : sulfure d'ammonium, glucose et alcali, poudre de zinc et ammoniaque, fournit l'indigotine en quantité théorique.



L'indoxyle, réagissant sous sa forme tautomère, oxydé par le chlorure ferrique donne l'indigotine :

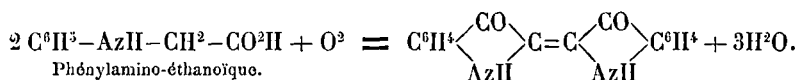


Le chlorure d'isatyle, l'acide indoxylrique la fournissent également.

L'indol, traité par l'ozone, se transforme en indigotine (Nietzki).

L'o. *nitroacétophénone*, chauffée avec de la poudre de zinc et de la chaux sodée, fournit de l'indigotine.

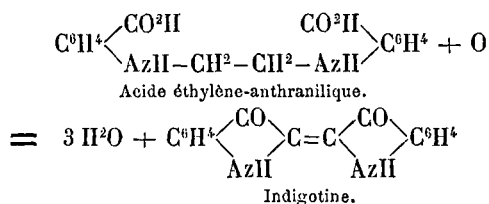
Le *phénylglucocolle*, traité par l'acide sulfurique fumant, donne naissance à l'indigotine :



L'acide sulfurique sert simultanément d'agent de déshydratation et d'agent d'oxydation.

La *bromoacétanilide* $C^6H^5-AzH-CO-CH^2Br$ fondue avec un alcali fournit l'indoxyle qui s'oxyde au contact de l'air en donnant l'indigotine.

Enfin l'*acide éthylène-anthranilique* fondu avec un alcali fournit l'indigotine :



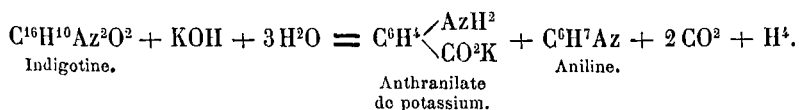
Il y a d'abord déshydratation entre les fonctions acide et les groupements CH^2 , puis oxydation par l'oxygène de l'air.

Propriétés. — L'indigotine se sublime sans fondre, vers 290° , en donnant des aiguilles bleues à reflets cuivrés; sa vapeur est violette. Elle n'a ni odeur ni saveur. Elle est insoluble dans la plupart des dissolvants, sauf le chloroforme, l'aniline, la stéarine, l'essence de térébenthine, le pétrole et la paraffine.

Les agents d'oxydation décolorent l'indigo.

L'indigo passant en vapeur sur de la poudre de zinc donne naissance à l'indol.

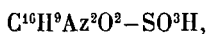
La potasse fondante dédouble l'indigo en acide orthoamino-benzoïque et aniline :



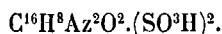
L'indigo est décoloré par l'hydrosulfite de sodium en fournissant de l'indigo blanc.

L'indigotine s'unit à l'acide sulfurique fumant pour donner des dérivés sulfonés; suivant la proportion d'acide, la concen-

tration, la durée de contact, on obtient soit un dérivé mono-sulfoné :

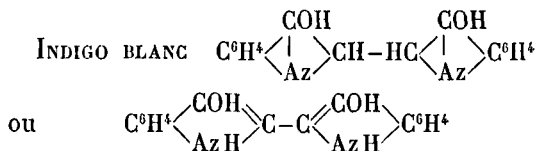
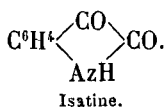


soit un dérivé disulfoné :



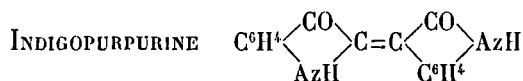
Le premier a reçu le nom d'*acide sulfopurpurique*, le second le nom d'*acide sulfo-indigotique*. Les sels de ce dernier sont désignés dans le commerce sous le nom de *carmin d'indigo*.

Par oxydation, l'indigotine fournit l'isatine :



L'indigo blanc s'obtient lorsqu'on traite l'indigo bleu par les agents de réduction doux : glucose et alcali, poudre de zinc et ammoniacque, hydrosulfite de sodium, sulfate ferreux en liqueur alcaline, etc.

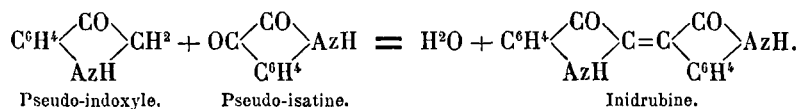
L'indigo blanc est soluble dans les liqueurs alcalines et s'en précipite par un acide, ce sont les fonctions phénoliques qui lui communiquent cette propriété. Au contact de l'air et en solution alcaline, il s'oxyde et donne l'indigotine ; c'est sur cette propriété que repose la teinture au moyen de l'indigo.



Syn. : Indirubine.

L'indirubine se trouve à côté de l'indigotine dans l'indigo, elle se produit dans le dédoublement de l'indican du pastel en *indiglucine* et en *indirubine*. On en fait la synthèse en faisant

réagir en solution alcoolique l'indoxyle sur l'isatine en présence de carbonate de sodium :



L'indoxyle et l'isatine réagissent sous leurs formes tautomériques. L'indirubine se forme encore en petite quantité dans un certain nombre de synthèses de l'indigotine, par exemple, en réduisant le chlorure d'isatyle par la poudre de zinc.

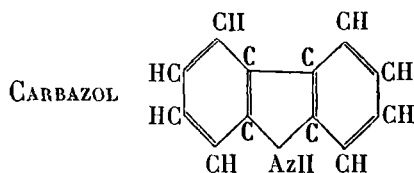
On l'obtient en même temps que l'indigotine dans le dédoublement de l'indican, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en présence d'un oxydant tel que le perchlorure de fer.

Propriétés. — L'indigopurpurine est en aiguilles brunes à éclat métallique. Elle se sublime plus facilement que l'indigotine. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique. Son spectre d'absorption, différent de celui de l'indigo, est caractéristique.

Naphtylindigos. — On connaît deux indigos dérivés du naphthalène. On les obtient en fondant avec un acétate alcalin, les combinaisons des naphtylamines α et β avec l'acide monochloracétique, puis en ajoutant au mélange fondu un excès de potasse et en chauffant à 290°. On oxyde ensuite au moyen d'un courant d'air.

Ils possèdent les propriétés de l'indigotine (Wichelhaus).

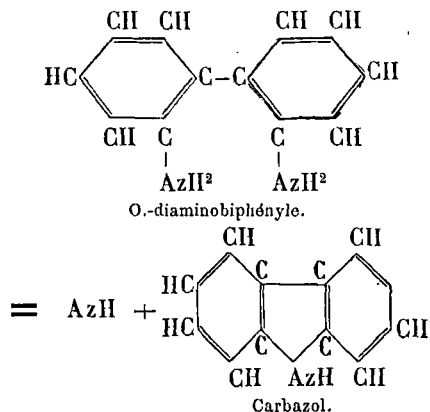
DÉRIVÉS DU PYRROL AYANT DEUX PARTIES COMMUNES AVEC DEUX AUTRES NOYAUX



Syn. : Diphénylpyrrol.

Ce corps a été découvert par MM. Graebe et Glaser dans l'anthracène brut.

Le carbazol se forme lorsqu'on chauffe en vase clos avec de l'acide sulfurique l'orthodiaminobiphényle. Il y a simplement élimination d'une molécule d'ammoniaque et fermeture de la chaîne :



On l'obtient encore en faisant passer sur de la chaux l'o. aminobiphényle ou l'aniline, en faisant passer les vapeurs d'aniline ou de diphénylamine dans un tube chauffé au rouge, et en chauffant la thio-diphénylamine avec du cuivre. Toutes ces réactions s'expliquent d'elles-mêmes.

On a obtenu du carbazol en distillant à sec la strychnine. La réaction est plus nette lorsqu'on opère en présence de poudre de zinc; la brucine conduit au même résultat.

Pour préparer le carbazol on distille l'anthracène brut avec de la potasse. Le résidu de la distillation constitue le carbazol potassé qu'il suffit de traiter par l'eau pour le séparer de la potasse. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le carbazol forme des tables blanches fusibles à 238° et bouillant à 351°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et l'acide acétique. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune qui devient vert intense si l'acide renferme des traces de chlore, de brome, d'iode et d'acide chromique.

Il donne un *picrate* fusible à 182° et un *dérivé nitrosé* fusible à 84°.

Les dérivés potassés réagissent comme ceux du pyrrol sur

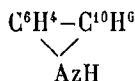
les iodures alcooliques, pour donner des dérivés substitués à l'azote.

Il s'hydrogène et fixe d'abord quatre atomes d'hydrogène pour fournir le *tétrahydrocarbazol* fusible à 119°.

On obtient également ce composé en traitant par l'acide sulfurique la *phénylhydrazone* de la cyclohexanone, réaction analogue à celle que nous avons mentionnée pour la formation des indols.

Le dérivé hexahydrogéné est une base puissante fusible à 99°.

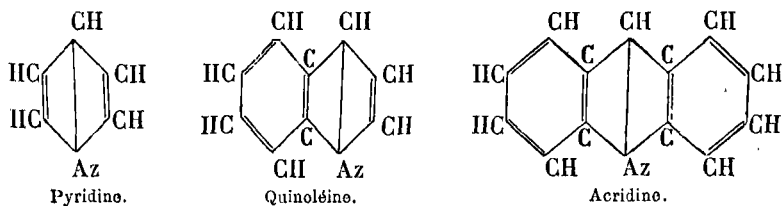
Le *naphthophénopyrrol*, désigné improprement sous le nom de *naphthophénocarbazol* :



fond à 230°. Les *dinaphthopyrrols* que l'on désigne aussi sous le nom de *dinaphtylcarbazols* ou de *dinaphthocarbazols* fondent, le dérivé α à 216°, et le dérivé β à 170°.

CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES POSSÉDANT COMME MAILLE UN ATOME D'AZOTE

Nous étudierons dans ce groupe le noyau lui-même, la pyridine, ses homologues et ses dérivés hydrogénés; puis nous passerons en revue les corps qui possèdent un ou plusieurs noyaux carbonés communs avec la pyridine: la quinoléine et l'acridine :



Ces trois noyaux possèdent comme caractère commun d'être des bases tertiaires puissantes, tandis que le pyrrol, l'indol

et le carbazol qui renferment une chaîne pentatomique azotée possèdent des propriétés basiques très faibles, malgré la présence d'un atome d'hydrogène à l'azote.

GROUPE DE LA PYRIDINE

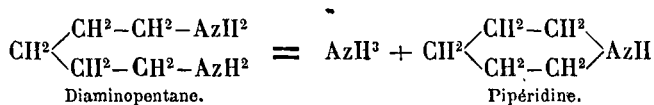
Constitution. — La pyridine, d'après son analyse et la détermination de sa grandeur moléculaire, répond à la formule C^5H^5Az . Elle se comporte comme une base tertiaire.

Elle donne par hydrogénation un dérivé hexahydrogéné, la pipéridine $C^5H^{11}Az$, base secondaire; inversement, oxydée, cette pipéridine régénère la pyridine.

La pyridine est très stable et constitue un noyau.

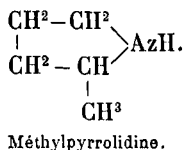
La pyridine donne, par le remplacement d'un de ses atomes d'hydrogène par un seul résidu univalent, naissance à trois isomères. Il y a trois bromopyridines, trois méthylpyridines. Enfin, les *hydrates de pyridinium* donnent des produits tautomères à fonction phénolique ou cétonique où la fixation est faite sur deux atomes contigus ou en position para. C'est sur ces données que nous allons établir la constitution de la pyridine.

L'obtention de la pyridine au moyen de la pipéridine et le retour de la pyridine à la pipéridine par hydrogénation montrent que ces deux corps possèdent la même chaîne; or la forme de la chaîne de la pipéridine est établie par sa synthèse. En effet, on obtient la pipéridine en chauffant dans un courant d'acide chlorhydrique le diaminopentane 1.5. Il s'élimine une molécule d'ammoniaque et la chaîne se ferme :



La fermeture de la chaîne se fait par l'intermédiaire de l'azote, qui unit les deux atomes de carbone supportant les fonctions amine primaire; on obtient, en effet, une amine secondaire. La fermeture de la chaîne ne se fait pas dans une autre position, car, d'après ce que nous savons sur les chaînes fermées, elle aurait surtout de la tendance à donner une chaîne pentatomique

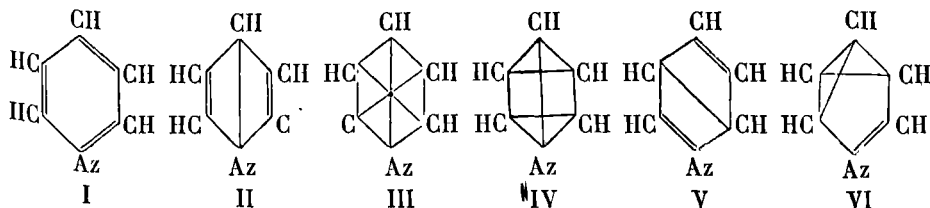
et il se formerait une méthylpyrrolidine; or ce corps est connu et différent de la pipéridine ;



Donc, la chaîne fermée de la pipéridine est hexatomique et par conséquent celle de la pyridine aussi.

Pour passer de la pipéridine à la pyridine, il faut enlever six atomes d'hydrogène et satisfaire à la saturation des atomes qui forment le squelette de la molécule. Un atome d'hydrogène doit être pris à l'azote, puisque, dans l'oxydation, la pipéridine, de base secondaire qu'elle était, devient base tertiaire.

Effectuons cet enlèvement de toutes les façons possibles, nous avons six schémas différents :



Basons-nous sur le nombre d'isomères que l'on doit obtenir par la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes ou des restes univalents pour savoir laquelle de ces formules nous devons adopter.

Les formules V et VI devraient donner naissance, par une seule substitution, à six isomères, ce qui est contraire à l'expérience; nous les rejetons donc.

Les formules III et IV conduisent à cette notion que les produits d'addition de la pyridine ne peuvent pas se faire en ortho et en para, ce qui est contraire à l'expérience¹.

Il ne reste plus dès lors que les formules I et II. La pre-

1. En réalité on n'a pas obtenu de pareils produits d'addition, mais les formes tautomères des dérivés phénoliques en position ortho et en position para qui conduisent à des cétones nécessitent l'idée de liaison en 1.2 ou en 1.4.

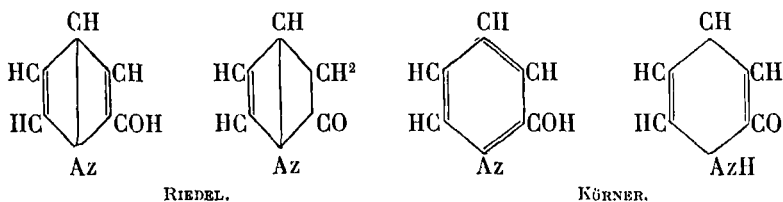
mière fait de la pyridine un corps analogue au benzène, un groupement CH ayant été remplacé par un atome d'azote; elle a été proposée par Körner.

La seconde a été proposée par MM. Riedel et Hantzsch.

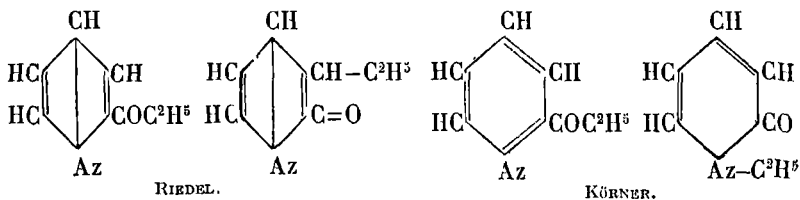
La formule de Körner prévoit un plus grand nombre d'isomères que ceux qui ont été trouvés jusqu'ici, mais nous avons malgré cette même raison adopté la formule du benzène qui conduit à la même conclusion.

La formule de Riedel, au contraire, prévoit le nombre d'isomères trouvés expérimentalement et devrait être adoptée sans réserve, mais quelques faits s'expliquent mieux par la formule de Körner que par celle de MM. Riedel et Hantzsch; en voici un exemple :

On connaît un phénol dérivé de la pyridine qui est en position 2, c'est-à-dire au voisinage de l'azote, et qui se comporte tantôt comme phénol, tantôt comme cétone. On pourrait représenter ces deux formes tautomères suivant que l'on adopte la formule de Körner ou de Riedel, par les schémas suivants :

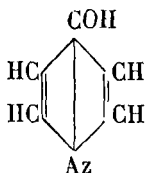


Ce phénol donne, par les méthodes ordinaires, naissance à deux sortes d'éthers qui correspondent dans l'une et l'autre hypothèse à des formes tautomériques et qui seraient représentées par les schémas suivants :



Or, si l'on réduit par l'hydrogène naissant les deux isomères formés, l'un donne de l'ammoniaque et l'autre de l'éthyl-

amine, ce qui indique que dans l'un d'eux le résidu alcoolique était fixé à l'azote et que, par conséquent, dans le phénol primitif, il y avait une double liaison échangée entre l'azote et le carbone. Ceci conduirait à adopter la formule de Körner, mais si on recommence la même opération avec un phénol en position 4 :

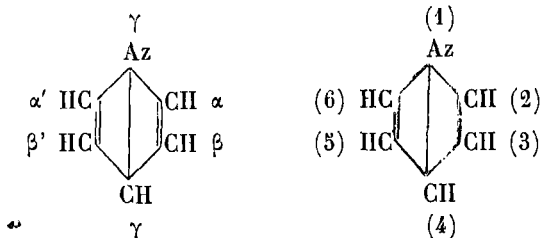


il donne naissance au même tautomérisme et fournit par l'action des iodures alcooliques des dérivés alcoylés à l'azote, ce qui prouve qu'il y a échange de liaison entre le carbone en position 4 et l'azote.

Voici donc deux démonstrations contradictoires qui nous prouvent qu'il ne faut pas attacher une trop grande importance à la fixation des doubles liaisons dans ces molécules, car elles semblent permuter avec une très grande facilité. Nous verrons du reste qu'un certain nombre de synthèses appuient la formule de Körner et qu'un nombre égal appuient celle de Riedel.

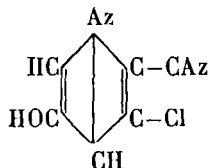
Il n'y a pas de bonnes raisons pour adopter l'une plutôt que l'autre, nous les utiliserons donc toutes les deux.

Nomenclature. — On s'est servi pour désigner les différents sommets de la pyridine des lettres grecques, mais il vaut mieux utiliser les chiffres, en donnant le numéro 1 à l'atome d'azote et en numérotant dans le sens des aiguilles d'une montre :



Le sens de la numérotation dans les dérivés polysubstitués

est indiqué par le corps de poids atomique le plus faible fixé directement au carbone. Ainsi le corps :



sera la 2-cyano, 3-chloro, 5-oxypyridine et non la 3-oxy, 5-chloro, 6 cyanopyridine.

L'usage a consacré un certain nombre de dénominations empiriques qu'il vaudrait mieux voir disparaître, mais qui rendent parfois service quand la constitution du corps n'est pas connue et que voici :

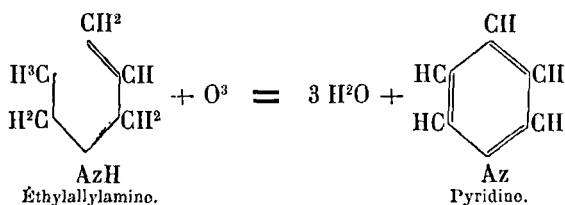
Picolines pour les 3-méthylpyridines en	$\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}$
Lutidines pour les différents isomères —	$\text{C}^7\text{H}^9\text{Az}$
Collidines — — —	$\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}$
Parvolines — — —	$\text{C}^9\text{H}^{13}\text{Az}$
Corindines — — —	$\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}$
Rubidines — — —	$\text{C}^{11}\text{H}^{17}\text{Az}$
Viridines — — —	$\text{C}^{12}\text{H}^{19}\text{Az}$.
Acide picolique pour l'acide 2-pyridinocarbone	$\text{C}^3\text{H}^4\text{Az}-\text{CO}^2\text{H}$
— nicotique — 3 — —	—
— isonicotique — 4 — —	—
— quinoléique — pyridino-2.3-dicarbone	$\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}(\text{CO}^2\text{H})^2$
— cinchoméronique — 3.4 — —	—
— isocinchoméronique — 3.6 — —	—

La découverte des bases pyridiques est due à Anderson. Il les isola des produits de la distillation pyrogénée des os.

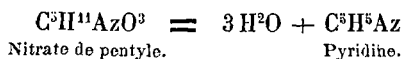
SYNTHÈSES DU NOYAU PYRIDIQUE

1° PAR SYNTHÈSE DIRECTE

1° On obtient la pyridine en faisant passer au rouge la vapeur d'éthylallylamine sur de l'oxyde de plomb :

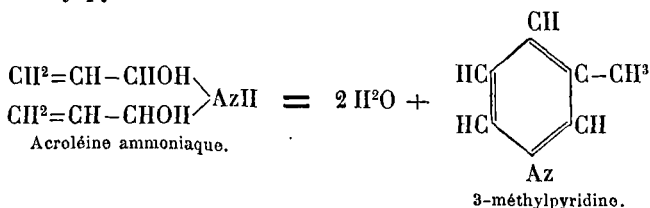


2° La déshydratation du nitrate d'amyle fournit de la pyridine :

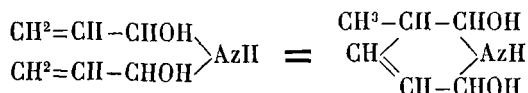


3° Au moyen des aldéhydates d'ammoniaque.

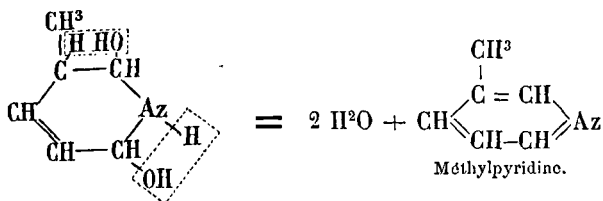
La distillation sèche de la diacroléine-ammoniaque fournit la 3-méthylpyridine :



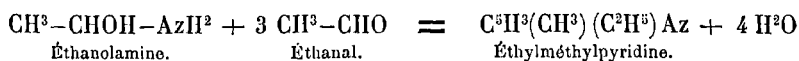
Sous l'influence de la chaleur, l'un des groupements méthylène CH^2 cède un atome d'hydrogène au groupement CH^2 en créant un méthyle et ferme la chaîne avec le CH voisin.



puis le corps ainsi formé perd deux molécules d'eau en donnant la méthylpyridine :

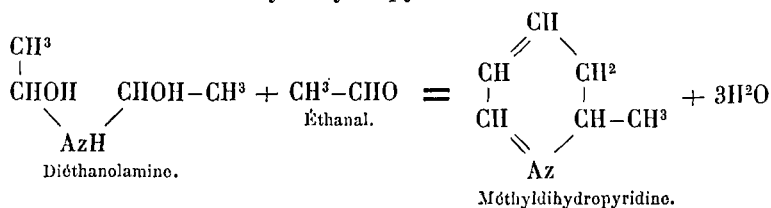


Il faut rapprocher de cette méthode celle qui consiste à chauffer les aldéhydates d'ammoniaque soit seuls, soit avec une aldéhyde ou une cétone :

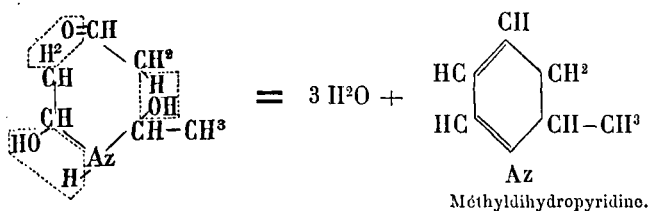


Voici comment on peut comprendre le mécanisme de cette réaction. Il se forme dans une première phase un dialdéhydate

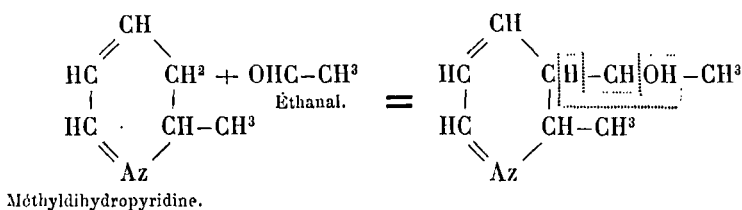
d'ammoniaque qui se condense avec une molécule d'aldéhyde pour donner une méthylidihydropyridine :



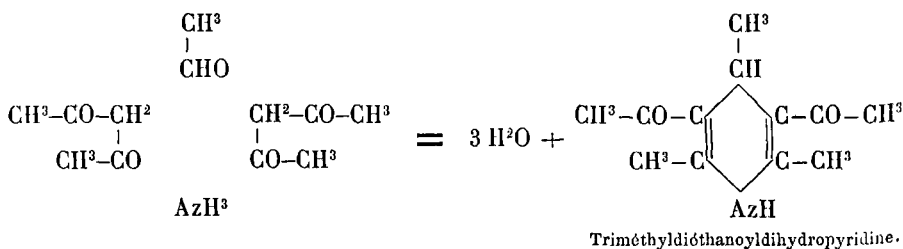
La condensation se fait de la façon suivante :



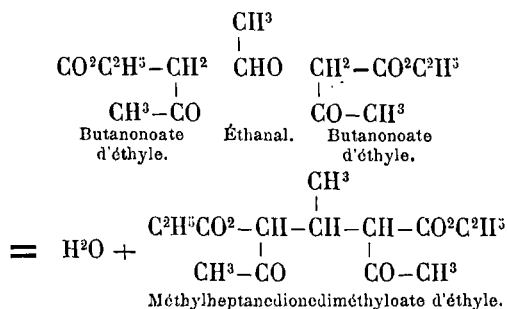
Puis l'aldéhyde se condense avec le groupement CII² et donne naissance à une fonction alcool qui se déshydrate et revient à l'état de carbure saturé par migration d'un atome d'hydrogène venu du carbone de l'anneau possédant le groupe-méthyle :



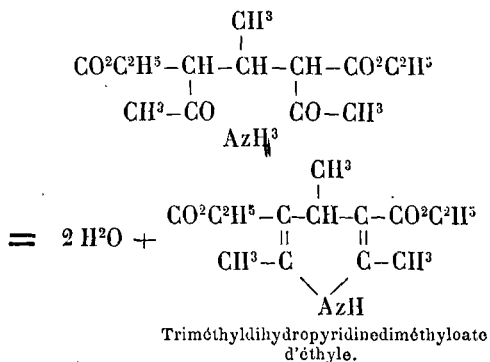
Au moyen des dicétones 1.3, des éthers cétoniques 1.3 et des aldéhydates d'ammoniaque. — L'aldéhydate d'ammoniaque réagit régulièrement sur la pentanedione 2.4 pour donner une triméthylidiacétyldihydropyridine :



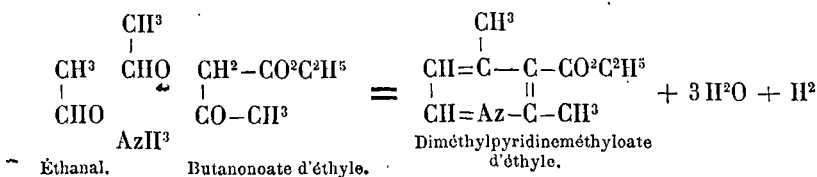
L'ammoniaque réagit régulièrement sur deux molécules de butanoate d'éthyle en présence d'une molécule d'aldéhyde pour donner des dérivés dihydrogénés de la pyridine. Ainsi, avec l'éthanal on obtient le triméthyl-2.4.6-dihydro-1.4-pyridine-diméthylate d'éthyle 3.5. Le mécanisme de la réaction est le suivant : dans une première phase, l'aldéhyde se condense avec le butanoate d'éthyle et fournit un éther dicétonique



puis, dans une seconde phase, l'ammoniaque réagit sur la dicétonone 1.5 et ferme la chaîne en donnant un dérivé pyridique :

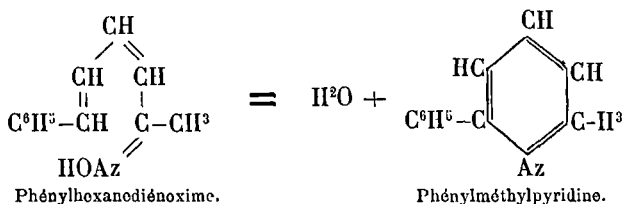


si dans cette réaction l'on emploie une seule molécule de butanoate d'éthyle et deux molécules d'éthanal, on obtient encore une dihydropyridine, mais qui s'oxyde avec rapidité en donnant la base pyridique :

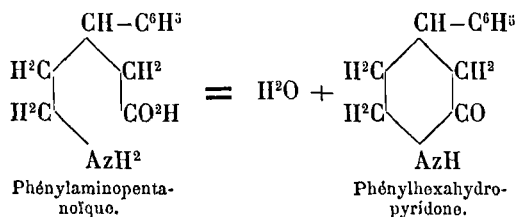


Le mécanisme est le même que le précédent.

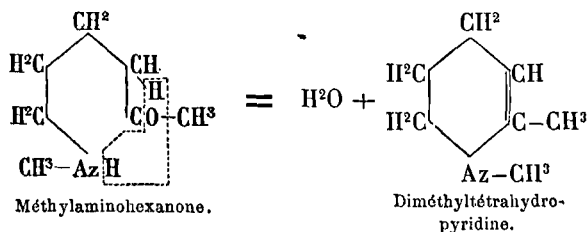
Au moyen des oximes à fonction diéthylénique. — La phénylhexanediénoxime donne naissance par déshydratation à la *phénylméthylpyridine* :



Au moyen des amines acides ou des amines cétones en position 1.5. — Les amines acides ou les amines cétones en position 1.5 perdent de l'eau avec facilité en donnant, dans le premier cas, des dérivés hexahydrogénés de la pyridine à fonction cétonique (lactames); dans le second cas, des tétrahydropyridines. Ainsi le phénylaminopentanoïque donne la *phénylhexahydropyridone* :



La méthylaminohexanone donne la *diméthyltétrahydropyridine* :



2° PAR OUVERTURE D'UN NOYAU

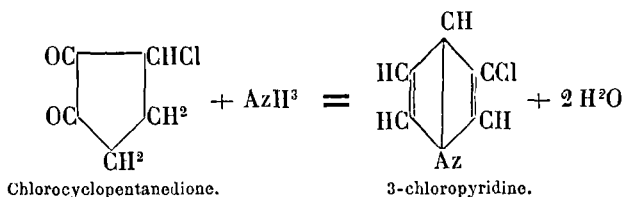
1° *Au moyen des pyrroles.* — Nous avons vu que les pyrroles donnaient naissance à des dérivés pyridiques halogénés lors-

qu'on faisait réagir sur eux l'iodure de méthyle, le chloroforme ou le bromoforme, en présence de potasse.

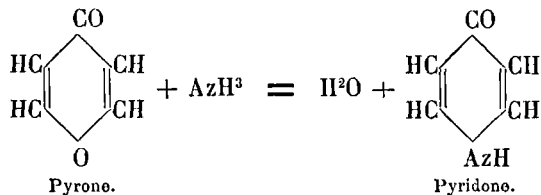
Cette réaction s'effectue encore lorsqu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique à haute température les homologues du pyrrol $C^4H^3.R.AzH$ (voy. Pyrrol).

Le chlorure de benzylidène $C^6H^5-CHCl^2$ réagit comme l'iodure de méthyle et donne naissance à la 3-phénylpyridine; du reste, dans toutes ces réactions, c'est toujours le dérivé substitué en position 3 qui prend naissance.

2° *Au moyen d'une chaîne carbonée pentatomique.* — Cette ouverture de la chaîne se fait encore parfois dans des circonstances plus singulières; en effet, le cyclochloropentanedione (orthodicétochloropentaméthylène) chauffé avec de l'ammoniaque se transforme en chloropyridine :



3° *Au moyen des dérivés pyroniques.* — Les dérivés du pyrane, et en particulier la pyrone chauffés avec de l'ammoniaque alcoolique, remplacent l'atome d'oxygène qui ferme la chaîne par un groupement AzH :



BASES PYRIDIQUES A FONCTION SIMPLE

Propriétés physiques. — Les bases pyridiques sont liquides, incolores et possèdent une odeur pénétrante, désagréable. Les premiers termes sont solubles dans l'eau, la pyridine y est mis-

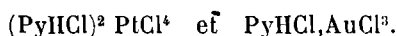
cible en toute proportion, mais leur solubilité diminue rapidement à mesure que croît leur teneur en carbone. Leur densité est voisine de celle de l'eau, tantôt supérieure, tantôt inférieure. Leurs points d'ébullition sont de beaucoup inférieurs à ceux des bases phénoliques ayant même formule brute.

Propriétés chimiques. — Ce sont des bases énergiques, et la pyridine précipite, comme l'ammoniaque, l'oxyde de cuivre de ses sels et le redissout en donnant une liqueur bleue comparable à celle que fournit l'ammoniaque dans les mêmes conditions.

Le noyau pyridique offre une grande stabilité. La pyridine elle-même n'est pas attaquée, à chaud, par l'acide nitrique concentré. Ses homologues s'oxydent dans ces conditions et fournissent des acides pyridinocarboniques. Il en est de même des autres agents d'oxydation, acide chromique et permanganate de potassium, le nombre de fonctions acide créées étant égal au nombre de chaînes latérales.

Les bases pyridiques soumises à l'hydrogénation se transforment d'abord en bases pipéridiques, et si l'hydrogénation est suffisamment violente, elles donnent de l'ammoniaque et un carbure saturé; ainsi, l'acide iodhydrique donne avec la pyridine : du pentane et de l'ammoniaque. Le chlore et le brome ne les attaquent qu'à haute température.

Chauffées avec de l'acide sulfurique vers 300°, elles donnent des dérivés sulfonés. Le reste sulfurique se place généralement en position 3. Elles fournissent comme les amines des chloroplatinates et des chloro-aurates bien définis qui permettent de les caractériser. Ils répondent aux formules :



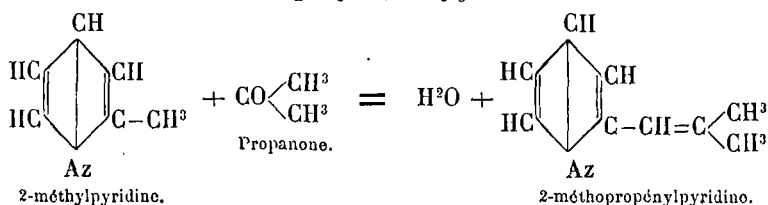
Les chloroplatinates soumis en solution aqueuse pendant longtemps à l'action de la chaleur perdent deux molécules d'acide chlorhydrique et donnent des chloroplatinites : $(\text{Py})^2\text{PtCl}^4$.

On a désigné cette réaction sous le nom de *réaction d'Anderson*.

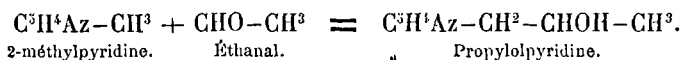
Les bases pyridiques se comportent comme des amines tertiaires, elles fixent à froid une molécule d'iodure alcoolique pour donner des iodures d'ammonium quaternaires que l'oxyde

d'argent transforme en hydrates. Les iodures, chauffés à haute température, subissent une transposition moléculaire, et le résidu carboné uni à l'azote se fixe sur l'un des atomes de carbone du noyau en position 2 ou 4.

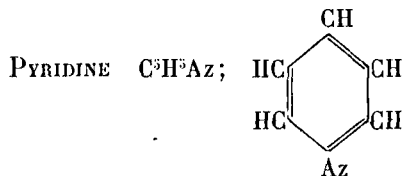
Les bases pyridiques qui possèdent en position 2 une chaîne latérale se condensent avec les aldéhydes ou les cétones en présence du chlorure de zinc pour donner naissance à des dérivés à fonction éthylénique. Ainsi, la 2-méthylpyridine et la propanone fournissent la *méthopropényl-2-pyridine* :



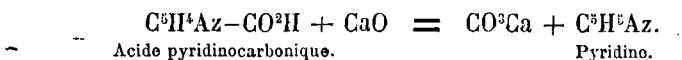
Si on chauffe, au contraire, les aldéhydes avec ces bases en présence de l'eau, on obtient une véritable aldolisation et il se forme des pyridines à fonction alcoolique que M. Ladenburg a désignées sous le nom d'*alkines*. Ainsi la 2-méthylpyridine donne avec l'éthanal la *propylol-2-pyridine* :



État naturel. — Les bases pyridiques sont d'origine pyrogénée. Elles se forment en général quand on distille des substances organiques azotées, aussi font-elles partie du goudron de houille et du goudron provenant de la distillation des os.



On obtient la pyridine en distillant en présence de chaux les acides pyridinocarboniques. L'acide nicotique donne ainsi la pyridine :

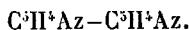


On la prépare au moyen des huiles provenant de la distillation des os. On les agite avec de l'acide sulfurique étendu de deux volumes d'eau. La solution acide est décantée et évaporée à l'air libre jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus de pyrrol. La liqueur est ensuite additionnée de soude et soumise à la distillation. La liqueur aqueuse passée à la distillation est traitée par la soude solide. Les bases pyridiques surnagent, on les décante et on les sépare par distillation fractionnée.

La pyridine bout à 114°8. Sa densité à 0° est de 1,003. Elle est miscible à l'eau en toutes proportions, et elle donne avec elle un hydrate bouillant à point fixe, que l'on a pris parfois pour un alcaloïde spécial.

Elle précipite les sels de fer, de zinc, d'aluminium et de cuivre.

Chauffée avec du sodium, elle dégage de l'hydrogène et fournit un *dipyridyle* :



Traitée par l'acide iodhydrique à chaud, elle donne de l'ammoniaque et du pentane.

Son chloroplatinate fond à 240°.

La *méthylpyridine 2* (α -picoline) bout à 130°. Sa densité est 0,965. La *méthylpyridine 3* (β -picoline) bout à 143° et sa densité est de 0,977. On l'obtient dans la distillation de la strychnine, ou en chauffant la glycérine avec de l'anhydride phosphorique et du phosphate d'ammonium. La *méthylpyridine 4* (γ -picoline) bout à 144°, sa densité est de 0,974.

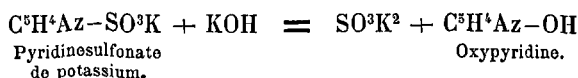
OXYPYRIDINES

La pyridine, possédant un noyau analogue à celui du benzène, donne naissance par le remplacement des atomes d'hydrogène du noyau par un oxhydryle à des corps à fonction phénolique.

Nous avons vu que les fonctions phénoliques étaient capables de passer à la forme tautomère cétone, nous retrouvons ici cette même propriété qui paraît plus accentuée.

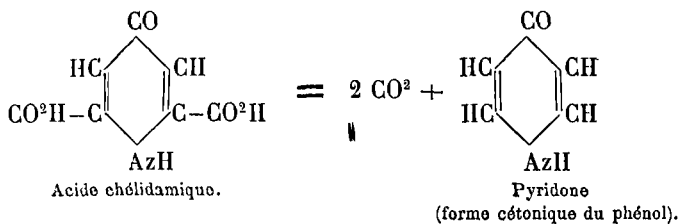
Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés sulfonés.* — On

obtient les oxyypyridines en fondant les dérivés sulfonés avec les alcalis :



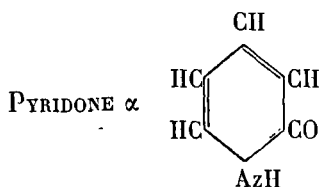
2° *Au moyen des dérivés halogénés.* — Certains dérivés halogénés, en particulier ceux en position 3, chauffés avec la potasse alcoolique donnent naissance au remplacement de l'halogène par le résidu O.C²H⁵. Ces dérivés, traités par l'acide iodhydrique à froid, donnent de l'iodure d'éthyle et régénèrent le phénol correspondant.

3° *Au moyen des acides phénols.* — Les acides phénols dérivés de la pyridine, chauffés, perdent de l'acide carbonique et donnent naissance à des pyridines à fonction phénolique; ainsi l'acide chélidamique fournit l'oxyypyridine :



On voit que ces modes de formation sont tout à fait analogues à ceux qui servent à obtenir les phénols à fonction simple. Il faut y joindre encore la diazotation des amines dont l'amidogène est fixé sur le noyau et les méthodes synthétiques qui donnent naissance aux pyridines oxygénées et que nous avons déjà vues, à savoir : l'action de l'ammoniaque sur les pyrones, et la déshydratation des acides aminés en position 1.5. La première méthode donne des oxyypyridines en position 4, la seconde en position 2.

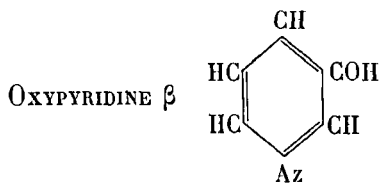
Les dérivés en position 2 et 4 réagissent sous les deux formes tautomères : cétone et phénol.



Syn. : Oxypyridine 2, pyridinol 2.

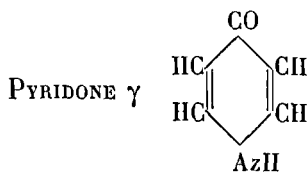
On l'obtient au moyen des acides oxynicotique et oxyquinoléique. Elle fond à 106°.

L'eau de brome donne le dérivé dihalogéné $C^5H^3Br^2OAz$ fusible à 106°.



Syn. : Pyridinol 3.

On l'obtient en fondant le dérivé sulfoné avec un alcali ou en diazotant l'amine correspondante. Elle fond à 124° et distille sans décomposition.



Syn. : Oxypyridine 4, pyridinol 4.

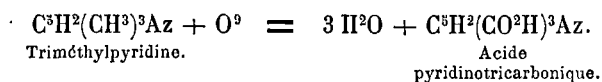
On l'obtient au moyen de l'acide chélidamique ou de l'acide oxypicolique; cette base cristallise avec une molécule d'eau et fond à 148°.

ACIDES PYRIDINOCARBONIQUES

Syn. : Acides carbopyridiques.

Les acides pyridinocarboniques résultent du remplacement des atomes d'hydrogène du noyau pyridique par un ou plusieurs groupements fonctionnels acide.

Préparations. — 1° *Par oxydation des homologues de la pyridine.* — Les homologues de la pyridine sont oxydés par le permanganate de potassium et leurs chaînes latérales sont transformées successivement en groupements acide. La triméthylpyridine donnera ainsi l'acide diméthylpyridinecarbonique, puis l'acide méthylpyridinedicarbonique, et finalement l'acide pyridinetricarbonique :



Inversement, si l'on chauffe un acide polybasique soit seul, soit, mieux, avec de l'acide chlorhydrique, il peut perdre de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur et fournir un corps renfermant moins de groupements fonctionnels que le premier. Lorsque l'acide polybasique renferme une fonction acide en position ortho (2.6), c'est ce groupement qui s'élimine le premier sous l'influence de la chaleur.

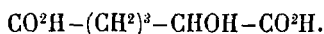
Propriétés. — Les acides pyridinocarboniques rappellent par leurs propriétés les corps à fonction acide et amine de la série aromatique.

Ils sont tous solides, assez solubles dans l'eau et l'alcool et peu ou point solubles dans l'éther et le benzène. Ils perdent de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur, surtout en présence de chaux.

Ils se combinent avec les bases par leurs fonctions acides et avec les acides par leur fonction pyridique, mais leur propriété basique s'atténue à mesure que croît dans la molécule le nombre de groupements électro-négatifs. Les sels de la fonction amine des acides bibasiques sont déjà dissociables par l'eau, et tout caractère basique a disparu dans l'acide pyridinopentacarbonique.

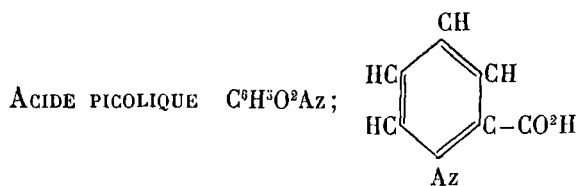
Les acides bibasiques qui ont deux groupements fonctionnels acide en position ortho possèdent des propriétés analogues à celles de l'acide orthophtalique, donnant des anhydrides et des fluorescéines comparables à celles dérivées du noyau benzénique.

Les acides pyridinocarboniques, traités en solution aqueuse par l'amalgame de sodium, perdent leur azote à l'état d'ammoniaque et fournissent des acides non azotés; l'acide α picolique donne l'hexanoldioïque :



Les isomères de l'acide picolique donnent de même des acides à fonction alcool.

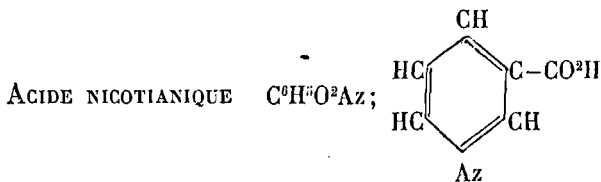
Les pyridines qui possèdent en position 2 un groupement fonctionnel acide se colorent en jaune rougeâtre sous l'influence du sulfate ferreux.



Syn. : Acide pyridinocarbonique 2, pyridinométhylolique 2.

On l'obtient en oxydant la picoline α .

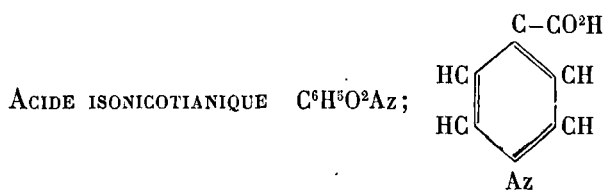
Il fond à 135°-136° et peut être sublimé.



Syn. : Acide nicotique, pyridinométhylolique 3.

On l'obtient en oxydant la nicotine ou en chauffant l'acide quinoléique ou cinchoméronique avec de l'acide chlorhydrique.

Il fond à 229°.

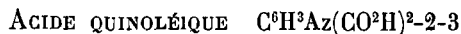


Syn. : Acide isonicotique, pyridineméthyléique 4.

On l'obtient en oxydant la 4-méthylpyridine, ou au moyen de l'acide cinchoméronique ou lutidique. Il est très peu soluble dans l'eau et l'alcool, et fond à 304°.

ACIDES BIBASIQUES

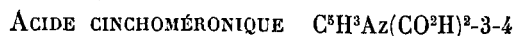
La théorie prévoit six acides pyridinodicarboniques. Ces six acides sont connus.



Syn. : Acide α - β -pyridinodicarbonique, pyridinediméthyléique 2.3.

On l'obtient dans l'oxydation de la quinoléine au moyen du permanganate de potassium. Le noyau benzénique est détruit et laisse sur le noyau pyridique deux groupements acide. Cette obtention est tout à fait comparable à celle de l'acide phtalique, et c'est le noyau pyridique qui, à cause de sa grande stabilité, est conservé.

Il fond à 190° en se décomposant.

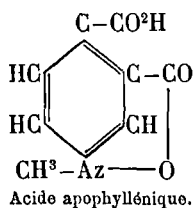


Syn. : Acide β - γ -pyridinedicarbonique.

On l'obtient en oxydant la cinchonine et la cinchonidine au moyen de l'acide azotique, ou l'isoquinoléine au moyen du permanganate de potassium. Il fond à 266°, en perdant de l'acide carbonique, et en donnant l'acide isonicotianique. Il forme un anhydride.

A cet acide se rattache l'acide *apophyllénique*, qui s'obtient dans l'oxydation de la cotarnine.

Il répond à la formule :



On le prépare synthétiquement en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'acide cinchoméronique.

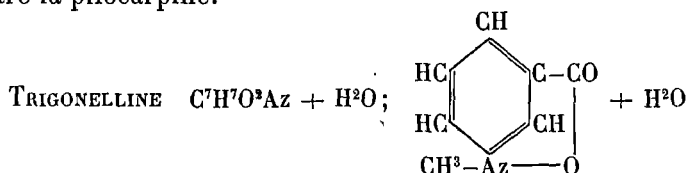
L'acide lutidique 2.4 fond à 235°.

L'acide isocinchoméronique 3.6 fond à 236°.

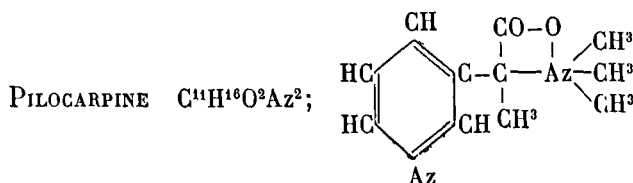
L'acide dipicolique 2.6 fond à 225°.

L'acide dinicotique 3.5 fond à 314°.

A la pyridine se rattachent quelques alcaloïdes, dont deux ont été reproduits synthétiquement, l'un est la trigonelline, et l'autre la pilocarpine.



La trigonelline existe dans les semences du fenugrec (*Trigonella fenum græcum*). On l'obtient synthétiquement en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'acide nicotique (Hantzsch). Elle cristallise en longues aiguilles brillantes avec une molécule d'eau, qu'elle perd à 100°. Anhydre, elle fond à 248° en bouillonnant. Elle correspond à l'acide apophyllénique, qui possède une fonction acide de plus en position 4.

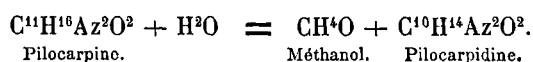


La pilocarpine est extraite du jaborandi (*Pilocarpus pinnatifolius*).

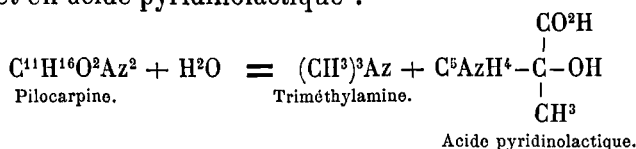
On la prépare en traitant l'extrait aqueux de feuilles par

l'alcool. La solution alcoolique est distillée et le résidu repris par l'eau. La solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal, et la solution, traitée par l'hydrogène sulfuré pour séparer l'excès de plomb, est filtrée. Par évaporation, on obtient l'acétate de pilocarpine. La pilocarpine se présente sous forme d'une masse incolore, visqueuse, soluble dans l'eau et l'alcool. Elle est dextrogyre.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, la pilocarpine fixe de l'eau et se dédouble en alcool méthylique et pilocarpidine¹ :



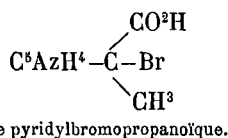
Traitée par l'eau bouillante, elle se dédouble en triméthylamine et en acide pyridinolactique :



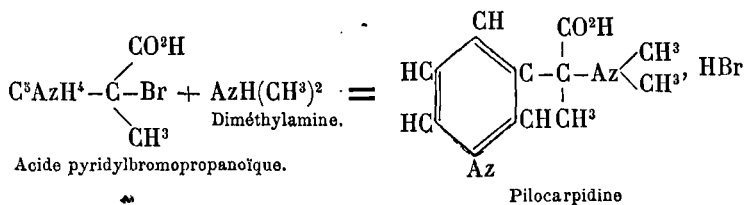
Enfin, la pilocarpine oxydée par le permanganate de potassium donne de l'acide nicotique.

C'est sur ces données que MM. Hardy et Calmels ont construit la formule de la pilocarpine et en ont réalisé la synthèse.

On traite l'acide pyridinolactique par le bromure de phosphore PBr³ ; on obtient ainsi le dérivé bromé :



qui, chauffé avec de la diméthylamine, donne la pilocarpidine :



1. D'après MM. Petit et Polonovsky la pilocarpidine serait isomérique de la pilocarpine.

La pilocarpidine, traitée par l'iodure de méthyle en présence de potasse en solution dans l'alcool méthylique fournit l'iodométhylate de pilocarpine. Il se fixe, en effet, simultanément une molécule d'iodure de méthyle sur les deux atomes d'azote et la potasse enlève une molécule d'acide iodhydrique à la fonction acide et à l'atome d'azote voisin créant ainsi une fonction bêtaïne. Traitée par le permanganate d'argent qui enlève simultanément l'atome d'iode et le groupement méthyle fixé à l'azote pyridique, l'iodométhylate de pilocarpine fournit la pilocarpine.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DE LA PYRIDINE

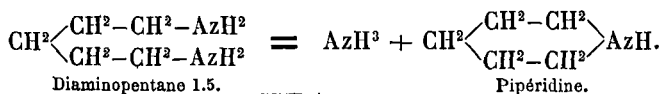
La pyridine et ses homologues peuvent fixer, comme nous l'avons vu, deux, quatre ou six atomes d'hydrogène. Parmi ces produits d'hydrogénation, les mieux étudiés et les plus importants sont les dérivés hexahydrogénés. C'est par eux que nous commencerons.

CHAÎNE PIPÉRIDIQUE

La pipéridine est le noyau d'un grand nombre de combinaisons dont quelques-unes présentent un grand intérêt, car elles existent dans le règne végétal, et possèdent une activité thérapeutique considérable; tels sont le pipérin et la conicine.

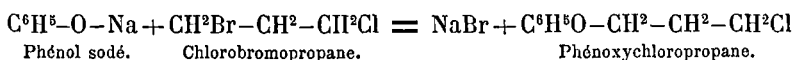
Il existe quelques méthodes de formation de ces composés, la plupart n'ont été utilisées jusqu'ici que pour l'obtention d'un seul terme, mais elles sont susceptibles de généralisation.

Préparations. — 1° *Au moyen des diamines.* — Les diamines 1.5, que l'on peut obtenir par hydrogénation des dinitriles correspondants, perdent de l'ammoniaque dans leur formation ou sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud, pour donner des pipéridines; ainsi, le diaminopentane donne la pipéridine:

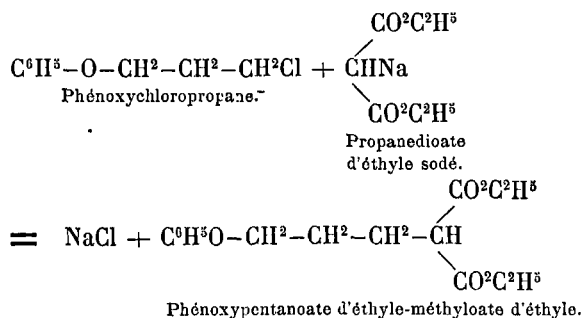


2° *Au moyen des amines phénols* 1.5. — On obtient les bases pipéridiques par un procédé détourné dû à M. Gabriel et que voici :

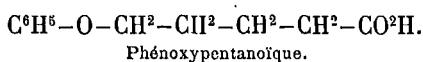
On fait d'abord réagir sur le phénol le chlorobromopropane 3. On obtient ainsi le phénoxychloropropane :



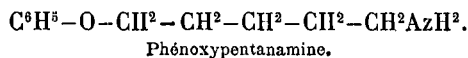
Puis, on chauffe ce dérivé halogéné avec le propanedioate d'éthyle sodé, et l'on obtient ainsi l'éther d'un acide bibasique :



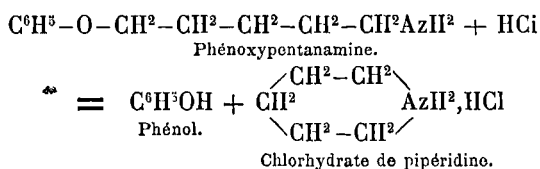
Ensuite, l'éther est saponifié et l'acide mis en liberté est chauffé. Dans ces conditions, il perd une molécule d'acide carbonique, et donne le phénoxypentanoïque :



Celui-ci est transformé en amide, puis en nitrile, et enfin hydrogéné, ce qui donne l'amine correspondante :

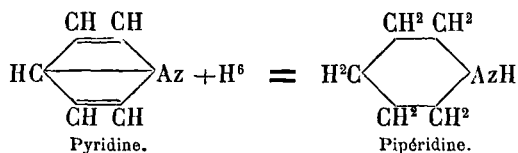


Or cette amine, chauffée à 180° avec de l'acide chlorhydrique, régénère du phénol et de la pipéridine, ou plutôt son chlorhydrate, dont on peut mettre la base en liberté par un alcali :



Si l'on remplace dans cette opération le malonate d'éthyle sodé par ses homologues, on obtient les pipéridines homologues.

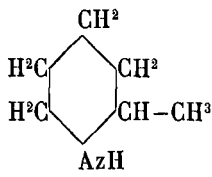
3° *Par hydrogénation des bases pyridiques.* — Les bases pyridiques, hydrogénées soit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique à froid, soit, à l'ébullition, au moyen de sodium et de l'alcool absolu, donnent naissance aux bases pipéridiques :



Les trois liaisons éthyléniques sont rompues et fixent de l'hydrogène.

Propriétés. — Les bases pipéridiques sont liquides, incolores, et possèdent une odeur désagréable, vireuse. Leur densité est inférieure à celle de l'eau. Leurs points d'ébullition sont voisins de ceux des pyridines correspondantes, mais inférieurs de quelques degrés. La pipéridine est miscible à l'eau en toutes proportions, mais la solubilité de ces bases dans l'eau décroît rapidement à mesure qu'augmente leur teneur en carbone :

Les pipéridines substituées en position 2 ou 3 présentent un atome de carbone asymétrique :



et sont dès lors susceptibles de posséder le pouvoir rotatoire. On les dédouble, en effet, facilement au moyen de la méthode des tartrates.

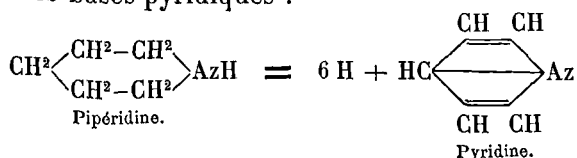
Elles se comportent comme des bases secondaires et en donnent toutes les réactions, formant des chloroplatinates et des chloroaurates de la forme $(\text{B.HCl})^2\text{PtCl}_4$ et B.HCl.AuCl_3 , des amides avec les chlorures d'acides, des uréthanes, etc.

Chauffées avec l'acide iodhydrique à la température de 300°, elles donnent un mélange d'amine grasse, d'ammoniaque et de

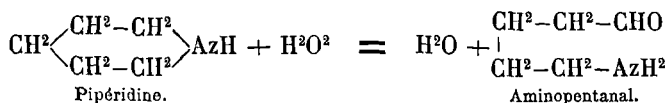
carbure saturé. La pipéridine donne de la pentyamine, de l'ammoniaque et du pentane.

Les agents d'oxydation agissent différemment suivant leur énergie. Il y a soit retour au type pyridique, soit ouverture de chaîne avec formation d'un aldéhyde ou d'un acide.

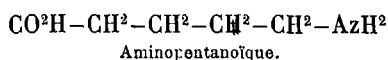
Ainsi les bases pipéridiques distillées sur de la poudre de zinc, qui doit agir par l'oxyde de zinc qu'elle contient, donnent des bases pyridiques :



Le brome en présence de soude conduit généralement aux bases tétrahydropyridiques. L'eau oxygénée ouvre la chaîne et donne naissance à un aldéhyde à fonction amine :



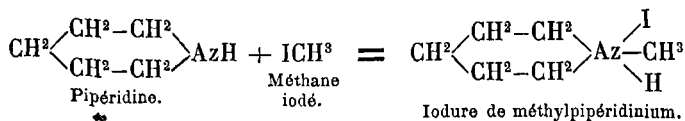
L'oxydation au moyen de l'acide chromique donne également dans une première phase ce même aldéhyde, puis l'acide correspondant :



Enfin, le groupement amine disparaît par oxydation, et l'on obtient le pentanedioïque (acide glutarique).

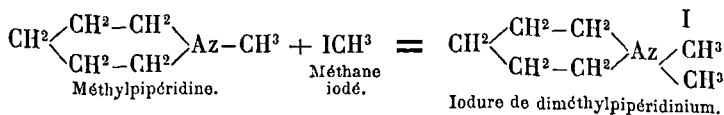
L'action des iodures alcooliques suivie de l'action de la potasse mérite de nous arrêter quelques instants, car elle conduit à l'ouverture de la chaîne. Nous prendrons comme exemple la pipéridine, mais la réaction est générale.

La pipéridine se combine à froid avec l'iodure de méthyle, par exemple, et donne un iodure de méthylpipéridinium :

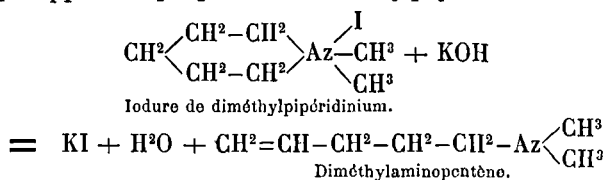


Ce sel d'ammonium, traité par la potasse, donne la méthylpipéridine, base tertiaire qui se combine de nouveau au mé-

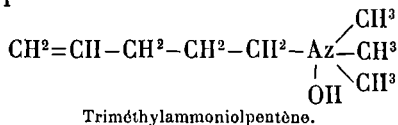
thane iodé pour donner un iodure d'ammonium quaternaire :



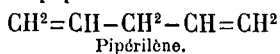
Ce composé réagit sur la potasse, et donne naissance, par enlèvement d'acide iodhydrique et ouverture de la chaîne, à un corps appelé improprement *diméthylpipéridine* :



Cette diméthylpipéridine (diméthylaminopentène) fixe de nouveau de l'iodure de méthyle pour donner cette fois un iodure quaternaire qui, traité par l'oxyde d'argent, donne naissance à l'hydrate correspondant :



Or, cet hydrate se décompose en partie quand on le chauffe en triméthylamine et en un carbure éthylénique C^3H^6 , auquel on a donné le nom de *pipérilène*.

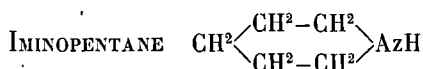


C'est là une réaction anormale, car nous avons vu que dans la distillation sèche des hydrates d'ammonium c'est le résidu le moins carboné qui s'élimine.

Nomenclature. — On nomme les bases pipéridiques en intercalant après la première syllabe dans le nom de la base pyridique la syllabe *pé* :

Pyridine.	Pipéridine.
Picoline.	Pipécoline.
Lutidine.	Lupétidine.
Parvoline.	Parpévoline.

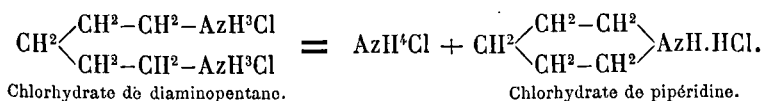
Mais il vaut mieux rapporter ces noms à la pipéridine, quand la constitution en est connue, et dire : méthylpipéridine, diméthylpipéridine, etc.



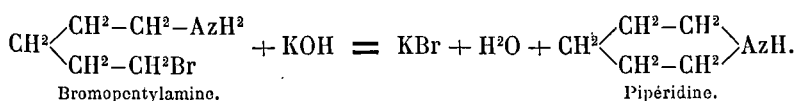
Syn. : Pipéridine, hexahydropyridine, pentaméthylénimine.

On l'obtient synthétiquement :

1° En chauffant le chlorhydrate de pentaméthylènediamine :

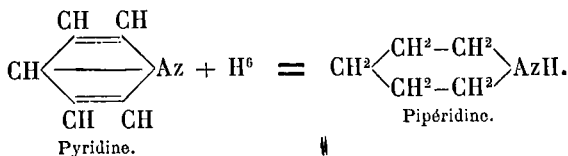


2° En traitant la 5-bromopentylamine par la potasse :

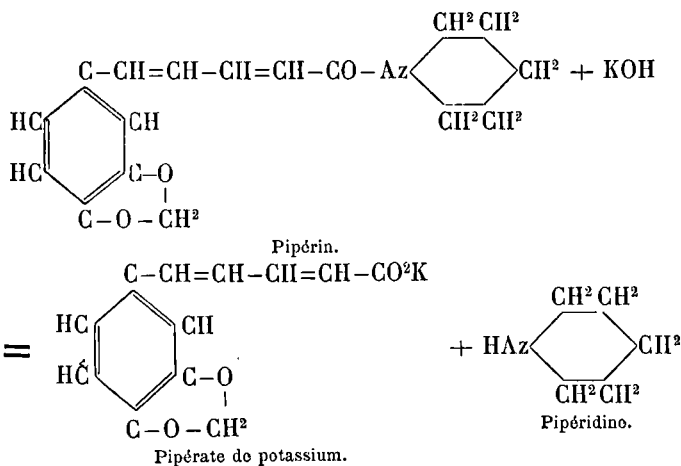


Il s'élimine une molécule d'acide bromhydrique entre le groupe AzH^2 et le groupe CH^2Br , et la chaîne se ferme.

3° En hydrogénéant la pyridine soit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, soit au moyen du sodium et de l'alcool absolu :

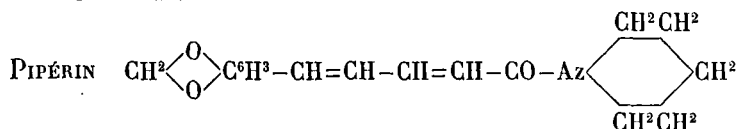


On la prépare en saponifiant au moyen de la potasse alcoolique le *pipérin*, qui est l'amide pipérique de la pipéridine :



Propriétés. — La pipéridine est liquide. Elle possède une odeur poivrée et ammoniacale, et bout à 106°.

Traitée par les iodures alcooliques, puis par les alcalis, elle donne des pipéridines substituées à l'azote; la *méthylpipéridine* bout à 107° et l'*éthylpipéridine* à 128°. Ces bases sont tertiaires, tandis que la pipéridine est secondaire.



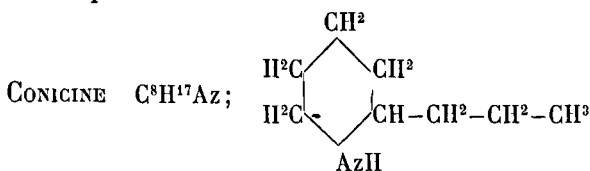
Syn. : Amide pipérique de la pipéridine, pipérine.

Le pipérin existe dans les fruits de diverses pipéracées (*Piper nigrum* et *Piper longum*). On l'en extrait de la façon suivante : on épuise le poivre par de l'eau que l'on jette, puis le résidu est traité par digestion avec de l'alcool à 80°. Les digestés sont réunis, l'alcool est distillé, et le résidu est additionné d'un poids de chaux hydratée égal au seizième du poids du poivre employé. On le reprend alors par l'alcool bouillant; par refroidissement, le pipérin cristallise.

Il fond à 128°.

On en fait la synthèse en traitant en solution benzénique la pipéridine par le chlorure de l'acide pipérique.

Le pipérin se dissout avec une coloration rouge brun dans l'acide sulfurique concentré.



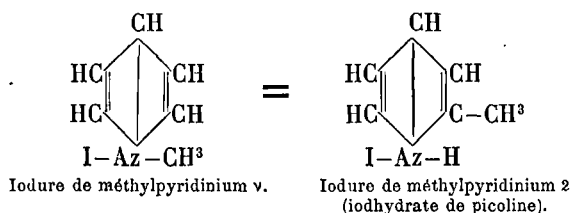
Syn. : Coniine, cicutine, propylpipéridine 2.

La conicine se rencontre dans la *ciguë* (*Conium maculatum*) à côté de la *méthylconicine*, de la *conhydrine* de la γ *conicéine* et de la *pseudo-conhydrine*.

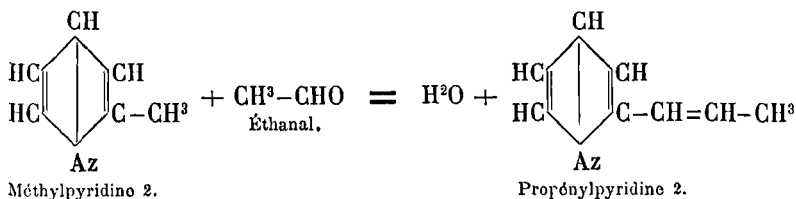
M. Ladenburg en a réalisé la synthèse de la façon suivante :

On part de la pyridine que l'on combine à l'iodure de méthyle et que l'on chauffe à 300°; dans ces conditions, il y a

migration du groupement méthilique qui, primitivement fixé sur l'azote, passe sur le carbone en position 2 :



Puis, la picoline mise en liberté est condensée avec le paral-
déhyde et donne ainsi une allylpyridine (propénylpyridine) :



Enfin ce corps est soumis à l'hydrogénation, sous l'influence du sodium et de l'alcool absolu; dans ces conditions, il fixe huit atomes d'hydrogène et donne la conicine. Le composé ainsi obtenu est un racémique. M. Ladenburg l'a dédoublé au moyen des tartrates en conicines : droite et gauche. La conicine droite est identique au produit naturel. On obtient encore la conicine en hydrogénant la *conyrine* qui n'est autre que la 2-propylpyridine.

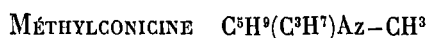
Préparation. — On traite les semences de ciguë pulvérisées grossièrement par une solution aqueuse de potasse ou de soude et on entraîne au moyen de la vapeur d'eau. La base passe à la distillation en même temps que de l'ammoniaque. Le liquide distillé, neutralisé par l'acide chlorhydrique, est évaporé à sec, puis repris par l'alcool qui ne dissout que le chlorhydrate de cicutine. La solution alcoolique est distillée; la base est mise en liberté par un alcali et épuisée à l'éther. Ce dernier est distillé et le résidu est soumis à la distillation dans un courant d'hydrogène.

- La conicine est un liquide huileux à odeur vireuse et étour-

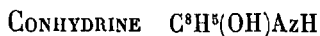
dissante. Elle bout à 167°; sa densité est inférieure à celle de l'eau.

C'est un poison très violent.

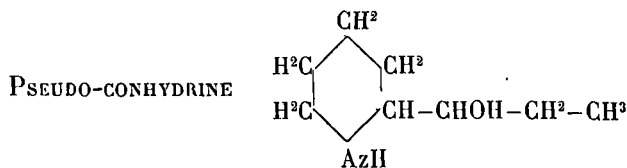
Isoconicine. — M. Ladenburg, en distillant le chlorhydrate de conicine sur de la poudre de zinc, a obtenu en même temps que la *conyrine* (propylpyridine) un isomère de la conicine qu'il regarde comme possédant une isomérisation stéréochimique; ce serait un isomère *trans* d'une propylpipéridine la conicine étant l'isomère *cis* ou inversement.



C'est une base tertiaire que l'on peut obtenir en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la conicine et en traitant ensuite par la potasse.



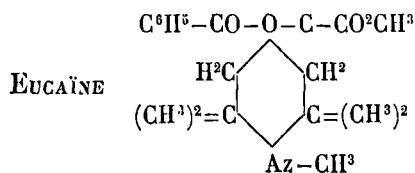
C'est une base beaucoup moins toxique que la conicine; on ne connaît pas avec certitude la place de l'oxhydryle dans la molécule.



Syn. : Propylol 2. pipéridine.

On a établi sa constitution par synthèse en hydrogérant la 2-éthylpyridylcétone $\text{C}^5\text{H}^4\text{Az.CO.CH}^2-\text{CH}^3$.

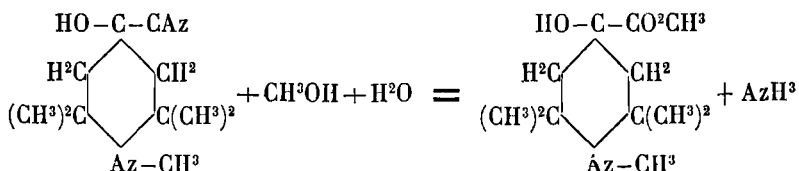
Elle fond à 100°.



Syn. : Benzoate du pentaméthylpipéridinolméthylate d'éthyle.

On obtient ce composé en partant de la triacétonamine (voy. t. I, p. 809). La triacétonamine (tétraméthylpipéridone)

est d'abord traitée par l'iodure de méthyle et un alcali, ce qui donne une pentaméthylpipéridine, puis on la combine à l'acide cyanhydrique et le nitrile alcool obtenu est traité par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, ce qui donne l'éther sel de l'acide correspondant au nitrile :



Enfin, la fonction alcoolique est éthérifiée au moyen du chlorure de benzoyle.

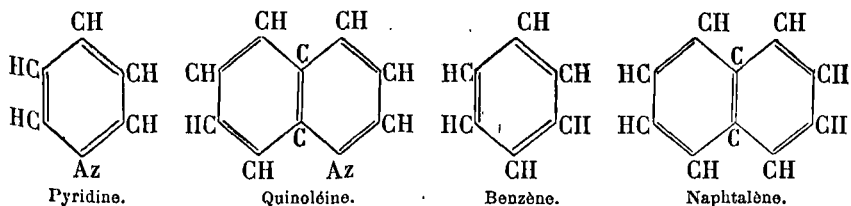
La base que l'on obtient ainsi est très peu soluble dans l'eau, elle fond à 104°-105°.

Son *chlorhydrate* cristallise dans l'eau avec une molécule de ce solvant; il est soluble dans environ 10 parties d'eau; c'est un succédané de la cocaïne comme anesthésique local.

GRUPE DE LA QUINOLÉINE

La quinoléine résulte de l'union de deux noyaux : benzénique et pyridique, ayant deux atomes de carbone communs.

Elle est à la pyridine ce que le naphthalène est au benzène :

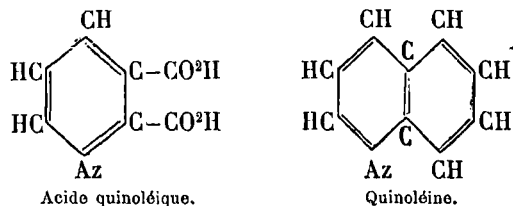


Constitution. — Sa constitution est facile à établir :

1° Elle contient un noyau pyridique; en effet, oxydée, elle donne l'acide quinoléique (pyridinodicarbonique) qui, distillé en présence de chaux, fournit la pyridine.

2° Elle contient un noyau benzénique. Sa synthèse, au moyen de l'aniline, que nous verrons tout à l'heure, le démontre clairement. Comme la position des deux fonctions acide dans

l'acide pyridinodicarbonique obtenu dans l'oxydation de la quinoléine est en 2.3, il s'ensuit forcément que le noyau benzénique est fixé dans cette position sur le noyau pyridique :

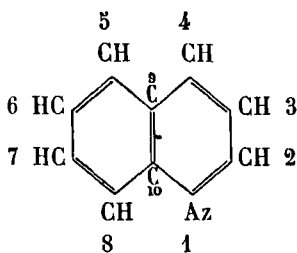


Nomenclature. — Comme les bases pyridiques, les bases quinoléiques portent une série de noms qui tendent de plus en plus à tomber dans l'oubli; les voici :

Quinoléine.	C^9H^7Az	Pentahirolines.	$C^{13}H^{15}Az$
Lépidine	$C^{10}H^9Az$	Isolines.	$C^{14}H^{17}Az$
Cryptidines ou dispolines.	$C^{11}H^{14}Az$	Ettidines.	$C^{15}H^{19}Az$
Tétrahiroline.	$C^{12}H^{13}Az$	Validines.	$C^{16}H^{21}Az$

Ces noms sont cependant encore utilisés lorsque l'on se trouve en présence d'une quinoléine de formule brute connue, mais dont on ignore la constitution.

Pour les dérivés dont on connaît l'enchaînement des atomes, il est préférable de numéroter les sommets, comme ceux de la pyridine, en partant de l'azote :



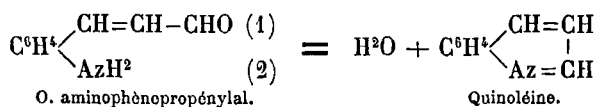
On désigne parfois les positions 6.7.8 sous les noms de *para*, *méta*, *ortho*, qui rappellent leur situation dans l'aniline génératrice de la quinoléine; la position 5 est désignée sous le nom d'*ana*.

On désigne encore les carbones du noyau pyridique par les

lettres grecques α , β , γ , et ceux du noyau benzénique par des chiffres.

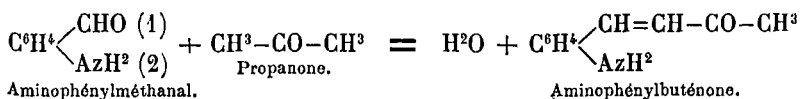
SYNTHÈSES DU NOYAU QUINOLÉIQUE

1° *Au moyen des amines phénoliques à fonction aldéhydique ou cétonique en position 5.* — Les amines phénoliques ayant en ortho une chaîne latérale qui renferme en position 5 une fonction aldéhyde ou cétone donnent naissance, par simple déshydratation, à un dérivé quinoléique : l'aldéhyde ortho-amino-cinnamique donne ainsi la quinoléine :

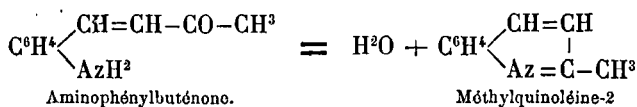


L'oxygène aldéhydique s'élimine à l'état d'eau avec les deux atomes d'hydrogène de la fonction amine, en donnant la quinoléine.

C'est par une réaction du même ordre que les aldéhydes, les cétones et les corps renfermant le groupement CII^2-CO donnent sous l'influence de la soude, avec l'ortho-aminophène-méthylal ou l'orthoaminophénéthylone, naissance à des dérivés de la quinoléine; ainsi, l'ortho-aminobenzaldéhyde donne avec l'acétone la méthylquinoléine 2. La réaction se passe en deux phases. Dans la première, l'aldéhyde aromatique se condense avec l'aldéhyde ou la cétone sous l'influence de la soude et donne naissance à un dérivé à fonction éthylénique :



Dans une seconde phase, il y a déshydratation entre le groupement amidogène et le carbone oxygéné, et l'on obtient une quinoléine :



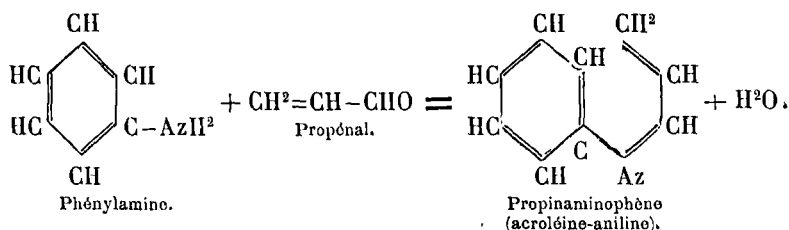
2° *Au moyen des anilines et de la glycérine* (Réaction de Skraup). — Les anilines qui ont une de leurs positions ortho libre réagissent sur la glycérine, en présence d'acide sulfurique et d'un agent d'oxydation qui est généralement le nitrobenzène, pour donner naissance à des bases quinoléiques.

Prenons, par exemple, l'aniline. La réaction se passe en trois phases :

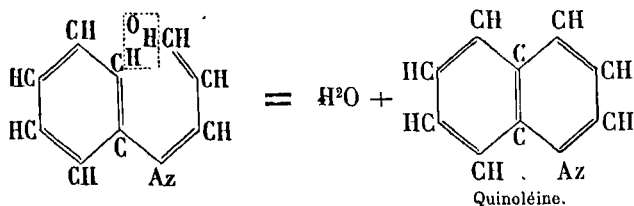
I. — Dans la première, l'acide sulfurique réagit sur la glycérine, pour donner de l'acroléine :



II. — Dans la seconde, l'acroléine réagit sur la base phénolique et donne une acroléine-aniline :



III. — Dans la troisième, l'agent d'oxydation enlève au noyau benzénique et à l'extrémité de la chaîne linéaire un atome d'hydrogène et ferme ainsi la chaîne :

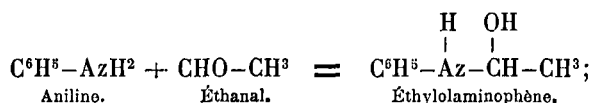


Cette méthode très générale réussit avec les homologues de l'aniline et avec ses dérivés; elle marche également bien avec les naphtylamines et les anthramines. C'est même de cette façon que l'on a préparé pour la première fois le *bleu d'alizarine*.

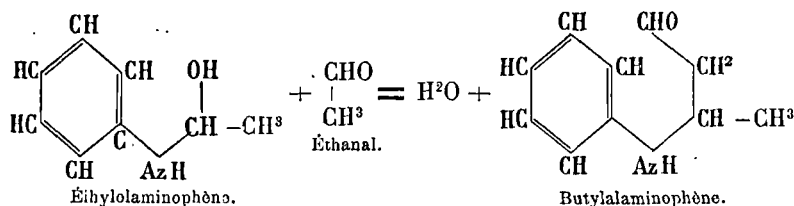
3° *Au moyen des anilines et des aldéhydes*. — Les aldéhydes réagissent sur les amines phénoliques, en présence d'acide sul-

furique ou d'acide chlorhydrique, pour donner des *quinaldines* [quinolcines portant en 2 une chaîne latérale (Doebner et von Miller)]. L'aniline et l'éthanal donnent la quinaldine proprement dite. Le mécanisme de la réaction est vraisemblablement le suivant :

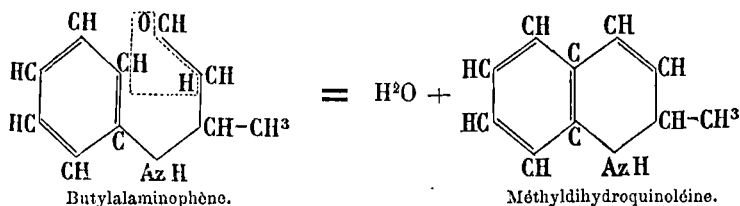
Dans une première phase, l'aniline réagit sur l'éthanal, pour donner l'éthylolaminophène :



Dans une seconde phase, la seconde molécule d'aldéhyde réagit sur le corps ainsi formé et donne un corps à fonction aldéhydique :



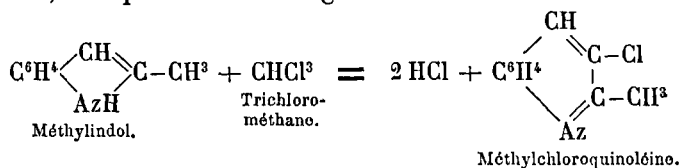
Dans une troisième phase, l'oxygène aldéhydique ferme la chaîne en créant une fonction éthylénique :



On obtient ainsi une dihydroquinoléine qui perd de l'hydrogène spontanément pour donner la quinaldine.

4° *Au moyen des indols.* — Nous avons vu que les indols, traités par les iodures alcooliques, le chloroforme ou le bromoforme en présence de potasse alcoolique, donnaient, dans

le premier cas, des homologues de la quinoléine, et dans le second, des quinoléines halogénées :



État naturel. — On obtient la quinoléine dans la distillation d'un certain nombre d'alcaloïdes, en particulier ceux du quinquina. Le goudron de houille renferme toute une série de bases quinoléiques.

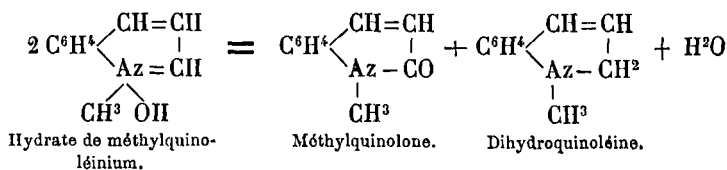
Propriétés. — Les quinoléines sont le plus souvent liquides, elles ont des points d'ébullition élevés; le premier terme bouillant à 235°. Elles possèdent des odeurs pénétrantes, désagréables. Elles sont peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans l'alcool et l'éther. Elles se comportent comme des bases tertiaires.

Les agents d'hydrogénation, en particulier l'étain et l'acide chlorhydrique, fixent sur elles quatre atomes d'hydrogène, c'est le noyau pyridique qui est hydrogéné. En poussant l'hydrogénation à bout, on parvient à obtenir des décahydroquinoléines.

Les quinoléines sont très stables vis-à-vis des agents d'oxydation; les acides chromique et azotique ne touchent presque pas au double noyau, mais oxydent les chaînes latérales. Le permanganate de potassium, au contraire, brûle le noyau benzénique en donnant des acides quinoléiques.

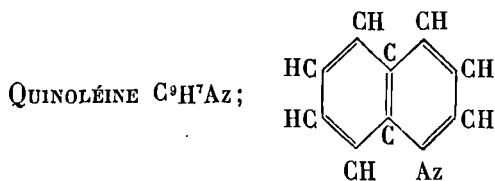
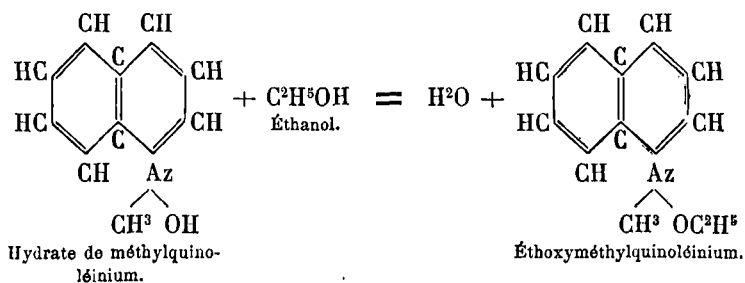
Les quinoléines fournissent des chloroplatinates et des chloroaurates bien définis et se combinent aux iodures alcooliques pour donner des iodures de quinoléinium.

Les hydrates de quinoléinium, traités par la soude, subissent une transposition moléculaire et donnent naissance à des dérivés cétoniques des dihydroquinoléines en même temps qu'à des hydroquinoléines :



Quand on traite un mélange d'iodures de quinoléinium (quinoléine et homologues) par la potasse, on obtient de belles matières colorantes bleues, désignées sous le nom de *cyanines* et dont la constitution n'est pas connue. Elles sont du reste peu stables.

Les hydrates de quinoléinium réagissent sur les alcools en éliminant une molécule d'eau et en donnant des alcoolates :



Syn. : Phénopyridine.

La quinoléine a été découverte par Runge en 1843, dans le goudron de houille ; il la désigna sous le nom de *leucol*.

Gerhardt, deux ans après, retrouva la même base dans les produits de la distillation de la quinine et de la cinchonine, en présence de potasse. Plus tard enfin, on démontra que la base ainsi obtenue et le *leucol* contenaient des homologues de la quinoléine.

Elle existe dans l'huile animale de Dippel.

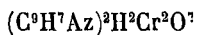
On la prépare au moyen de la réaction de Skraup. Pour cela, on chauffe pendant plusieurs heures un mélange d'aniline 38 grammes, glycérine 120 grammes, nitrobenzène 24 grammes et acide sulfurique 100 grammes, puis on distille en présence de vapeur d'eau pour enlever le nitrobenzène. On alcalinise ensuite et on entraîne de nouveau à la vapeur ; la quinoléine

passé à la distillation avec un peu d'aniline. On recueille le mélange et on sépare la quinoléine par distillation fractionnée.

La quinoléine est un liquide incolore, brunissant à l'air et à la lumière. Elle possède une odeur désagréable et une saveur amère et âcre.

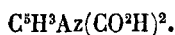
Elle bout à 239°; sa densité à 20° est de 1,095. Elle est très peu soluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool et l'éther; elle est très stable vis-à-vis de la chaleur.

Elle est très peu basique, mais fait virer cependant la teinture de dahlia. La quinoléine se combine aux acides pour donner des sels bien définis; parmi ceux-ci le bichromate :



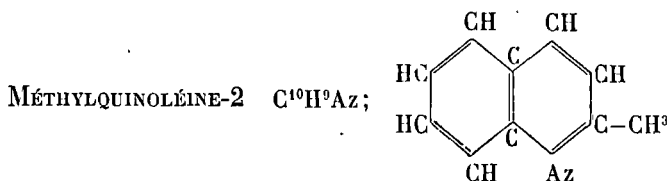
est caractéristique; il fond à 165°.

Elle s'hydrogène sous l'influence du sodium ou de l'étain et de l'acide chlorhydrique et donne une di- et une tétrahydroquinoléine; oxydée, elle donne l'acide quinoléique :



HOMOLOGUES DE LA QUINOLÉINE

Dans la quinoléine, toutes les positions sont dissemblables, de sorte que l'on peut obtenir, par la substitution d'un atome d'hydrogène par un reste quelconque, sept isomères. De fait on connaît les sept isomères obtenus par le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle. On a désigné parfois sous le nom de *toluquinoléines* celles où le méthyle est fixé dans le noyau benzénique, et sous le nom de *lépidines*, celles où il est attaché au noyau pyridique. Les premiers de ces dérivés fournissent de l'acide quinoléique par l'oxydation au moyen du permanganate de potassium, les autres donnent, au contraire, des acides pyridinotricarboniques.



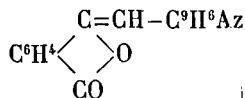
Syn. : α -méthylquinoléine, quinaldine.

Elle existe dans le goudron de houille. On l'obtient au moyen de l'aniline et du paralaldéhyde.

Elle bout à 247°. Oxydée par l'acide chromique, elle donne l'acide monobasique correspondant : l'acide quinoléinecarbo-
nique 2.

Comme la picoline 2, la méthylquinoléine 2 forme avec facilité des produits de condensation avec les aldéhydes.

Elle se condense encore, chose remarquable, avec l'anhydride phtalique pour donner une phtaléine, la *quinophtalone*,

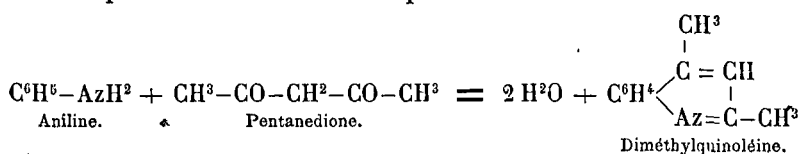


dont le sel de sodium du dérivé sulfoné est désigné dans le commerce sous le nom de *jaune de quinoléine*.

La *méthylquinoléine 3* (β -méthylquinoléine) fond à 10°-15° et bout à 250°.

La *méthylquinoléine 4* (γ -méthylquinoléine) bout à 257°. On la trouve dans le goudron de houille et dans les produits de la distillation de la cinchonine en présence d'un alcali.

Parmi les diméthylquinoléines, signalons la *diméthylquinoléine 2.4*, obtenue en condensant l'acétylacétone avec l'aniline en présence d'acide sulfurique :



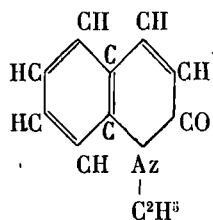
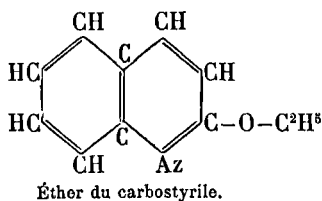
- Elle bout à 266°.

La 3.4-diméthylquinoléine, obtenue avec le diméthylcarbostyrile correspondant, fond à 65° et bout à 290°.

OXYQUINOLÉINES

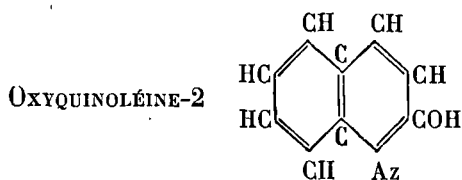
Les quinoléines qui ont un oxhydryle fixé sur le noyau possèdent le double caractère de base et de phénol. On les obtient par les méthodes de Skraup ou de Dœbner et Miller en partant des amines phénoliques à fonction phénol ou encore en fondant avec les alcalis les dérivés sulfonés de la quinoléine.

Comme les dérivés de la pyridine, les phénols quinoléiques en position 2 et 4 sont susceptibles d'exister sous la forme tautomérique cétone; c'est ainsi que l'on connaît les éthers correspondant au phénol en position 2 dérivés de la quinoléine et que l'on désigne sous le nom d'*éthers du carbostyrile*, tandis que ceux dérivés de la fonction cétonique et où le résidu alcoolique est fixé à l'azote portent le nom d'*éthers du pseudocarbostyrile* :



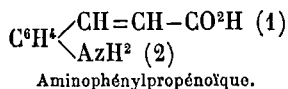
Il faut ajouter que jusqu'ici le pseudocarbostyrile n'a pas été isolé et n'existe probablement à l'état de liberté que sous la forme tautomère phénol.

Les éthers correspondant à la forme phénolique (carbostyrile) se préparent en faisant réagir sur les dérivés sodés ou argentiques du phénol les iodures alcooliques, ou encore en chauffant les dérivés halogénés des quinoléines avec les alcoolates, au contraire les éthers dérivés de la forme cétonique s'obtiennent en faisant réagir les iodures alcooliques sur les quinoléines et en chauffant avec de la soude les sels de quinoléinium ainsi obtenus.



Syn. : α -oxyquinoléine, carbostyrile.

On l'obtient au moyen de l'acide aminocinnamique par simple déshydratation :



Elle se forme encore en oxydant la quinoléine au moyen de l'hypochlorite de calcium.

Le carbostyrile est très stable, il fond à 198° et se sublime sans altération. Il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Ses sels, aussi bien ceux formés par les acides que par les alcalis, sont dissociés par l'eau.

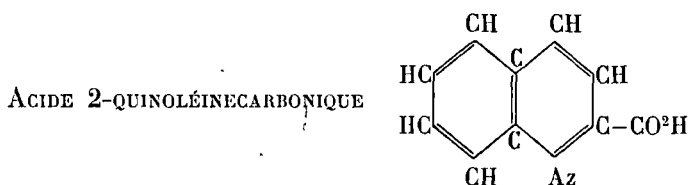
Le carbostyrile, hydrogéné par le sodium en présence de l'alcool, fournit la tétrahydroquinoléine.

L'éther méthylique à l'oxygène bout à 247°. L'éther méthylique à l'azote (pseudocarbostyrile) fond à 71°.

ACIDES QUINOLÉINECARBONIQUES

Ces acides, obtenus par oxydation ménagée au moyen de l'acide chromique des homologues de la quinoléine, possèdent les caractères des acides à fonction basique. Ils se combinent aux bases et aux acides forts. Ils sont solides, et, distillés en présence de chaux, perdent de l'anhydride carbonique pour donner de la quinoléine ou un homologue.

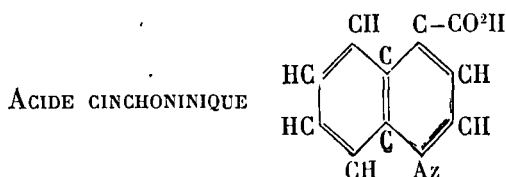
Comme les acides pyridinocarboniques en position 2, les acides 2-quinoléinecarboniques se colorent en orangé au contact du sulfate ferreux.



Syn. : Acide quinoléinecarbonique, acide quinaldinique.

Cet acide cristallise avec deux molécules d'eau et fond, anhydre, à 156°.

L'acide 3-quinoléinecarbonique fond à 275°.



Syn. : Acide 4-quinoléinecarbonique.

On l'obtient par oxydation de la cinchonine au moyen du permanganate de potassium ou de l'acide azotique. Il cristallise avec une ou deux molécules d'eau et fond, anhydre, à 254°.

On obtient les homologues de cet acide en condensant les aldéhydes avec l'acide pyruvique et l'aniline.

L'acide aniluvitonique ou méthylcinchoninique :



fond à 240° en se décomposant. On l'obtient par la condensation de l'éthanal avec l'aniline et l'acide pyruvique.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DES QUINOLÉINES

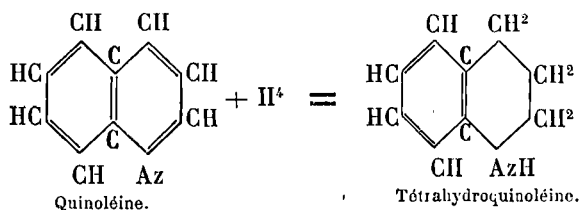
DÉRIVÉS DIHYDROGÉNÉS

Nous avons vu qu'on obtient des dérivés dihydrogénés de la quinoléine lorsqu'on chauffe les iodures de quinoléinium quaternaires avec de la soude (page 726) et que l'action de l'iodure de méthyle sur les indols, en présence de potasse alcoo-

lique, conduisait à l'obtention de dérivés méthylés d'une dihydroquinoléine. Ainsi, l'indol et l'iodure de méthyle donnent la *triméthylldihydroquinoléine* $C^9H^6(CH^3)^3Az$ qui bout à 244° .

DÉRIVÉS TÉTRAHYDROGÉNÉS

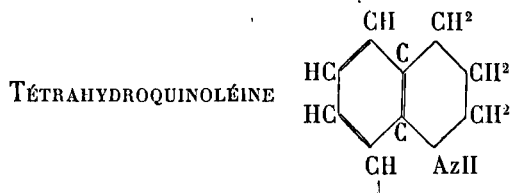
On les obtient en hydrogénant les quinoléines, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique ou du sodium et de l'alcool. L'hydrogénation porte sur le noyau pyridique :



Les corps ainsi formés se comportent comme la pipéridine, c'est-à-dire comme des amines secondaires de la série grasse.

Les tétrahydroquinoléines donnent des nitrosamines avec l'acide nitreux; le reste nitreux émigre facilement en position para sous l'influence de l'acide sulfurique.

Oxydées au moyen de l'acide chromique, les tétrahydroquinoléines régénèrent les quinoléines.



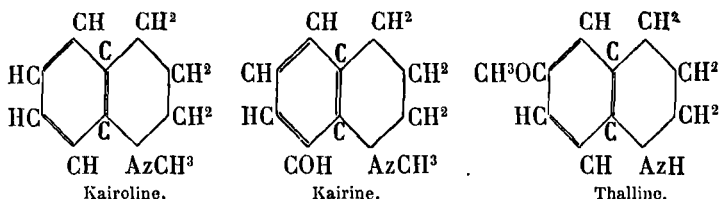
On la prépare en hydrogénant la quinoléine, les chloroquinoléines ou le carbostyril. Elle est liquide à la température ordinaire et bout à 244° .

Son dérivé nitrosé se transforme facilement en dérivé para qui fond à 134° .

- A la tétrahydroquinoléine se rattachent quelques dérivés

qu'on a tenté d'introduire dans la thérapeutique comme antithermiques, mais qui n'ont eu qu'une existence éphémère.

Ce sont la *kairoline* qui fond à 245°, la *kairine*, qui fond à 114° et la *thalline* qui fond à 42°.

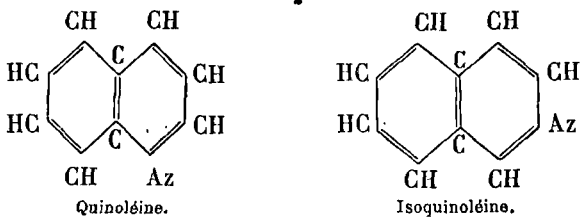


On employait le chlorhydrate de kairine et le sulfate de thalline, mais ces produits ont été reconnus inférieurs comme antithermiques à l'acétanilide.

Nous signalerons enfin la *décahydroquinoléine*. Obtenue par hydrogénation de la quinoléine ou de ses hydrures, au moyen de l'acide iodhydrique, en présence du phosphore, elle fond à 48° et bout à 204°. Elle possède l'odeur de conicine et est fortement basique.

GRUPE DE L'ISOQUINOLÉINE

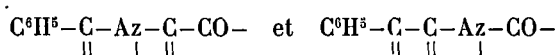
Le noyau de la pyridine peut s'unir avec le noyau du benzène de deux façons différentes pour donner un double noyau carboné et azoté. Si la partie commune aux deux noyaux est en 1.2, on obtient la quinoléine, si au contraire cette partie est en 2.3, on obtient l'isoquinoléine :



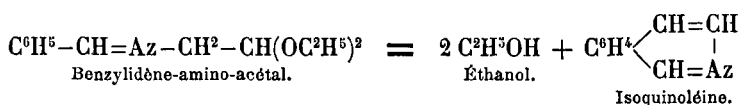
L'isoquinoléine est le noyau d'un groupe important.

Elle se trouve à côté de la quinoléine dans le goudron de houille.

Préparations. — Règle générale, on obtient l'isoquinoléine ou ses dérivés lorsque l'on soumet à l'action des agents de déshydratation les corps qui renferment l'un des deux groupes suivants :

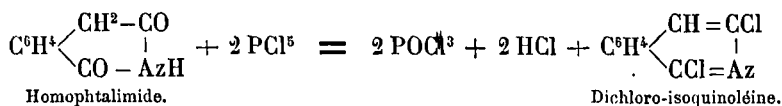


Ainsi, le benzylidène-amino-acétal fournit, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique, de l'isoquinoléine :

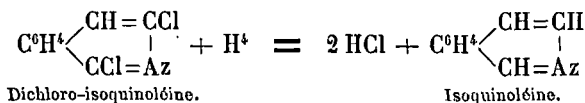


On obtient l'isoquinoléine lorsque l'on traite l'homophtalimide par le perchlorure de phosphore et qu'on réduit le dérivé chloré ainsi formé en le chauffant avec de l'acide iodhydrique et du phosphore.

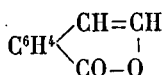
Le perchlorure de phosphore remplace chaque atome d'oxygène par deux atomes de chlore, puis, la molécule ainsi formée n'étant pas stable, perd deux molécules d'acide chlorhydrique :



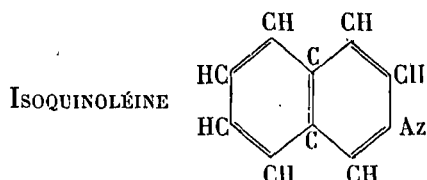
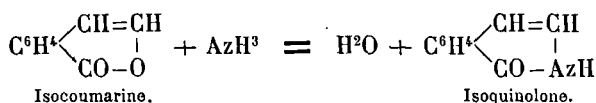
enfin l'hydrogénation remplace les deux atomes de chlore par deux atomes d'hydrogène :



Enfin on obtient des *isoquinolones* transformables en isoquinoléines par le procédé que nous venons d'indiquer lorsqu'on met en contact, à froid, les lactones de la forme :



avec de l'ammoniaque en solution aqueuse :

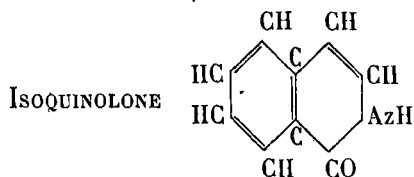


On la prépare en la séparant, à l'état de sulfate, par cristallisations fractionnées du sulfate de quinoléine provenant de la distillation du goudron de houille.

Elle fond à 23° et bout à 240°5.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit de l'acide phthalique par destruction du noyau pyridique et de l'acide cinchoméronique par destruction du noyau benzénique.

On obtient le *rouge de quinoléine* en faisant réagir le phénylchloroforme $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CCl}^3$ sur un mélange de quinaldine et d'isoquinoléine. C'est une belle matière colorante rouge utilisée pour rendre orthochromatiques les plaques photographiques.

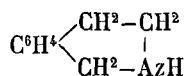


On désigne encore ce produit sous le nom d'*isocarbostyrile*. Il bout à 208°.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DE L'ISOQUINOLÉINE

L'isoquinoléine réduite au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou mieux au moyen de l'alcool et du sodium, donne un dérivé tétrahydrogéné. C'est le noyau pyridique qui s'hydrogène.

La *tétrahydro-isoquinoléine* :



bout à 233°.

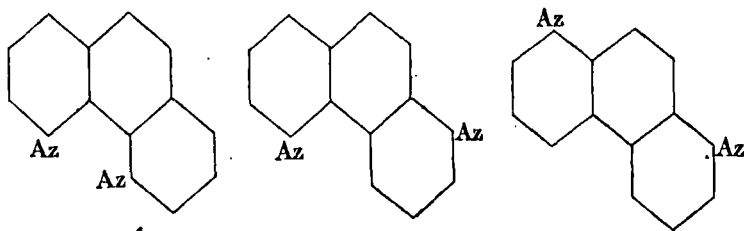
C'est une base forte qui absorbe l'acide carbonique de l'air et qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal en régénérant l'isoquinoléine. Elle est le noyau d'un certain nombre d'alcaloïdes, la *berbérine*, l'*hydrastine* et la *narcotine*.

PYRIDINES AYANT COMME PARTIE COMMUNE UN NOYAU AUTRE QUE LE BENZÈNE

La réaction de Skraup et celle de Dœbner et Miller s'appliquent à toutes les amines phénoliques, à condition qu'une position ortho soit libre sur le noyau de l'amine. Aussi, les naphtylamines, les anthramines et les phénanthramines donnent-elles naissance à des naphtopyridines, à des anthrapyridines et à des phénanthrapyridines.

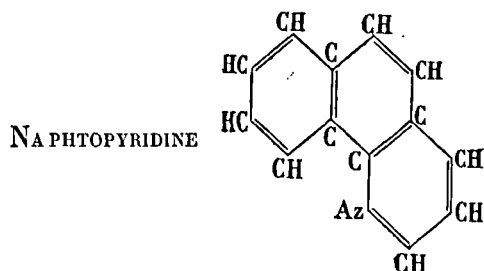
On a désigné ces pyridines sous les noms impropres de naphtoquinoléines, d'antraquinoléines et de phénanthraquinoléines.

Ce n'est pas tout : les diamines phénoliques ortho, méta et para dérivées du benzène peuvent donner naissance à des corps possédant deux noyaux pyridiques, comme le montrent les schémas ci-dessous :



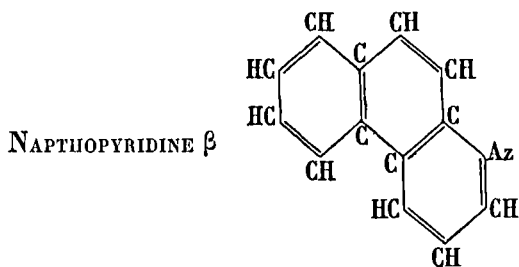
On a désigné ces corps sous le nom de *phénanthrolines*.

On connaît les trois naphtopyridines prévues par la théorie.



Syn. : α -naphthoquinoléine.

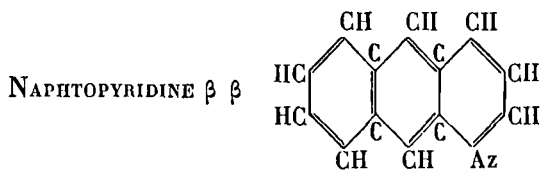
On l'obtient par la réaction de Skraup en partant de la naphtylamine α . Elle fond à 52° et bout à 251°.



Syn. : Napthoquinoléine β .

On l'obtient en partant de la naphtylamine β . On substitue à l'atome d'hydrogène en position 3 un atome de brome ou un reste AzO^2 , pour empêcher la réaction de se faire de ce côté et on l'enlève lorsque l'on a effectué la réaction de Skraup.

Elle fond à 93°. Ces deux naphtopyridines s'hydrogènent sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique et c'est le noyau pyridique qui fixe d'abord quatre atomes d'hydrogène.



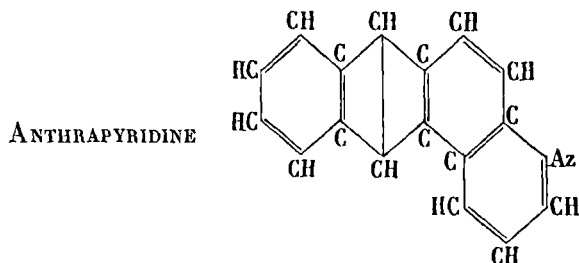
Syn. : Anthrapyridine α .

On l'obtient en réduisant la naphthoquinonepyridine pré-

parée en condensant, au moyen de l'acide sulfurique, l'acide β , benzoylpicolique.

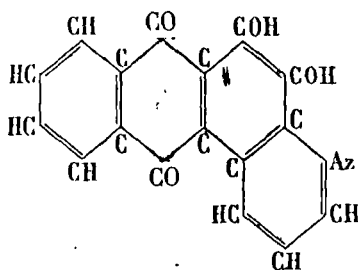
Elle fond à 275°.

L'isomère β , obtenu en condensant l'acide γ -benzoylnicotique et en hydrogénant ensuite, fond à 166° (Philips).



Syn. : Anthraquinoléine.

On l'obtient en partant de l'anthramine; elle fond à 170° et bout à 446°. Ses solutions présentent une forte fluorescence bleue. Oxydée par l'acide chromique, elle donne l'antraquinonepyridine (antraquinonequinoléine) à laquelle se rattache le *bleu d'alizarine* qui en est un dérivé dihydroxylé :



Bleu d'alizarine.

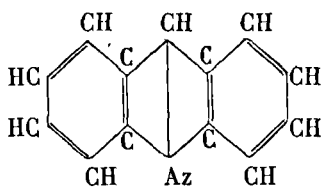
Le bleu d'alizarine s'obtient par la réaction de Skraup en partant de la nitro ou de l'amino-alizarine.

Ce corps se présente en aiguilles d'un bleu violet à éclat métallique. Il fond à 270° et se combine aux acides et aux bases. On le trouve dans le commerce sous forme de pâte. Pour l'usage commercial, on le réduit au moyen de la poudre de zinc ou du glucose et on l'applique, puis on le soumet à l'oxydation au contact de l'air. En technique, on en fait des dérivés

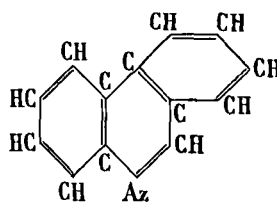
sulfuriques et sulfonés qui modifient plus ou moins sa couleur et que l'on emploie à l'état de sels. On les désigne sous les noms de *bleu vert d'alizarine*, de *vert d'alizarine*, d'*alizarine bleu d'indigo*, etc.

DÉRIVÉS PYRIDIQUES AYANT DEUX PARTIES COMMUNES AVEC DEUX AUTRES NOYAUX

La pyridine peut se souder de deux façons différentes avec deux restes benzéniques en donnant naissance à deux isomères, l'acridine et la phénanthridine, que l'on peut représenter par les deux schémas suivants :



Acridine.

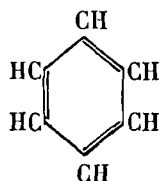


Phénanthridine.

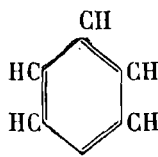
Nous allons les étudier.

GROUPE DE L'ACRIDINE

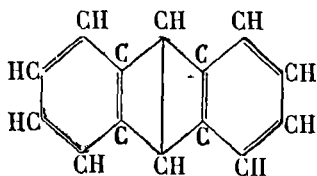
L'acridine résulte, théoriquement, du remplacement d'un groupement CH par un atome d'azote dans l'anthracène, comme la pyridine dérive du benzène par une substitution analogue :



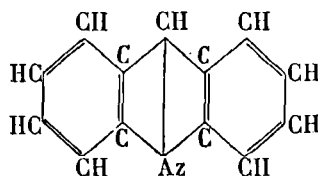
Benzène.



Pyridine.



Anthracène.

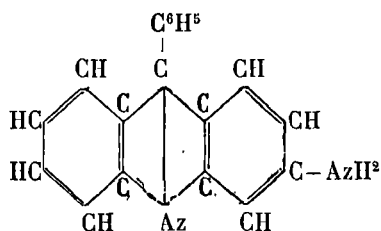


Acridine.

Sa constitution est facile à établir; car, par oxydation, elle donne d'abord un acide quinoléinedicarbonique, puis un acide pyridinetétracarbonique.

On la trouve dans les parties du goudron de houille bouillant au-dessus de 300° d'où elle a été extraite par MM. Graebe et Caro.

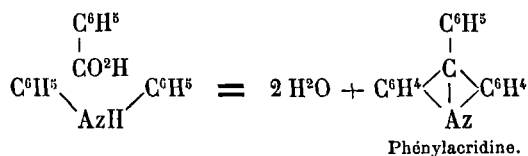
Nomenclature. — Les dérivés dans le noyau benzénique ont été désignés par M. Bernthsen par la lettre B (benzène), ceux du noyau pyridique par les lettres Ms (mésodérivés); ainsi le corps :



est le Ms-phényl-B-3-amino-acridine.

On voit que la lettre B est inutile et il vaut mieux simplement numéroter tous les sommets en commençant par l'azote et dans le sens des aiguilles d'une montre.

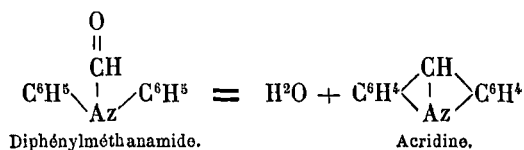
Préparations. — On obtient les acridines d'une façon générale, lorsque l'on chauffe à température élevée une amine secondaire phénolique avec un acide organique en présence de chlorure de zinc :



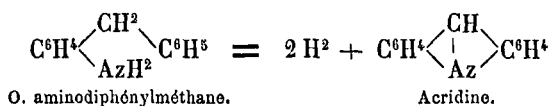
L'oxygène bivalent de l'acide unit les deux restes de carbure benzénique en formant de l'eau, et l'oxhydroyle s'élimine avec l'hydrogène de l'azote en engendrant également de l'eau.

On peut aussi supposer que, dans une première phase, il se forme l'amide correspondant à l'acide et que la déshydratation ultérieure forme le noyau acridique, et en effet, si l'on chauffe le

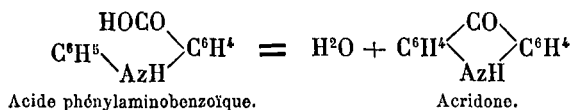
diphénylméthanamide avec le chlorure de zinc, on obtient l'acridine :



On obtient encore des acridines lorsque l'on chauffe les dérivés o.aminés du diphenyl- ou du triphenylméthane. Ainsi, l'ortho-aminodiphénylméthane donne l'acridine :



Enfin, on prépare des acridines à fonction cétonique (acridones), lorsque l'on chauffe l'acide o.phénylaminobenzoïque ou ses homologues en présence de chlorure de zinc :



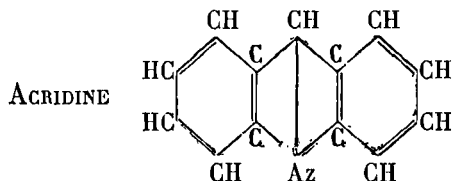
Propriétés. — Les acridines sont solides, ce sont des bases peu énergiques qui donnent avec les acides forts des sels, généralement dissociables par l'eau.

Les sels d'acridine, en solution étendue, sont fortement fluorescents .

Les acridines se combinent aux iodures alcooliques en donnant des sels d'ammonium quaternaires que la soude transforme en hydrates d'ammoniums correspondants.

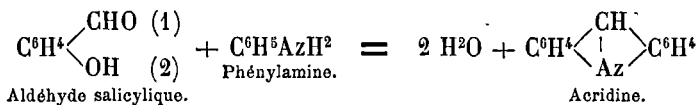
Traitées par les agents de réduction, elles fixent H^2 en donnant des hydro-acridines. Ce sont les atomes du groupement pyridique qui s'hydrogènent. Chose remarquable, ces corps ne sont plus basiques. L'oxydation ramène ces hydrures à l'état d'acridines. Les sels d'argent en solution ammoniacale réalisent cette

oxydation, en même temps qu'il se précipite de l'argent métallique.

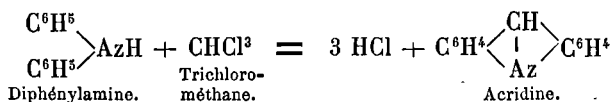


Syn. : Diphénylpyridine.

Indépendamment des modes de formation que nous avons signalés, on l'obtient encore en condensant l'aldéhyde salicylique avec l'aniline en présence de chlorure de zinc :



Elle se forme aussi en faisant réagir le chloroforme sur la diphénylamine en présence du chlorure et de l'oxyde de zinc :

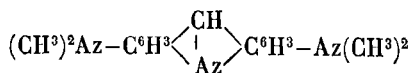


On la prépare au moyen des huiles lourdes du goudron de houille passant au-dessus de 300°, on épuise ces huiles par l'acide sulfurique étendu et on précipite la solution aqueuse par le bichromate de potassium. Le précipité, traité par l'eau bouillante, donne le bichromate d'acridine qui cristallise. On met la base en liberté par l'ammoniaque.

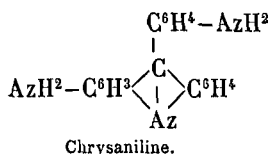
L'acridine fond à 110° et se sublime déjà vers 100°. Elle distille vers 360°. Elle possède une odeur piquante. Ses solutions dans l'alcool, l'éther et les acides possèdent une belle fluorescence bleue.

La *mésométhylacridine* fond à 114° et la *phényl-més-acridine* fond à 181°.

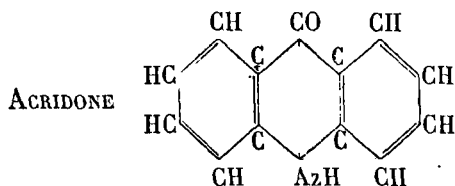
A l'acridine se rattachent quelques matières colorantes, l'*orangé d'acridine*, qui n'est autre que la *tétraméthyl-diamino-acridine* :



la *chrysaniline* qui constitue la majeure partie de la matière colorante désignée sous le nom de *phosphine* et qui se forme comme produit accessoire dans la fabrication de la fuchsine. Elle a pour formule :

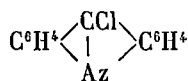


Elle fond à 268°; ses sels sont rouges avec une fluorescence jaune verdâtre comme la fluorescéine. Elle teint la soie et la laine en jaune.

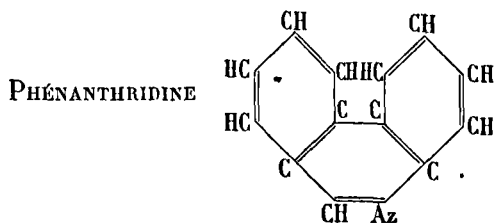


Syn. : Diphénylpyridone, cétodihydro-acridine.

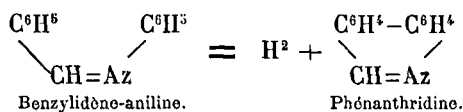
On la prépare en condensant l'acide phénylanthranilique au moyen de l'acide sulfurique. Elle fond à 354°. Le perchlorure de phosphore la transforme en *chloro-acridine* :



fusible à 119°.



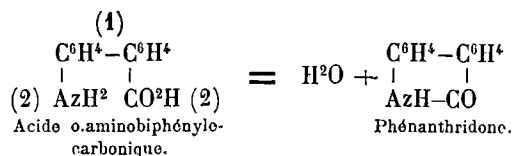
On l'obtient en faisant passer dans un tube chauffé au rouge la benzylidène-aniline :



On peut encore réduire la phénanthridone en la distillant sur de la poudre de zinc.

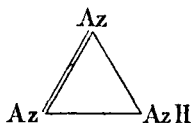
La phénanthridine fond à 104° et bout à 360°.

Oxydée par l'hypochlorite de calcium, en présence du nitrate de cobalt, elle fournit la *phénanthridone* qui fond à 293°. On obtient encore cette même phénanthridone en fondant avec un alcali l'acide orthoaminobiphénylcarbonique :



**CHAINES FERMÉES HÉTÉROGÈNES
AYANT COMME MAILLES PLUSIEURS ATOMES
D'ÉLÉMENTS AUTRES QUE LE CARBONE**

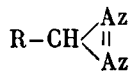
Non seulement on peut, dans une chaîne fermée, remplacer un groupe CH par un atome d'azote, mais ce remplacement peut s'effectuer deux fois, trois fois, n fois, suivant le nombre d'atomes de carbone que renferme la chaîne. Il suffit que celle-ci contienne un atome de carbone pour que la molécule soit stable; à la limite on se trouverait en présence d'une chaîne exclusivement azotée dont on ne connaît à l'heure actuelle qu'un seul exemple, l'acide azothydrique de Curtius :



Nous allons d'abord envisager les chaînes fermées qui renferment deux atomes d'azote, puis successivement celles qui en contiennent trois et quatre.

**CHAINES FERMÉES
AYANT COMME MAILLES DEUX ATOMES
D'AZOTE**

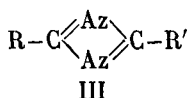
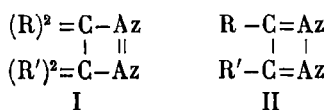
La chaîne la plus simple qui rentre dans ce groupe est formée par deux atomes d'azote et un atome de carbone, elle répond à la formule générale¹ :



1. Nous ne faisons entrer dans cette exposition que les chaînes non saturées, nous étudierons néanmoins, à côté d'elles, leurs produits d'hydrogénation.

On désigne les corps qui renferment ce groupement sous le nom de *diazoïques acycliques* ou *diazoïques gras*.

Puis viennent les chaînes renfermant un noyau de quatre atomes et répondant aux formules :

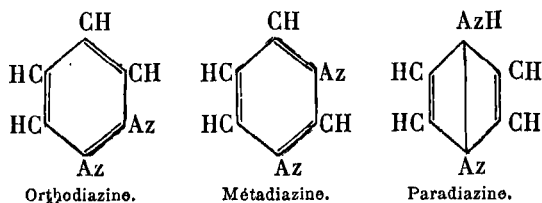


Mais celles-ci sont pour la plupart peu connues.

On y range encore les noyaux qui renferment cinq atomes, dont trois atomes de carbone et deux d'azote; ils sont désignés sous le nom d'*azols*, nom qui a été appliqué à toute chaîne fermée renfermant cinq atomes, dont au moins un d'azote. D'après cette définition le pyrrol est l'azol le plus simple. Les chaînes pentatomiques renfermant deux atomes d'azote sont désignées sous le nom de *diazols*. Les diazols répondent aux formules suivantes :

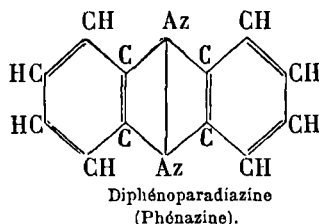
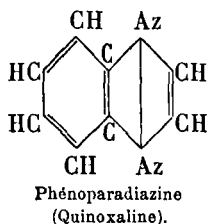


Enfin, on y trouve les noyaux formés de six atomes, dont deux sont des atomes d'azote et quatre des atomes de carbone. On a donné sous le nom d'*azine* à toute chaîne hexatomique ayant comme maille un atome d'azote. L'azine la plus simple est la pyridine. Les diazines répondent aux formules suivantes :



Ce n'est pas tout : à part les diazoïques, chacun des noyaux que nous venons d'envisager, peut présenter une ou plusieurs

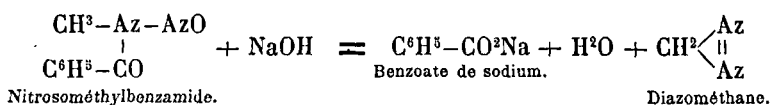
parties communes avec un ou plusieurs noyaux carbonés, et donner naissance à des noyaux doubles, carbonés et azotés. Ainsi, la paradiazine pourra donner naissance à la phénoparadiazine et à la diphénoparadiazine :



Chacun de ces noyaux est susceptible d'être hydrogéné ou de donner, suivant le nombre de doubles liaisons qu'il renferme, des dérivés di tétra et hexa-hydrogénés, et de plus, la plupart d'entre eux peuvent théoriquement exister sous des formes tautomériques, l'échange des doubles liaisons du noyau ne se faisant pas de la même façon.

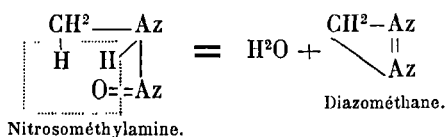
CHAINES FERMÉES TRIATOMIQUES RENFERMANT DEUX ATOMES D'AZOTE

On doit ranger dans cette classe les diazoïques en chaîne fermée et leurs produits d'hydrogénation, les hydrazines en chaîne fermée, qui ne sont pas connues jusqu'aujourd'hui, mais dont on peut isoler les sels. Le terme le plus simple de la série est le diazométhane, qui a été découvert par M. von Pechmann. On l'obtient chaque fois que l'on traite par un alcali les dérivés nitrosés des amides de la méthylamine :



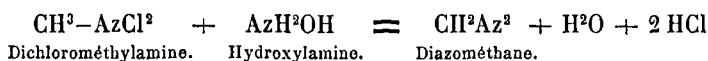
La soude provoque la mise en liberté de la nitrosomé-

thylamine qui, au moment de sa formation, perd une molécule d'eau pour donner le diazométhane :



Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à partir de la nitrosométhylamine.

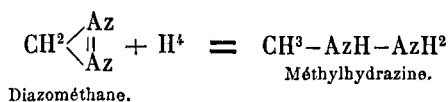
On l'obtient encore en faisant réagir l'hydroxylamine sur la dichlorométhylamine en présence du méthanol sodé :



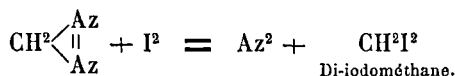
On obtient ainsi 18 p. 100 du rendement théorique (E. Bamberger et E. Renaud).

Propriétés physiques. — Le diazométhane est un gaz jaune, liquéfiable vers 0° et très toxique. Il est soluble dans l'éther et sa solution est jaune, c'est elle qu'on utilise pour les réactions.

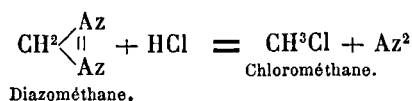
Propriétés chimiques. — Les agents réducteurs, en particulier l'amalgame de sodium et l'alcool, le transforment en méthylhydrazine :



L'iode en solution étherée dégage de l'azote et fournit le di-iodométhane (iodure de méthylène) :

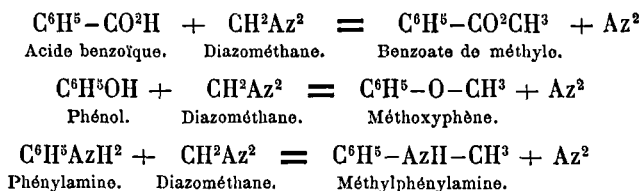


Les hydracides le décomposent avec mise en liberté d'azote et formation de dérivés monohalogénés :

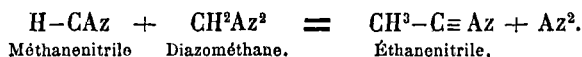


Le diazométhane réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent en solution ammoniacale.

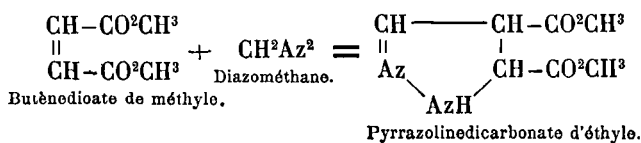
Il se comporte avec les acides organiques, les phénols et les amines phénoliques, comme un agent de méthylation :



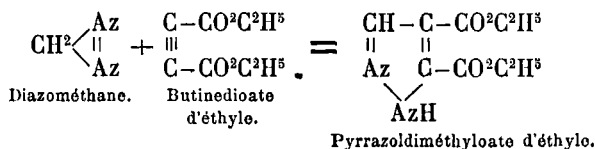
Il faut encore signaler, comme réaction de cet ordre, la formation de l'éthanenitrile à partir du méthanenitrile :



Le diazométhane réagit sur les composés à fonction éthylénique ou acétylénique pour donner des dérivés du pyrrazol; ainsi, il donne avec le butenedioate de méthyle *trans* (fumarate) l'éther méthylique de l'acide pyrrazolinedicarbonique :



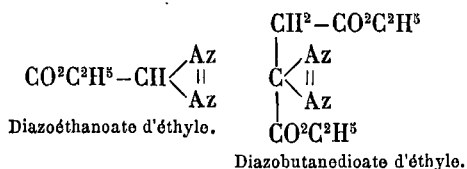
et avec le butinedioate d'éthyle le pyrrazoldiméthylate d'éthyle :



DIAZOÏQUES CYCLIQUES A FONCTION ÉTHER SEL

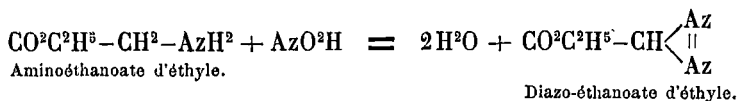
On conçoit très bien que dans le reste CH^2 du diazométhane on puisse remplacer un ou deux atomes d'hydrogène par des restes univalents ou bivalents; ces corps sont connus, mais, règle générale, on n'est parvenu jusqu'ici qu'à obtenir des corps

possédant une ou plusieurs fonctions éther sel, ou une ou plusieurs fonctions amides. Tels sont le *diazo-éthanoate d'éthyle* et le *diazobutanedioate d'éthyle* :



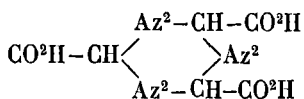
La découverte de ces corps est antérieure à celle du diazométhane et est due à Curtius qui en a fait une étude complète sur laquelle on a calqué la plupart des réactions du diazométhane.

On obtient les diazoéthers en traitant par l'acide azoteux les éthers sels à fonction amine (voy. t. I, p. 814) :



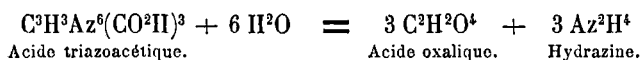
Propriétés. — Ce sont en général des liquides jaunes, à odeur spéciale, volatils avec la vapeur d'eau et qui sont susceptibles de distiller sous pression réduite. Ils sont peu ou pas solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Au point de vue chimique leurs réactions sont comparables à celles du diazométhane. Ainsi, l'action des halogènes et des hydracides est la même : le diazoéthanoate d'éthyle donne avec l'iode le diiodoéthanoate d'éthyle et avec l'acide bromhydrique le bromoéthanoate d'éthyle. Ils sont réducteurs, comme le diazométhane. Soumis à l'action des alcalis à froid, ils donnent, par saponification des fonctions éther, les sels correspondants qui sont stables, mais les acides ne le sont pas. Traités à chaud par les alcalis ils donnent naissance à des trimères dont les acides sont insolubles, le diazoéthanoate d'éthyle donne ainsi naissance au corps désigné sous le nom impropre d'*acide triazo-acétique* :



Il forme des tables jaune orange, fusibles à 152°. Il est très peu soluble dans l'eau, l'éther et le benzène, soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Son sel de sodium est très peu soluble dans l'eau.

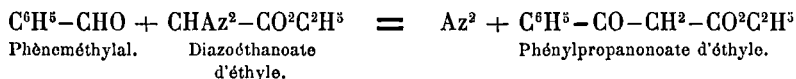
Chauffé avec de l'eau ou un acide minéral, l'acide triazoacétique se dédouble en acide oxalique et hydrazine :



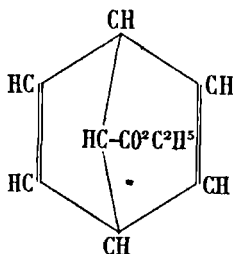
L'ammoniaque saponifie les éthers diazoïques à froid, et engendre les amides correspondants.

L'action des éthers diazoïques sur les acides, les bases phénoliques et les composés à fonction éthylénique est identique à celle du diazo-méthane.

Ils réagissent sur les aldéhydes pour donner des éthers cétoniques :



Enfin, il faut signaler l'action de l'éther diazoéthanoïque sur le benzène qui donne un isomère du phényléthanoate d'éthyle répondant probablement à la formule suivante :



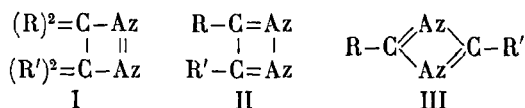
Syn. : Diazoacétate d'éthyle.

On le prépare au moyen de l'aminoéthanoate d'éthyle. Il bout à 143°-144° sous 120 millimètres. Il fond à 24°; sa densité

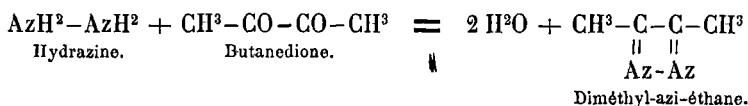
à 22° est de 1,073. Il détone au contact de l'acide sulfurique concentré, mais non par le choc. L'amide correspondant fond à 114° en se décomposant.

CHAINES FERMÉES TÉTRATOMIQUES RENFERMANT DEUX ATOMES D'AZOTE

On ne connaît pas beaucoup de composés rentrant dans ce groupe, qui peut renfermer des corps répondant aux trois schémas suivants :

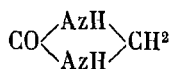


Au second type (II) se rattachent les composés obtenus en faisant réagir l'hydrazine sur les dicétones 1,2, tel est par exemple le corps désigné sous le nom de *diméthyl-azi-éthane*, préparé en faisant réagir l'hydrazine sur la butanedione :



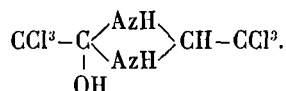
Il est probable que les combinaisons azulmiques, que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur le cyanogène, doivent faire partie de ce groupe.

On peut faire rentrer dans les produits d'hydrogénation du type III la méthylène-urée :



et ses dérivés sulfurés ou alcoylés, méthylène-thio-urée, éthylidène-urée, etc., et aussi un composé obtenu par MM. Béhal et Choay en traitant le β -didéhydrochloralimide en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique et désigné sous le nom

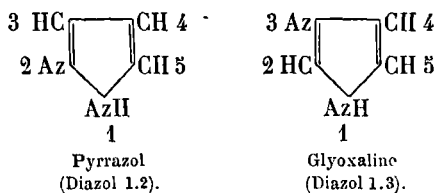
d'*oxydichloréthylidènediamine*, fusible à 151° et répondant à la formule :



CHAINES FERMÉES PENTATOMIQUES RENFERMANT DEUX ATOMES D'AZOTE

On donne le nom d'azols aux chaînes fermées pentatomiques renfermant un atome d'azote. Celles qui en renferment deux, trois ou quatre sont désignées sous les noms de *diazols*, *triazols* et de *tétrazols*.

On indique la place des atomes d'azote dans la molécule au moyen de chiffres : le pyrrazol est le diazol 1.2; la glyoxaline est le diazol 1.3.



DIAZOLS 1.2

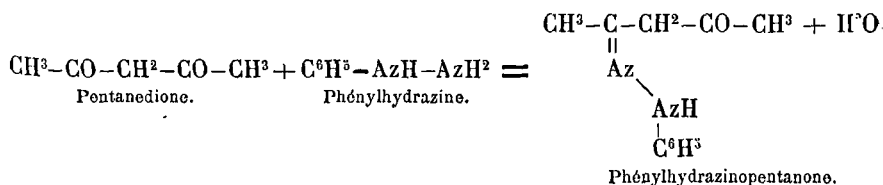
Syn. : Pyrrazols.

Les pyrrazols résultent du remplacement dans le pyrrol d'un groupement CH par un atome d'azote. Leurs produits d'addition dihydrogénés sont désignés sous le nom de *pyrrazolines* et les produits tétrahydrogénés sous le nom de *pyrrazolidines*.

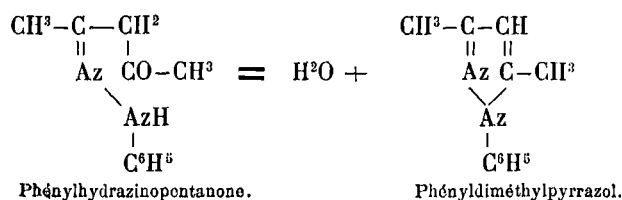
Les dérivés des pyrrazolines qui ont une fonction cétone dans le noyau sont désignés sous le nom de *pyrrazolones* et les dérivés des pyrrazolidines sous le nom de *pyrrazolidones*.

Préparations. — 1° *Au moyen de la phénylhydrazine et des ticétones β ou des cétones-aldéhydes β.* — La phénylhydrazine

réagit sur les dicétones β ou sur les cétones aldéhydes β pour donner, dans une première phase, naissance à une hydrazone :



puis, dans une seconde phase, sous l'influence de la chaleur seule, il y a élimination d'eau et formation d'un pyrrazol :

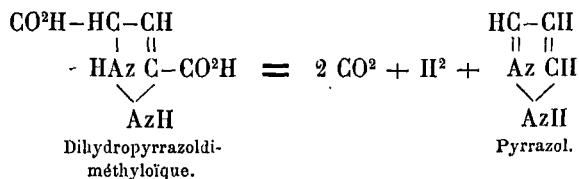


L'oxygène cétonique s'élimine à l'état d'eau avec l'atome d'hydrogène fixé à l'azote et un atome d'hydrogène du groupement CH^2 en créant une liaison éthylique.

Quand la dicétone est dissymétrique on obtient généralement les deux pyrrazols que prévoit la théorie.

Dans la première phase, il se forme les deux hydrazones attendues, et la fermeture de la chaîne se fait ensuite d'une façon normale pour chacune d'elles.

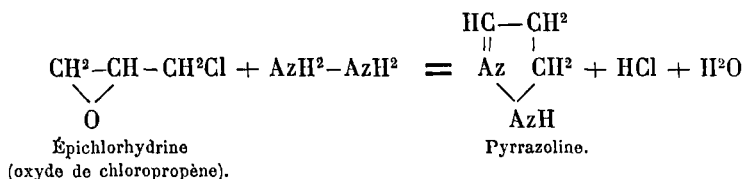
2° *Au moyen des acides pyrrazolcarboniques.* — Les acides pyrrazolcarboniques, soumis à la distillation sèche, perdent de l'acide carbonique et donnent des pyrrazols. Les sels d'argent des acides pyrrazolinecarboniques, soumis à la distillation sèche, conduisent au même résultat :



Il y a perte d'acide carbonique et en même temps oxydation.

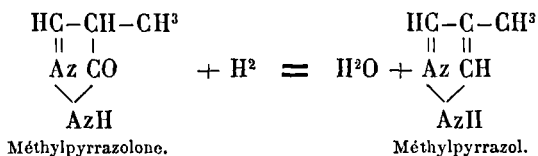
3° *Par oxydation des pyrrazolines.* — Les pyrrazolines, qui

devraient se former synthétiquement par l'action des hydrazines sur l'épichlorhydrine, comme le montre l'équation suivante :



s'oxydent pendant l'opération pour donner des pyrrazols. Ainsi, on obtient dans cette opération, au lieu de la pyrrazoline attendue, le pyrrazol.

4° *Par réduction des pyrrazolones et des pyrrazolidones.* — Distillées avec de la poudre de zinc ou chauffées avec le sulfure de-phosphore, les pyrrazolones et les pyrrazolidones fournissent des pyrrazols :

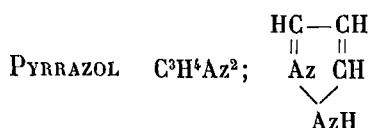


Propriétés. — Les pyrrazols sont des bases faibles qui donnent des sels doubles avec le nitrate d'argent, le chlorure de mercure et le chlorure de platine. Les sels doubles de pyrrazol et de platine perdent lorsqu'on les chauffe quatre molécules d'acide chlorhydrique et donnent alors des combinaisons répondant à la formule R^2PtCl^2 où R représente un reste de pyrrazol.

Les agents d'oxydation, et en particulier le permanganate de potassium, oxydent les chaînes latérales et fournissent des acides pyrrazolcarboniques.

Les halogènes remplacent avec facilité les atomes d'hydrogène du pyrrazol; c'est l'atome d'hydrogène en position 4 qui est remplacé le premier. De même, le noyau se nitre et se sulfone facilement. Les pyrrazols se combinent aux iodures alcooliques pour donner des iodures de pyrrazolinium.

Les pyrrazols qui ont un groupe phényle à l'azote, c'est-à-dire ceux qui ont été préparés au moyen de la phénylhydrazine s'hydrogènent, au moyen des agents de réduction, pour donner des pyrrazolines. Celles-ci s'oxydent sous l'influence du perchlorure de fer ou de l'acide chromique et donnent des colorations intenses généralement bleues. La production de ces colorations est désignée sous le nom de *réaction des pyrrazolines de Knorr*.



Le pyrrazol s'obtient, comme nous l'avons vu, au moyen de l'épichlorhydrine et de l'hydrazine, ou en distillant le pyrrazolincarbonate d'argent.

Il fond à 70° et bout à 187°. Il donne avec les acides des sels instables, et ne se combine pas avec l'iodure de méthyle. Il précipite la solution ammoniacale de nitrate d'argent en donnant un sel argentique $\text{C}^3\text{H}^3\text{AgAz}^2$; c'est l'atome d'hydrogène fixé à l'azote qui est remplacé par le métal.

Le 3-méthylpyrrazol est huileux et bout à 204°.

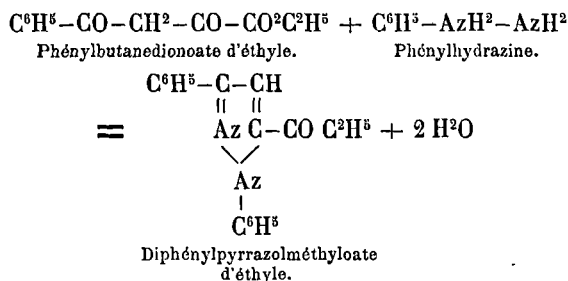
Le 3.5-diméthylpyrrazol, obtenu au moyen de l'acétylacétone, fond à 107° et bout à 220°.

ACIDES PYRRAZOLCARBONIQUES

On obtient les acides pyrrazolcarboniques en oxydant au moyen du permanganate de potassium les dérivés du pyrrazol possédant des chaînes latérales. Le nombre de fonctions acides qui sont ainsi créées est égal au nombre de ces chaînes.

- Ils se forment encore lorsque l'on fait réagir les dicétones β à fonction éther sel sur les hydrazines. Ainsi, la phénylhydra-

zinc réagit sur le phénylbutanedionoate d'éthyle, pour donner le *diphénylpyrrazolméthylate d'éthyle* :

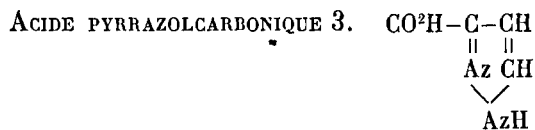


Enfin, nous avons signalé l'obtention d'éthers dérivés du pyrrazol, lorsque l'on fait réagir le diazométhane ou le diazoéthanoate d'éthyle sur les éthers à fonction carbure acétylénique.

Les dérivés monohalogénés de la fonction éthylénique et les dérivés dihalogénés 1.2 réagissent comme les carbures acétyléniques et il s'élimine avec les premiers une molécule d'acide halogéné et deux avec les seconds.

Propriétés. — Les acides pyrrazolcarboniques sont solides; chauffés, ils perdent de l'acide carbonique pour donner des pyrrazols.

L'élimination de l'acide carbonique est facile lorsque le groupement acide est en position 5, moins facile en position 3; en position 4, elle ne se fait que difficilement.

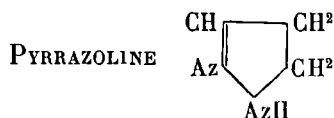


On l'obtient au moyen du méthylpyrrazol correspondant. Il fond à 209° en se décomposant.

L'acide pyrrazolcarbonique 4 fond à 275°.

On l'obtient en décomposant par la chaleur l'acide pyrrazoltricarbonique. Les groupements acides, moins stables en position 5 et 3 s'éliminent et il ne reste que celui qui est placé en position 4.

sance à des matières colorantes instables qui sont probablement des dipyrrazolines. Enfin, hydrogénées, elles fournissent des dérivés de la triméthylènediamine ou cette base elle-même.



Syn. : Dihydropyrrazol.

On l'obtient en faisant réagir l'hydrazine sur l'acroléine (propénal). Elle est huileuse et bout à 144°.

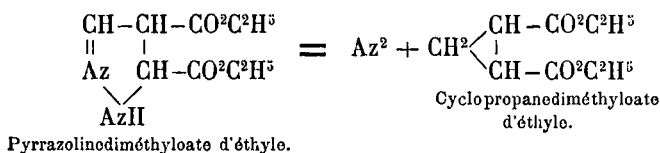
La *phénylpyrrazoline* 1 fond à 52° et bout à 274°.

ACIDES PYRRAZOLINECARBONIQUES

Nous avons vu qu'on les obtenait en faisant réagir le diazométhane ou le diazoéthanoate d'éthyle sur les dérivés éthyléniques à fonction éther sel.

Propriétés. — Ces acides sont généralement solides.

Leurs éthers ont la singulière propriété de perdre de l'azote lorsqu'on les chauffe et de donner naissance à un dérivé triméthylénique :



Leurs sels d'argent, chauffés, perdent de l'acide carbonique et de l'hydrogène et forment des pyrrazols. Chauffés avec de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, les acides ou leurs éthers régénèrent du chlorhydrate d'hydrazine.

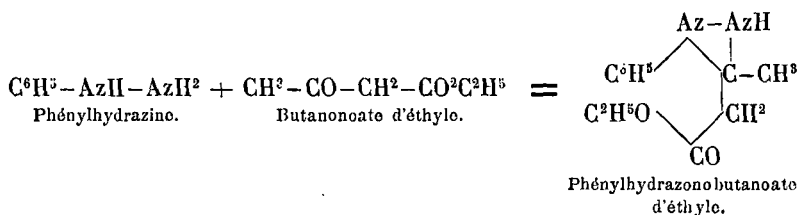
L'acide *pyrrazolinedicarbonique* 3.5 fond à 242° en se décomposant.

PYRRAZOLONES

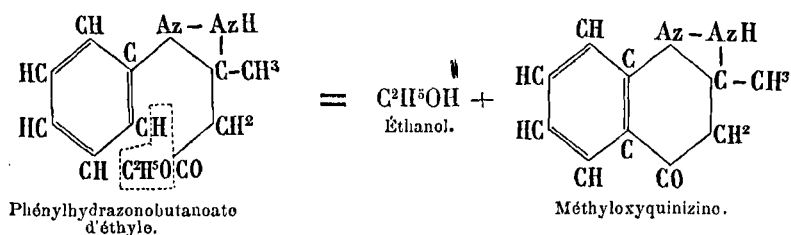
Le premier terme appartenant à ce groupe, la méthylphénylpyrrazolone, a été découvert par Knorr en 1883, en faisant

réagir sur l'éther acétacétique (butanonoate d'éthyle) la phénylhydrazine. Knorr crut d'abord avoir obtenu une *oxyméthylquinizine* et il représentait l'équation qui lui donne naissance de la façon suivante.

Dans une première phase, la phénylhydrazine réagit par les atomes d'hydrogène fixés à ses deux atomes d'azote en éliminant une molécule d'eau et en donnant naissance à une hydrazone spéciale :



- Puis, dans une seconde phase, l'atome d'hydrogène en ortho du noyau benzénique s'éliminait avec le reste OC^2H^5 en donnant de l'alcool et en formant une chaîne quinoléique :

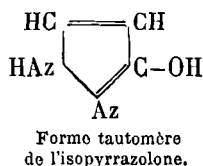


C'était à ce corps que M. Knorr avait donné le nom de méthylxyquinizine. Plus tard il rattacha ces dérivés aux pyrrazols.

La formation d'aniline par réduction au moyen de la poudre de zinc et de la potasse, la fixation d'une molécule de brome devaient en effet faire écarter l'hypothèse d'une molécule quinoléique tétrahydrogénée.

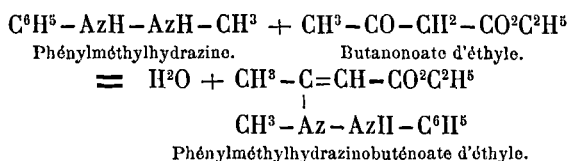
La pyrrazolone fondamentale peut présenter deux isomères ayant le même enchaînement des atomes et différant seulement par le mode de saturation de ces atomes. L'un est désigné sous

le nom d'isopyrrazolone et l'autre serait la forme phénolique tautomère de cette isopyrrazolone :

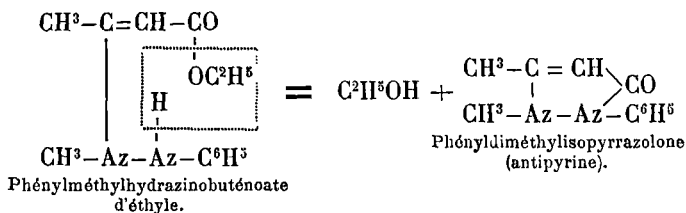


La forme tautomère ne serait stable que dans certains dérivés, mais on a décrit la pyrrazolone et l'isopyrrazolone, l'une comme un corps liquide (von Rothenburg), l'autre comme un corps solide fusible à 165° (Ruhemann). M. Knorr a montré qu'en réalité le corps liquide était impur et donnait la pyrrazolone fusible à 165° lorsqu'on le purifiait. L'antipyrine est un dérivé de l'isopyrrazolone.

Préparations. — 1° *Au moyen des hydrazines et des éthers β cétoniques.* — Les hydrazines réagissent dans une première phase sur les éthers β-cétoniques pour donner naissance à des dérivés hydraziniques à fonction éthylénique et non à des hydrazones; ainsi, la phénylméthylhydrazine symétrique donne, avec le butanonoate d'éthyle, le phénylméthylhydrazinobuténoate d'éthyle :



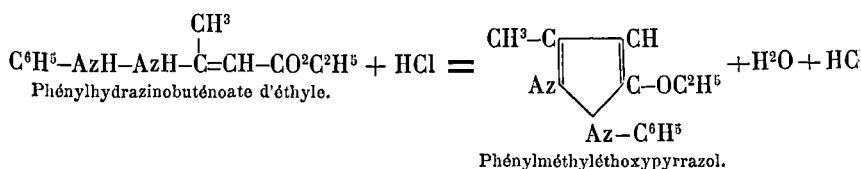
puis, dans une seconde phase, il y a élimination d'alcool et formation de l'isopyrrazolone :



Si l'on opère avec une hydrazine primaire, on obtient non pas des isopyrrazolones, mais des pyrrazolones, la réaction de

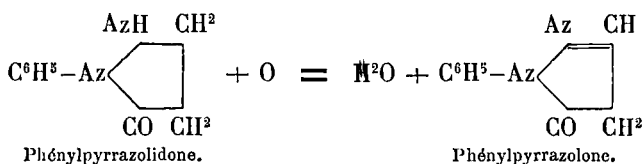
l'hydrazine donnant dans la première phase une hydrazone.

Si, au lieu d'effectuer la transformation de l'hydrazine en pyrrazolone sous l'influence de la chaleur seule, on emploie comme agents de condensation l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique, on obtient des éthers oxydes, correspondant à la forme phénolique tautomère de la pyrrazolone :



Ces éthers repassent par saponification à la forme cétonique, et donnent les pyrrazolones, la phénylméthylpyrrazolone dans le cas particulier. Si l'on effectue la condensation de ces hydrazines au moyen de l'acide sulfurique, l'on obtient parfois des dérivés de l'indol (voy. ce mot).

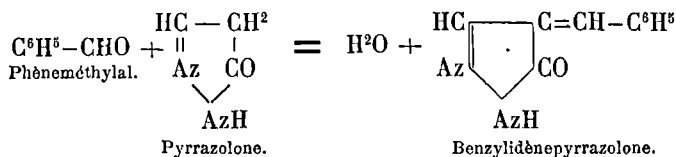
2° *Au moyen des pyrrazolidones.* — Les pyrrazolidones, oxydées, repassent aux pyrrazolones :



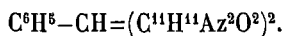
Propriétés. — Les pyrrazolones sont solides, généralement solubles dans l'eau. Elles se comportent au point de vue chimique comme des composés indifférents; elles donnent, en effet, des sels avec les bases et les acides forts.

Elles se condensent avec les aldéhydes, par le groupe CH² voisin du CO en éliminant une molécule d'eau.

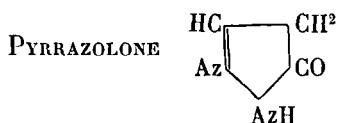
Ainsi, l'aldéhyde benzoïque donne avec la pyrrazolone la benzylidènepyrrazolone :



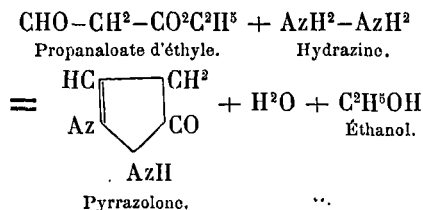
Les isopyrrazolones se condensent encore avec les aldéhydes par le même atome de carbone, mais, dans ce cas, une molécule d'aldéhyde se combine avec deux molécules de l'isopyrrazolone. L'antipyrine donne ainsi naissance au composé :



Réactions. — En présence de l'acide nitreux les pyrrazolones forment des dérivés nitrosés le plus souvent bleus et qui peuvent servir à les caractériser.



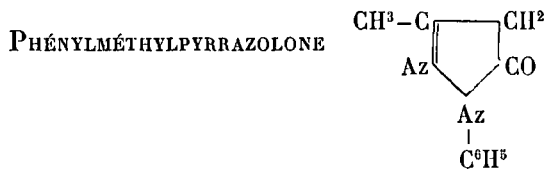
On obtient la pyrrazolone en condensant l'hydrazine avec le propanoate d'éthyle (éther formylacétique) :



On l'obtient encore en décomposant par la chaleur l'acide pyrrazolonecarbonique.

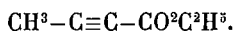
Elle fond à 165°, est soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène et peu dans l'éther. Elle réduit les sels d'argent et d'or et le chlorure ferrique. Elle donne avec l'éthylate de sodium un dérivé sodé. Le dérivé nitrosé fond à 180° en se décomposant.

La *méthylpyrrazolone* 3, obtenue par l'action de l'hydrazine sur l'éther acétacétique ou sur l'acide déhydracétique, fond à 215°.



On l'obtient par l'action de la phénylhydrazine sur le buta-

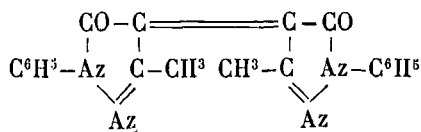
nonoate d'éthyle (éther acétylacétique) ou sur le butinoate d'éthyle (tétrolate d'éthyle) :



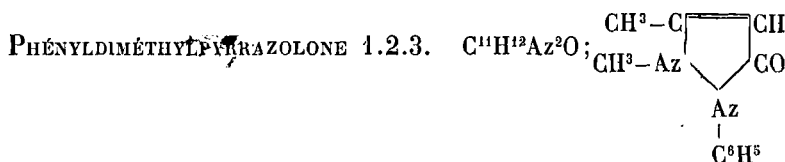
C'est peut-être une isopyrrazolone, car elle forme par méthylation l'antipyrine, qui est forcément une isopyrrazolone; en revanche, elle donne une combinaison benzylidénique, du type des pyrrazolones, fusible à 107°.

Elle fond à 127° et donne un dérivé nitrosé fusible à 157°.

Oxydée au moyen du perchlorure de fer, elle donne naissance au *bleu de pyrrazol* dont la constitution est analogue à celle de l'indigo :



C'est une *bis-phénylméthylpyrrazolone*.

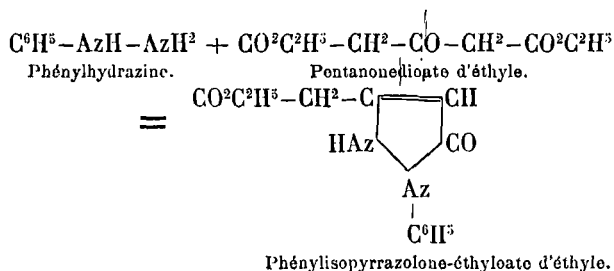


Syn. : Antipyrine, anapirine, analgine, phényldiméthylisopyrrazolone.

Préparations. — On la prépare de la façon suivante :

On ajoute à 125 grammes de butanoate d'éthyle (éther acétylacétique) 100 grammes de phénylhydrazine et l'on sépare l'eau qui se forme; puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai se solidifie entièrement dans l'éther. La masse encore chaude et fluide est triturée avec de l'éther qui enlève un peu de matière colorante, essorée, lavée et séchée à 100°. On obtient ainsi la phénylméthylpyrrazolone que l'on mé hyle. Pour cela, on la chauffe en autoclave, avec son poids d'iodure de méthyle ou mieux de chlorure, et d'alcool méthylique. On distille l'alcool et on précipite par la soude caustique. Il se sépare une huile lourde qui ne tarde pas à cristalliser et que l'on purifie au moyen d'un dissolvant convenable : éther, acétone, etc.

On l'obtient encore, comme nous l'avons vu, en condensant directement la méthylphénylhydrazine symétrique avec le butanonoate d'éthyle, ou bien en faisant réagir sur le pentanedioate d'éthyle (àcétonedicarbonoate d'éthyle) la phénylhydrazine. Dans une première phase, on obtient un *phénylpyrrazolone-éthanoate d'éthyle* :



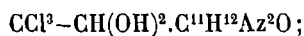
puis, on méthyle et l'on saponifie. On obtient ainsi le *phénylméthylpyrrazolone-éthanoïque* qui perd de l'acide carbonique, sous l'influence de la chaleur, en donnant l'antipyrine.

L'antipyrine ainsi obtenue fond à 113°; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme, très peu soluble dans l'éther et la ligroïne. Elle se colore en rouge sang au contact du perchlorure de fer en solution aqueuse.

Chauffée avec l'acide nitrique concentré, elle donne une réaction vive et le liquide se colore en rouge; si l'on dilue et si l'on filtre, la liqueur passe rouge et il reste sur le filtre une matière violette.

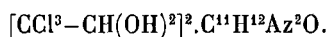
L'acide nitreux donne, en solution étendue, une coloration bleu vert, et en solution concentrée des petits cristaux verts. L'antipyrine donne avec le brome un produit d'addition qui se décompose par ébullition avec l'eau en fournissant la monobromo-antipyrine.

L'antipyrine forme avec le chloral hydraté deux combinaisons distinctes, l'une faite à molécules égales et que l'on a désignée sous le nom de *monochloralantipyrine* ou d'*hypnal* :



l'autre, renfermant deux molécules d'hydrate de chloral pour

une d'antipyrine, et désignée sous le nom de *bichloralantipyrine* :



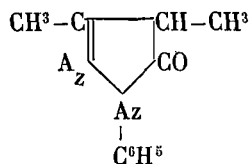
Cette dernière combinaison se dissocie sous l'influence de l'eau en régénérant du monochloralantipyrine et du chloral (Béhal et Choay). Ces deux combinaisons sont solubles dans l'eau et sont utilisées en thérapeutique. Le monochloralantipyrine, chauffé ou desséché, perd de l'eau et donne un *déhydrochloral-antipyrine* insoluble dans l'eau à froid et inactif au point de vue thérapeutique.

L'antipyrine se combine avec les corps à fonction phénolique en donnant des composés bien définis mais peu stables (Patein et Dufau).

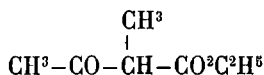
La combinaison avec l'acide salicylique a reçu le nom de *salipyrine*.

On a préparé un certain nombre d'antipyrines en remplaçant la phénylhydrazine par ses homologues ou par les naphtylhydrazines. L'*o.méthophénylméthylpyrrazolone* fond à 97°, la *p.méthophényldiméthylpyrrazolone* fond à 137°, la *β-naphtyldiméthylpyrrazolone* fond à 129°. Seule, l'antipyrine est entrée dans le domaine thérapeutique.

PHÉNYLDIMÉTHYLPYRRAZOLONE 1.3.4



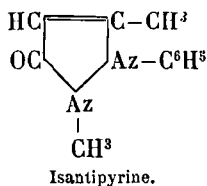
Obtenu en condensant la phénylhydrazine avec le méthylbutanoate d'éthyle :



cette pyrrazolone fond à 120°.

On connaît enfin un corps désigné sous le nom de *iso-antipyrine*, qui est toxique et que l'on obtient en méthylant le pro-

duit d'oxydation de la méthylphénylpyrrazolidone avec le perchlorure de fer; il répond à la formule :



L'iso-antipyridine forme des cristaux jaunes, très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme et fusibles à 143°.

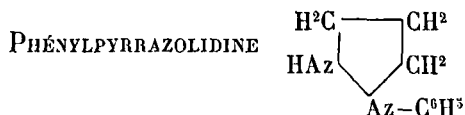
DÉRIVÉS TÉTRAHYDROGÉNÉS

PYRRAZOLIDINES

On obtient les pyrrazolidines en traitant les hydrazines sodées par le bromure de triméthylène, ou encore, en hydrogénant les pyrrazolidones, en particulier, au moyen du sodium et de l'alcool.

Les pyrrazolidines repassent très facilement au type pyrrazoline, ce qui leur communique des propriétés réductrices.

Le premier terme de la série, la pyrrazolidine, n'est pas connu.



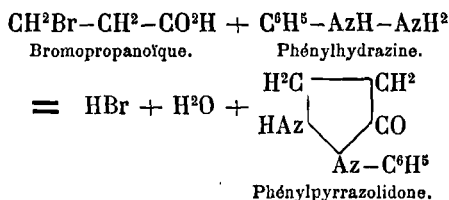
On l'obtient en faisant réagir le bromure de triméthylène sur la phénylhydrazine sodée. C'est un corps liquide bouillant à 160° sous 20 millimètres et s'oxydant à l'air en donnant la phénylpyrrazoline.

Elle réduit la liqueur de Fehling.

La 1-phényl-2-méthylpyrrazolidine bout à 175°-180° sous 90 millimètres. On l'obtient en méthylant la phénylpyrrazolidine.

PYRRAZOLIDONES

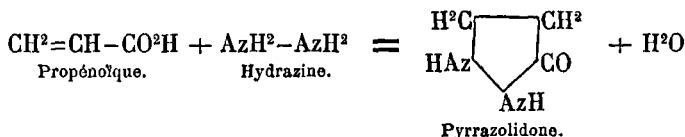
Préparations. — 1° *Au moyen des acides β -halogénés.* — Les acides β -halogénés, chauffés avec les hydrazines, donnent par perte d'une molécule d'eau et d'une molécule d'hydracide naissance aux pyrrazolidones :



Il se forme, dans cette réaction, deux isomères; la phénylhydrazine pouvant réagir en premier lieu, soit sur l'atome d'hydrogène, soit sur le groupement acide.

Les deux isomères ainsi formés sont faciles à séparer, car tandis que la phényl-1-pyrrazolidone 5 est seulement basique, la phényl-1-pyrrazolidone 3 possède en même temps des propriétés acides et il en est de même des dérivés répondant à ces types.

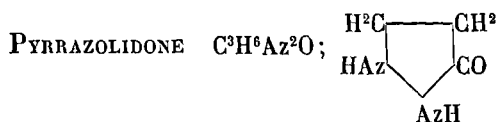
2° *Au moyen des acides à fonction éthylénique.* — Les acides à fonction éthylénique en position 2 réagissent sur les hydrazines pour donner des pyrrazolidones. Ainsi, l'hydrazine et le propénoïque (acide acrylique) forment la pyrrazolidone :



Il suffit de distiller le mélange des deux corps, la pyrrazolidone passe à la distillation; on la rectifie par distillation fractionnée.

Propriétés. — Les pyrrazolidones, oxydées, donnent naissance aux pyrrazolones.

Réduites par le sodium et l'alcool, elles fournissent des pyrrazolidines.



Obtenu, comme nous l'avons dit, au moyen du propénoïque, la pyrrazolidone bout à 133°-135°. Elle est basique et se dissout dans les acides mais non dans les alcalis.

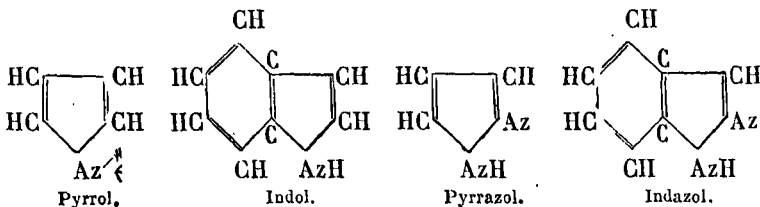
Oxydée, elle donne la pyrrazolone. Le perchlorure de fer la colore en rouge violet.

La 1-phényl-5-pyrrazolidone, obtenue au moyen du β -bromopropoïque et de la formylphénylhydrazine sodée, ou du propénoïque et de la phénylhydrazine, fond à 78°. Son isomère, la 1-phényl-3-pyrrazolidone, fond à 121°.

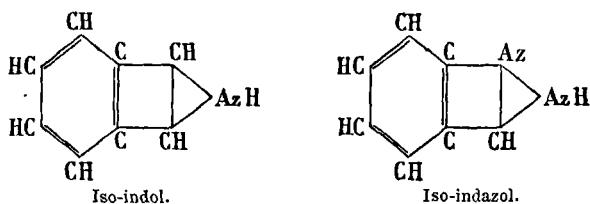
CHAINES FERMÉES PENTATOMIQUES
CONTENANT DEUX ATOMES D'AZOTE COTE A COTE
ET DONT UNE PARTIE
DE LA CHAÎNE EST COMMUNE AVEC UN AUTRE NOYAU

INDAZOLS

Dans le pyrrazol, une partie de la chaîne peut être commune avec un autre noyau, par exemple le benzène, et on peut prévoir ainsi l'existence de *phénopyrrazols*, comparables aux phénopyrrols, comme le montrent les schémas suivants :



Les indols présentaient des isomères : les iso-indols ; il en est encore de même ici où l'on trouve des *isindazols* :

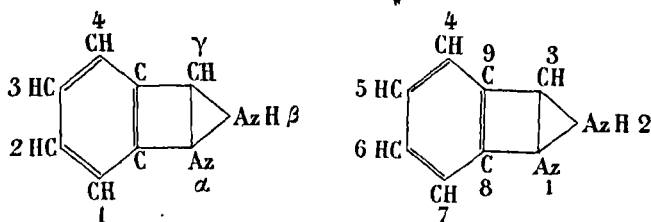


Dans ces deux derniers schémas, le groupement AzH n'est plus contigu au noyau benzénique. Or, par une erreur de nomenclature, on a précisément donné aux indazols la formule des isindazols, et réciproquement, de sorte que les corps désignés sous le nom d'indazols sont des isindazols.

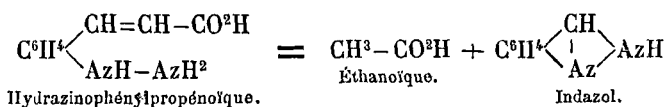
Il n'y a point seulement une analogie de schémas entre ces corps, car nous allons trouver que les modes d'obtention des indazols offrent une ressemblance singulière avec ceux qui permettent d'obtenir les indols.

INDAZOLS

Nomenclature. — On désigne souvent les atomes du noyau pyrrazolique par les lettres grecques α , β , γ et celles du noyau benzénique par des chiffres. Il vaut mieux numéroter le tout :

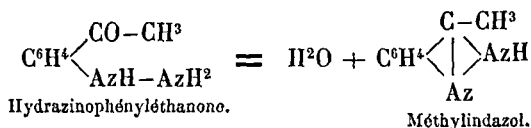


Préparations. — 1° *Au moyen de l'acide hydrazinocinnamique.* — Lorsque l'on chauffe l'acide hydrazinocinnamique avec de l'acide chlorhydrique, il y a élimination d'acide acétique et formation d'indazol (Fischer) :



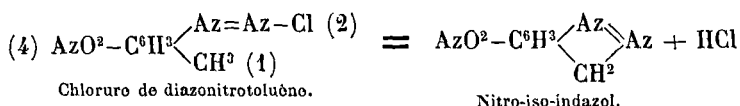
Cette formation rappelle l'obtention de l'indol au moyen de l'acide aminocinnamique.

2° *Au moyen des hydrazinocétone.* — L'hydrazino-acétophénone perd de l'eau sous l'influence des agents de condensation et donne du méthylindazol :



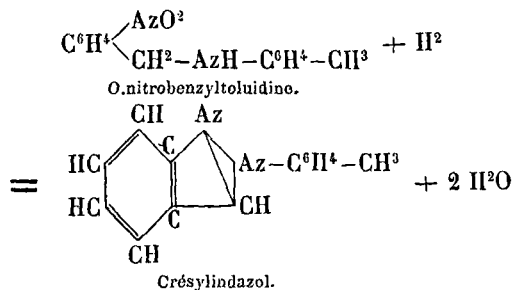
de même, l'acide o. hydrazinephénylgyoxylique donne l'acide indazolcarbonique.

3° *Au moyen du diazotoluène.* — La paranitro-orthotoluidine, diazotée à froid donne naissance au nitro-indazol, lorsqu'on chauffe la solution pendant un certain temps. On obtient dans cette même réaction du paranitrocrésylo. La quantité d'indazol formé est d'autant plus considérable que l'on opère plus à froid et plus lentement. Elle dépasse en poids celle du nitrocrésylo (Otto N. Witt, E. Nœlting et E. Grandmougin). Il se forme dans une première phase un diazoïque cyclique :



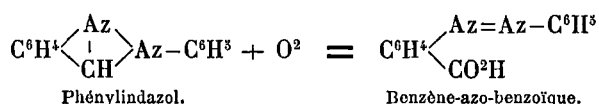
Puis l'atome d'hydrogène du groupement CH² émigre sur l'atome d'azote voisin et donne naissance au nitro-indazol. Celui-ci, réduit par le sulfure d'ammonium à chaud et diazoté par le nitrite d'éthyle donne l'indazol.

4° *Par la réduction des o. nitrobenzylanilines.* — Les benzylanilines orthonitrées donnent naissance directement, par réduction, à des indazols substitués (Paal et Krecke) :

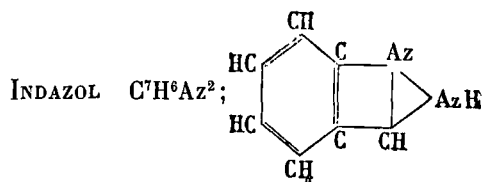


La réduction transforme le groupement nitro en groupement nitroso, qui élimine une molécule d'eau aux dépens de l'hydrogène de l'autre atome d'azote et du groupement CH³ qui lui est uni.

Propriétés. — Les indazols sont généralement solides et possèdent des propriétés basiques faibles. Ils ne s'hydrogènent que difficilement et sont assez stables vis-à-vis des agents d'oxydation qui ouvrent cependant la chaîne en donnant des azoïques à fonction acide. Ainsi, le phénylindazol donne le benzène-azo-benzoïque :



Chauffés avec des iodures alcooliques, à 100°, ils donnent naissance à des dérivés alcoylés; l'hydrogène du groupe AzH est remplacé dans ces conditions par un reste de carbure.



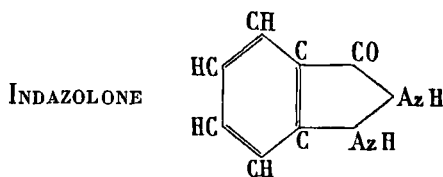
Syn. : (en réalité) Isindazol.

L'indazol, que l'on devrait appeler isindazol, s'obtient en diazotant l'ortho-aminobenzaldéhyde.

Il fond à 146° et bout à 270°.

Il donne avec l'acide nitreux un dérivé nitrosé fusible à 74°.

Le γ -méthylindazol fond à 113° et le β -phénylindazol à 84°.



Syn. : Phénopyrrazolone, phénoisopyrrazolone.

C'est l'amide interne (lactame) de l'acide o.hydrazinebenzoïque. Il se forme quand on chauffe cet acide à 220°-225° dans

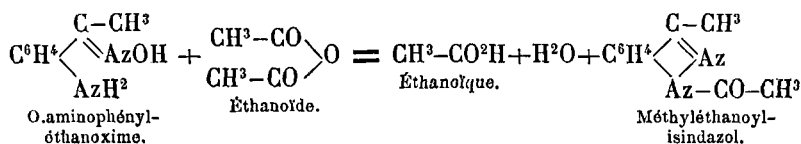
un courant d'acide carbonique. Il fond à 242° en se décomposant.

ISINDAZOLS

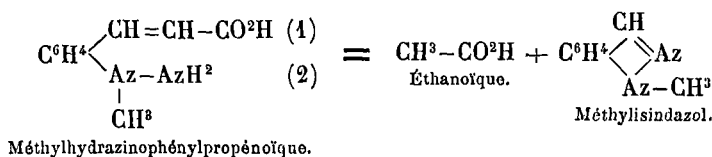
(en réalité indazols).

Les dérivés isindazoliques, que l'on devrait désigner sous le nom de dérivés indazoliques, se préparent :

1° *Au moyen des oximes à fonction amine.* — Les oximes, à fonction amine phénolique en position 3, traitées par l'anhydride acétique, donnent naissance aux dérivés acétylés des isindazols :

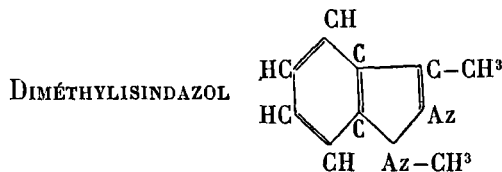


2° *Au moyen des acides éthyléniques à fonction hydrazine substituée.* — On les obtient en soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique les acides éthyléniques à fonction hydrazine substituée :



Les acétophénone à fonction hydrazinique substituée conduisent au même résultat.

Propriétés. — Les isindazols possèdent des propriétés semblables à celle des indazols.



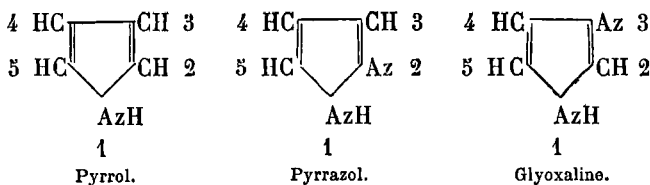
On l'obtient par déshydratation de l'oxime de la méthyl-amino-acétophénone. Ce corps fond à 36°.

**CHAINES FERMÉES PENTATOMIQUES
POSSÉDANT DEUX ATOMES D'AZOTE
EN POSITION 1.3**

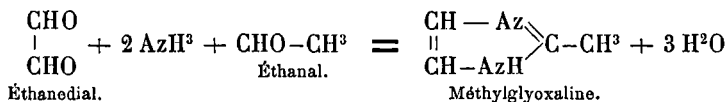
DIAZOLS 1.3

Syn. : Glyoxalines, imidazols, oxalines.

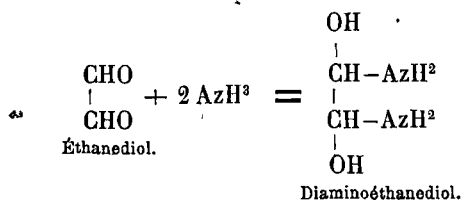
Les glyoxalines sont isomères des pyrrazols et peuvent être regardées comme dérivant du pyrrol par le remplacement d'un CH par un Az en position 3 :



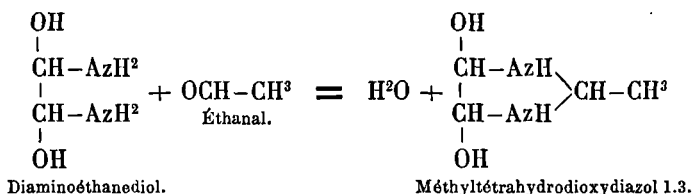
Préparations. — *Au moyen des dialdéhydes, des cétones aldéhydes ou des dicétones en position 1.2.* — Les dialdéhydes, les cétones aldéhydes ou les dicétones en position 1.2 réagissent sur les aldéhydes, en présence de l'ammoniaque, pour donner des glyoxalines :



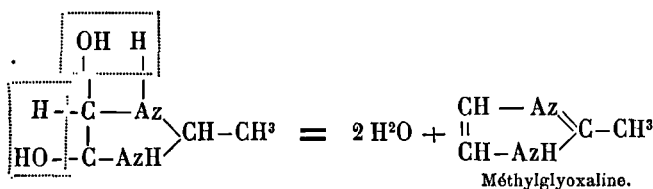
Le mécanisme de la réaction peut être interprété de la façon suivante ; l'ammoniaque donne avec la dicétone ou la dialdéhyde un dérivé diammoniacal :



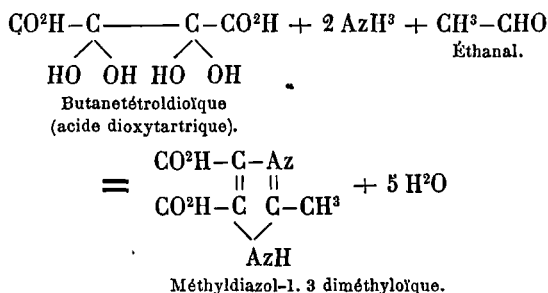
l'aldéhyde se condense ensuite avec le dérivé diammoniacal formé en éliminant de l'eau :



puis, il y a élimination d'eau, d'une part, entre le carbone contenant l'oxhydryle et l'atome d'azote voisin, d'autre part entre les deux atomes de carbone; enfin, l'atome d'hydrogène du groupement CH^3-CH subit une migration :

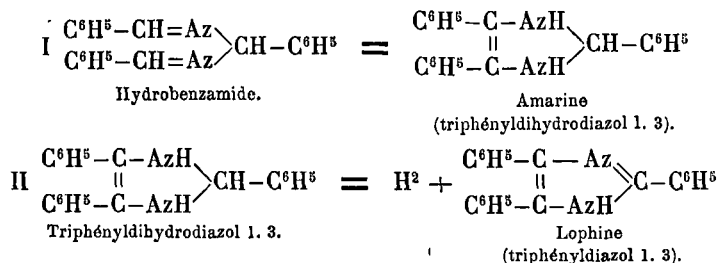


Il faut rapprocher de ce procédé celui qui consiste à faire réagir sur l'acide dioxytartrique ou sur l'acide dinitrotartrique (Maquenne) les aldéhydes en présence de l'ammoniaque. En effet, l'acide dioxytartrique est un hydrate de dicétone en position 1:2 et l'acide dinitrotartrique donne naissance à cette même dicétone :

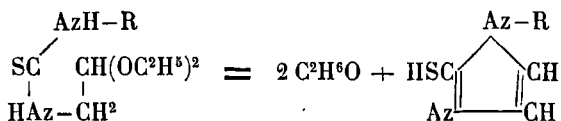


Ces acides perdent, du reste, sous l'influence de la chaleur, de l'acide carbonique pour donner des glyoxalines à fonction simple.

2° *Par transformation des hydrobenzamides.* — L'hydrobenzamide et les corps de constitution analogue se transforment, lorsqu'on les chauffe, en dihydroglyoxalines qui, par simple distillation, ou par oxydation, donnent des glyoxalines :



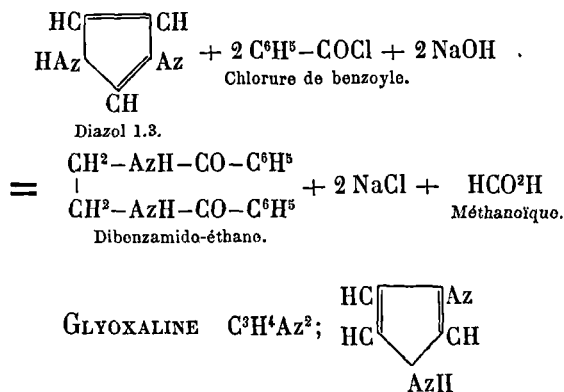
3° *Au moyen des urées sulfurées en chaîne fermée.* — Les urées sulfurées, que l'on obtient en faisant réagir sur le *diéthoxyaminoéthane* (acétalylamine) $\text{AzH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ les isosulfocyanates d'alcoyles, perdent, lorsqu'on les chauffe avec les acides, deux molécules d'alcool en donnant une urée sulfurée en chaîne fermée :



Or, ces urées sulfurées, oxydées par le permanganate de potassium, se transforment en acides sulfoniques qui, par ébullition avec les acides dilués se scindent en acide sulfurique et en glyoxalines.

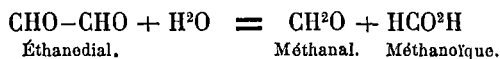
Propriétés. — Les glyoxalines sont généralement solides et distillent sans décomposition. Ce sont des bases fortes, se combinant avec une molécule d'un acide fort univalent, mais ne donnant pas de sels définis avec les acides organiques. Elles peuvent aussi former des sels avec les bases, l'atome d'hydrogène du groupe imine étant remplaçable par des métaux. Les glyoxalines sont très stables vis-à-vis des agents de réduction et des agents d'oxydation ; cependant, l'eau oxygénée les transforme facilement en éthanediamide (oxamide). Le brome réagit sur elles en donnant des dérivés tribromés qui fonctionnent comme des acides. Elles s'unissent avec les iodures alcooliques. Les chlorures

d'acides, en présence des alcalis, les détruisent. Ainsi, le chlorure de benzoyle, même à la température de 0°, provoque le dédoublement de la glyoxaline en acide formique et en dibenzamido-éthane :



Syn. : Imidazol, diazol 1.3, oxaline.

On l'obtient en même temps que la glycosine lorsque l'on fait réagir l'ammoniaque sur le glyoxal (éthanedial). Une partie de la molécule de la dialdéhyde se scinde en donnant du méthanal et du méthanoïque :



C'est le méthanal ainsi obtenu qui sert à la formation de la glyoxaline. Aussi le rendement est-il meilleur lorsqu'on opère avec un mélange d'éthanedial, de méthanal et d'ammoniaque.

On l'obtient encore en décomposant par la chaleur les acides glyoxalinecarboniques, ou au moyen du mercaptan correspondant.

La glyoxaline fond à 90° et bout à 263°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle donne des sels avec tous les acides minéraux.

Le nitrate d'argent donne la glyoxaline argentique $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^2\text{Ag}$.

La 2-méthylglyoxaline fond à 136° et bout à 267°.

La 2-éthylglyoxaline fond à 80° et bout à 268°.

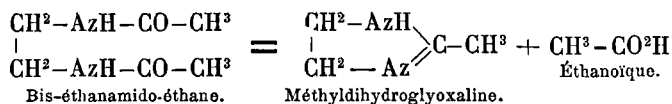
La *triphénylgyoxaline* 2.4.5, que l'on obtient en partant de l'hydrobenzamide est désignée sous le nom de *lophine*; elle fond à 275°. Elle est très stable. En présence de potasse alcoolique, elle s'oxyde lentement au contact de l'air, et cette réaction s'accompagne d'une phosphorescence qui atteint son maximum vers 65° et est alors très belle. Il se forme dans cette réaction de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

DÉRIVÉS DIHYDROGÉNÉS DES DIAZOLS 1.3

Syn. : Glyoxalidines.

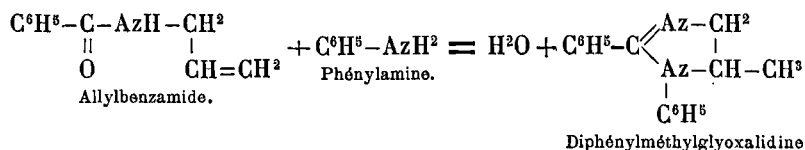
On n'obtient pas les hydroglyoxalines par réduction des glyoxalines, mais elles se forment directement :

1° *Au moyen des amides de l'éthylènediamine.* — Lorsqu'on chauffe les diamides de l'éthylènediamine, il s'élimine une molécule d'acide et l'on obtient des hydroglyoxalines :

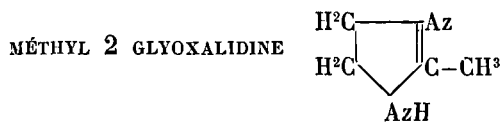


On peut simplement distiller le chlorhydrate d'éthylènediamine avec le sel de sodium de l'acide organique.

2° *Au moyen des dérivés propénylés de la benzamide.* — L'allylbenzamide, chauffé avec les chlorhydrates des bases phénoliques, donne naissance à des glyoxalidines. Ainsi, le chlorhydrate d'aniline en réagissant sur l'allylbenzamide donne la diphénylméthylglyoxalidine :



Propriétés. — Ce sont des corps solides qui fonctionnent comme des bases fortes; ils donnent des sels doubles bien définis avec le chlorure de mercure, le chlorure d'or et le chlorure de platine.

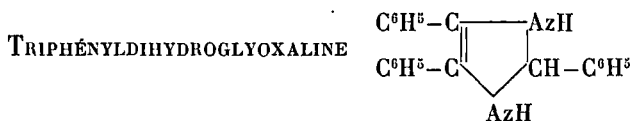


Syn. : Lysidine.

On l'obtient en distillant un mélange de chlorhydrate d'éthylènediamine et d'éthanoate de sodium (Ladenburg).

Elle fond à 105° et bout à 195°-198°. Elle est déliquescente, très soluble dans l'eau et l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. On l'a désignée pour l'usage thérapeutique sous le nom de *lysidine*. Elle donne un urate soluble à 18° dans environ 6 parties d'eau. Cette propriété la fait employer dans le traitement de la goutte.

L'*éthylglyoxalidine* forme des cristaux hygroscopiques et distille à 144°-148° sous 95 millimètres.



Syn. : Amarine.

C'est plutôt, comme l'indique sa formule, une isoglyoxalidine.

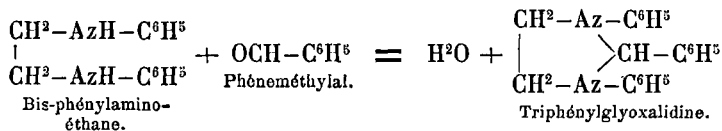
On l'obtient en chauffant pendant quelques heures à 120°-130° l'hydrobenzamide.

Elle fond à 113°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. L'amarine est monobasique et donne avec les iodures alcooliques des dérivés dialcoylés; oxydée, elle fournit la *lophine*.

DÉRIVÉS TÉTRAHYDROGÈNES DES DIAZOLS 1.3

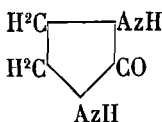
On ne connaît qu'un seul corps rentrant dans ce groupe, mais il est vraisemblable que le mode de préparation qui a servi à l'obtenir est susceptible de généralisation. Ainsi, l'on

obtient la triphényltétrahydroglyoxaline en condensant le bis phénylamino-éthane avec le phèneméthylal :



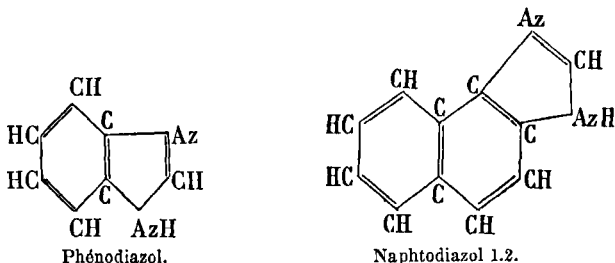
Ce corps fond à 137°.

On peut ranger dans cette classe les uréines et les uréides qui possèdent une chaîne fermée pentatomique; elles ne seraient autre chose que des *glyoxalidones* (voy. Urées, t. I, p. 887 et suiv.) dont le terme le plus simple serait l'éthylène-urée :



DIAZOLS 1,3 AYANT UNE PARTIE DU NOYAU COMMUNE AVEC D'AUTRES NOYAUX

La glyoxaline peut présenter deux atomes de carbone communs avec un noyau carboné et donner ainsi naissance à un double noyau. On connaît les corps qui résultent de la fusion du noyau benzénique ou naphthalénique avec la glyoxaline et on les nomme phénoglyoxaline et naphtoglyoxaline :

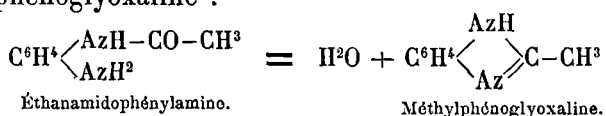


On a encore désigné ces corps sous le nom d'*amidines cycliques*, d'*anhydrobases*, d'*aldéhydines*, et le noyau mixte benzénique sous celui de *benzimidazol*, de *phénodiazol 1.3*. La constitution de ce noyau est établie par ce fait qu'oxydé au

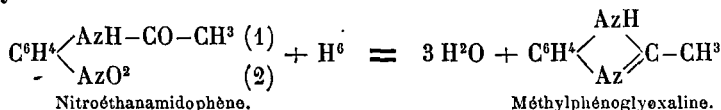
moyen du permanganate de potassium, il donne l'acide glyoxalinedicarbonique 4.3.

Préparations. — 1° *Au moyen des orthodiamines phénoliques.* — Les orthodiamines phénoliques réagissent à chaud sur les acides, ou mieux sur les chlorures ou les anhydrides d'acides, pour donner naissance, suivant la diamine employée à des phénoglyoxalines ou à des naphtoglyoxalines.

Ce procédé est identique à celui qui donne la dihydroglyoxaline à partir de l'éthylènediamine. Il se forme dans une première phase un mono-amide qui, par élimination d'eau, fournit la phénoglyoxaline :

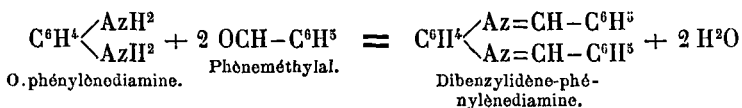


C'est une réaction du même ordre qui leur donne naissance lorsqu'on réduit les dérivés ortho-nitrés des amides phénoliques ; l'orthonitro-acétanilide donne naissance à la méthylphénoglyoxaline :

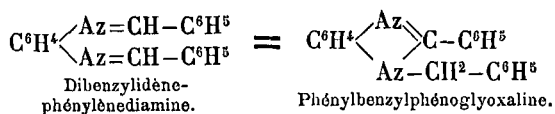


2° *Au moyen des orthodiamines et des aldéhydes.* — Les aldéhydes réagissent à chaud sur les diamines pour donner des phénoglyoxalines disubstituées ; c'est de là qu'est venu le nom d'*aldéhydine* attribué aux phénoglyoxalines.

La réaction se passe en deux phases. Dans la première, l'aldéhyde donne avec la diamine un dérivé diiminé :

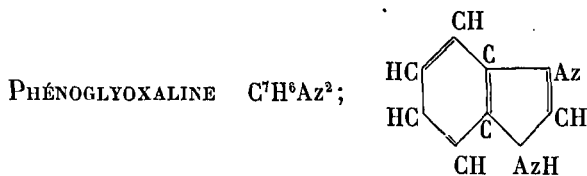


Puis, dans une seconde phase, il y a fermeture de la chaîne avec migration d'un atome d'hydrogène :



Le meilleur mode d'obtention de ces corps consiste à faire réagir à froid le dichlorhydrate de la diamine sur l'aldéhyde; on obtient ainsi le chlorhydrate de la glyoxaline, avec mise en liberté d'eau et d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Les phénoglyoxalines sont solides; elles se comportent au point de vue chimique comme les glyoxalines, mais leurs propriétés acides sont un peu plus marquées, car elles sont solubles dans les alcalis. Comme les glyoxalines, elles ouvrent leur chaîne sous l'influence du chlorure du benzoyle et de la soude et donnent des dérivés benzoylés de l'ortho phénylènediamine ou de ses homologues.



Syn. : Benzimidazol, o. phénylèneformamidine.

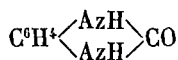
On l'obtient en faisant réagir le méthanoïque (acide formique) sur l'o. phénylènediamine, ou encore par l'action du chloroforme et de la potasse sur la même base.

Elle fond à 167°. L'oxydation provoque la destruction du noyau benzénique et l'on obtient l'acide glyoxalinedicarbo-
nique 4.5.

La *méthyl-2-phénoglyoxaline* fond à 176°.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DE LA PHÉNOGLYOXALINE

On ne connaît point de dérivés hydrogénés simples des phénoglyoxalines; mais on peut ranger dans cette classe les urées obtenues en faisant réagir le chlorure de carbonyle ou de sulfocarbonyle sur les o.diamines phénoliques. L'o.phénylène-urée :

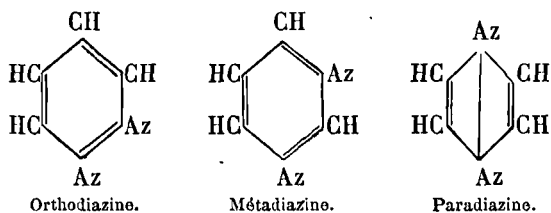


que l'on désigne encore sous le nom de *benzimidazolone*, fond

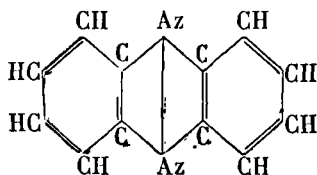
à 308°. Le dérivé sulfuré correspondant fond à 298° en se décomposant.

CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES POSSÉDANT COMME MAILLES DEUX ATOMES D'AZOTE

Dans le benzène, on peut remplacer deux groupements CH par deux atomes d'azote et obtenir ainsi autant d'isomères que les dérivés disubstitués du benzène en fournissent, c'est-à-dire trois :

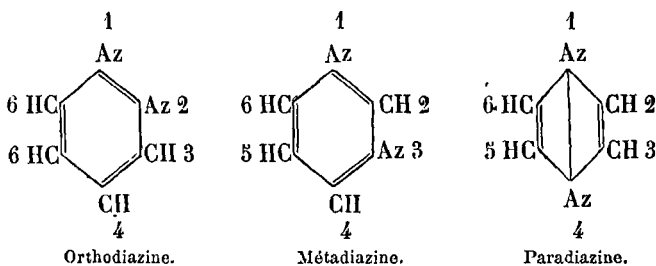


Ces trois isomères sont connus. Si l'on convient de désigner sous le nom d'*azines* les noyaux hexatomiques azotés; le premier sera, l'orthodiazine; le second, la métadiazine, et le troisième, la paradiazine. Chacun de ces noyaux peut, à son tour, avoir une ou plusieurs parties communes avec des noyaux carbonés et donner ainsi naissance à de nouveaux composés autour desquels on pourra ranger une série de corps. Parmi ceux-ci, il en est un dérivé de la paradiazine, la diphénoparadiazine :



qui présente une grande importance, car il est le noyau des *indulines*, des *safranines* et des *eurhodines*, matières colorantes d'un emploi fréquent dans l'industrie.

Nomenclature. — On nomme ces dérivés ortho- méta- ou paradiazines et l'on indique la position des résidus fixés aux noyaux par des chiffres. On attribue le n° 1 à l'atome d'azote et l'on marche vers le second atome d'azote pour fixer le n° 2, comme le montrent les schémas :

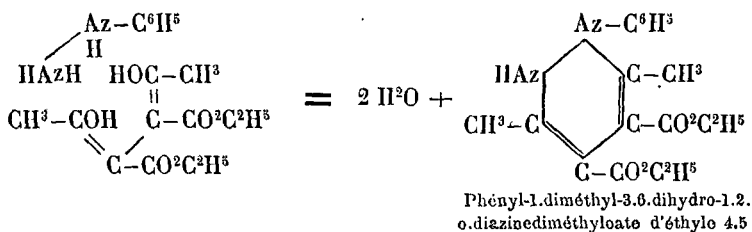


ORTHODIAZINES

Syn. : Pyridazines, oiazines.

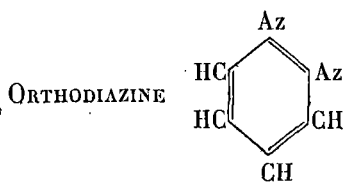
On ne connaît que l'orthodiazine elle-même et quelques-uns de ses dérivés.

M. Knorr a donné une synthèse des dérivés dihydrogénés de l'orthodiazine qui paraît susceptible de généralisation. Elle consiste à faire réagir les hydrazines sur l'hexanedione-2.5-diméthylate d'éthyle (diacétylsuccinate d'éthyle) :



Il est vraisemblable qu'en opérant avec les dicétones ou les cétones aldéhydes en position 1.4 on obtiendrait des dérivés de l'orthodiazine.

Les acides correspondant aux pyridazines, soumis à la distillation sèche, perdent de l'acide carbonique et donnent les dérivés de l'orthodiazine ou ce composé lui-même.



Syn. : Pyridazine, oiazine.

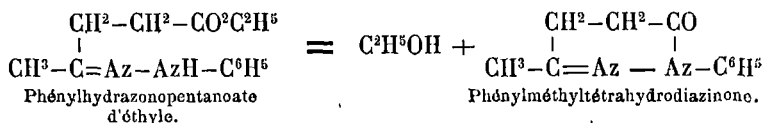
On l'obtient en soumettant à l'action de la chaleur l'orthodiazine tétraméthylolique obtenue en oxydant la diphéno-orthodiazine. Au point de vue théorique, elle résulte du remplacement du groupement CII dans la pyridine par un atome d'azote. C'est de là qu'est venu le mot pyridazine. Elle se présente sous forme huileuse; elle se solidifie à + 8° et bout à 208°. Son odeur est analogue à celle de la pyridine et elle donne des sels bien définis avec le chlorure de mercure, le chlorure d'or et le chlorure de platine.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DE L'ORTHODIAZINE

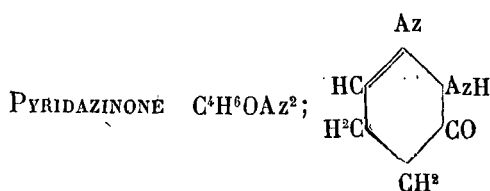
DÉRIVÉS TÉTRAHYDROGÉNÉS

CÉTONES

Les orthodiazinones (pyridazinones) sont mieux connues que les pyridazines elles-mêmes. On les obtient en faisant réagir les hydrazines sur les éthers γ -cétoniques. Il s'élimine une molécule d'alcool et l'on obtient une diazinone :



Les orthodiazinones ne sont pas aussi stables que les pyrazolones; elles se scindent facilement, lorsqu'on les chauffe avec les alcalis; en hydrazine et en acide générateur de la diazinone.



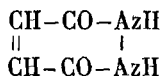
Syn. : Tétrahydrocétortho-diazine, orthodiazinone.

On l'obtient au moyen de l'acide monobasique correspondant qui perd de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur. Elle est huileuse et bout à 170°.

La 3-méthylpyridazinone fond à 94°, et la 3-phényltétrahydrodiazinone (phénylpyridazinone) fond à 149°.

DICÉTONES

On connaît une dicétone

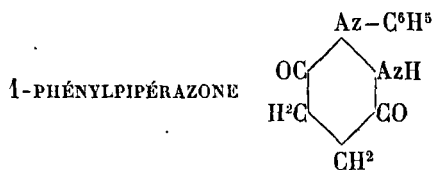


que l'on peut faire rentrer dans ce groupe et que l'on obtient en faisant réagir l'hydrazine sur l'anhydride maléique; il se forme en même temps un isomère dissymétrique.

L'hydrazide maléique fond au-dessus de 250°.

DÉRIVÉS HEXAHYDROGÉNÉS DES ORTHODIAZINES

On peut ranger dans cette classe les hydrazides cycliques des dérivés succiniques que l'on obtient en chauffant le chlorure de butanedioyle (chlorure de succinyle) ou ses homologues avec le chlorhydrate d'hydrazine ou avec la phénylhydrazine sodée. On a désigné aussi ces corps, qui doivent être considérés comme les diamides de l'hydrazine, sous le nom d'orthopipérazones ou de dicéto-hexahydro-pyridazines.



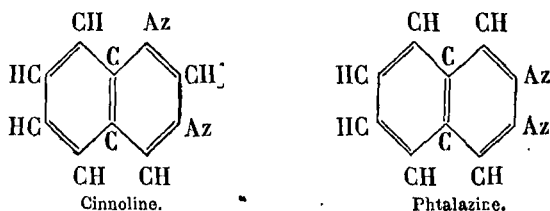
Syn. : Phénylhexahydrodiazinedione.

Ce corps fond à 199°. Il ne donne pas de dérivé nitrosé, mais un dérivé acétylé fusible à 179°. Il régénère le butanedioïque et la phénylhydrazine sous l'influence des alcalis.

ORTHODIAZINES AYANT UNE PARTIE COMMUNE AVEC UN NOYAU CARBONÉ

L'union de l'orthodiazine avec le noyau benzénique peut se faire de deux façons différentes, suivant que le noyau benzénique est créé sur les deux atomes de carbone en position 3.4 ou en position 4.5.

Les phénodiazines ainsi formées sont désignées parfois sous le nom de *cinnolines* si l'union s'est faite en 3.4, et sous le nom de *phthalazines*, si elle est faite en 4.5.

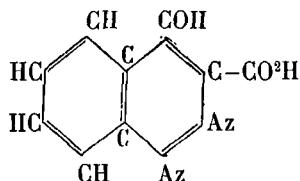


CINNOLINE

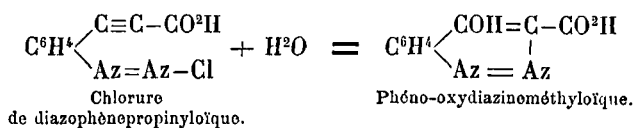
Le premier terme de la série de la cinnoline n'est pas connu, mais on a préparé son dérivé chloré en position 4, qu'on obtient en traitant le phénol correspondant par le perchlorure de phosphore.

Il fond à 79°. Le phénol préparé en chauffant l'acide oxy-cinnolinecarbonique fond à 225°.

Quant au corps générateur de ceux que nous venons de mentionner, l'acide oxycinnolinecarbonique :

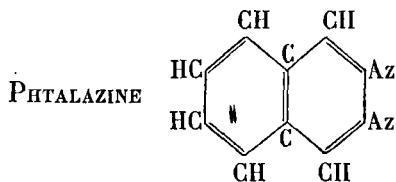


il a été obtenu par von Richter en diazotant l'acide o.amido-phénylpropionique. Il y a hydratation de la fonction acétylénique, puis départ d'une molécule d'acide chlorhydrique :



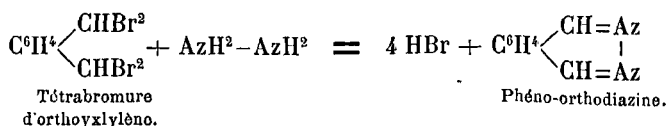
La réaction s'effectue à 70° sans perte d'azote.

Cet acide fond à 260°, perd de l'acide carbonique et fournit l'oxycinnoline.



Syn. : Phéno-orthodiazine.

On prépare la phthalazine proprement dite en faisant réagir sur le tétrabromure d'orthoxylyène, l'hydrazine en solution aqueuse :

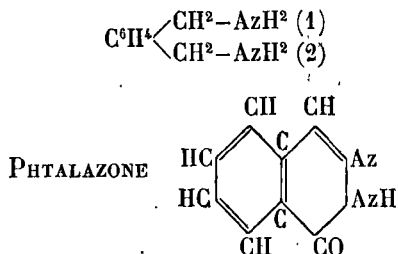


Elle fond à 91° et bout à 316°.

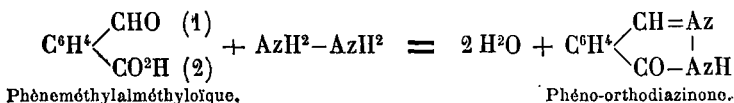
Elle se combine avec l'iodure de méthyle pour former un iodométhylate qui fond de 235° à 240°.

La réduction au moyen de l'amalgame de sodium la trans-

forme en tétrahydrophtalazine; une hydrogénation plus énergique, par exemple avec la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, donne l'o.xylylènediamine :



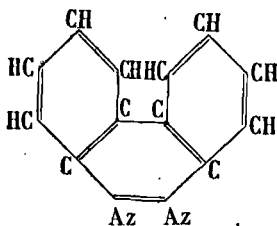
On obtient les dérivés de ce groupe quand on fait réagir les hydrazines sur les adéhydes ou les acétals cycliques ayant en position ortho une fonction acide. L'acide phtalaldéhydrique (o.phèneméthylalméthylôïque) donne la *phtalazone* :



La phtalazone fond à 183° et bout à 337°. Elle donne avec la solution alcoolique de potasse un dérivé potassé, l'atome d'hydrogène du groupe imidogène étant remplacé par le métal.

ORTHODIAZINES POSSÉDANT DEUX PARTIES COMMUNES AVEC DEUX NOYAUX

Nous n'avons plus ici avec le benzène qu'une seule combinaison possible, c'est la diphéno-3.4-5.6-orthodiazine :

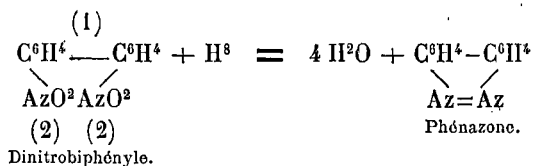


que l'on désigne sous le nom impropre de *phénazone*.

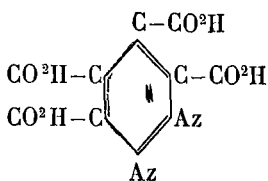
PHÉNAZONE $C^{12}H^8Az^2$

Syn. : Diphéno-orthodiazine.

On l'obtient en réduisant au moyen de l'amalgame de sodium, en présence du méthanol, le dinitrobiphényle. Il y a réduction et formation de l'azoïque interne qui représente la phénazone :



Elle forme des aiguilles jaunes fusibles à 156°. Elle fixe, par réduction deux atomes d'hydrogène, la double liaison entre les deux atomes d'azote se rompant et chacun de ces atomes fixant un atome d'hydrogène. Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit l'acide orthodiazinététracarbonique, les deux noyaux benzéniques étant oxydés :

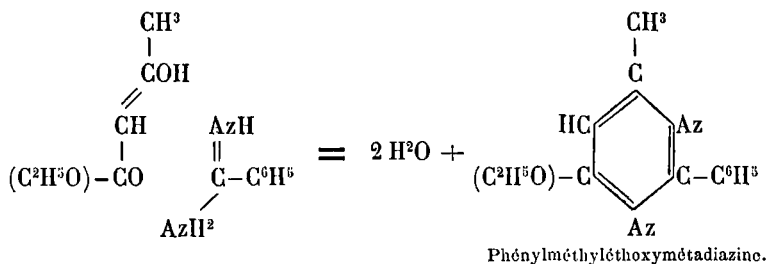


MÉTADIAZINES

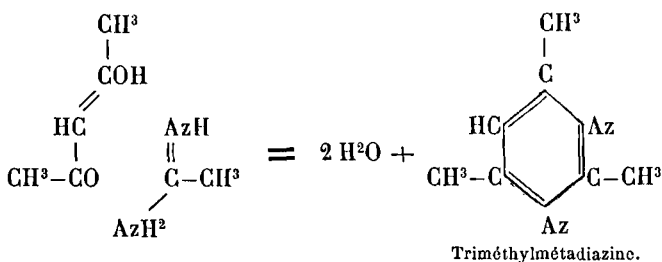
Les métadiazines portent encore le nom de *pyrimidines* ou de *miazines*. Le mot de pyrimidines vient de ce que ces composés peuvent être envisagés comme dérivés de la pyridine dans laquelle on a remplacé un groupement CH par un groupement imide, ce qui n'est pas tout à fait exact. Le mot miazine est la contraction de métadiazine.

Préparations. — 1° Au moyen des éthers β -cétoniques ou des β -dicétones. On prépare les métadiazines en condensant les amidines avec les éthers β -cétoniques ou avec les dicétones β .

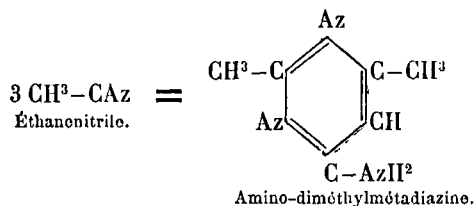
Les premiers donnent des dérivés de l'oxypyrimidine, les secondes des pyrimidines. Le butanonoate d'éthyle donne ainsi avec la phénylméthanamidine, la phénylméthyléthoxymétadiazine :



La pentanedione (acétylacétone) que l'on peut envisager sous sa forme tautomère fournit avec l'éthanamidine la triméthylmétadiazine :



2° *Au moyen des nitriles.* — Les nitriles, traités par le sodium, puis privés de l'excès de nitrile par distillation, fournissent des pyrimidines à fonction amine (von Meyer) que l'on a désignées sous le nom de *cyanéthine*, *cyanpropines*, etc., suivant le nitrile utilisé :



Le corps ainsi obtenu est la cyanéthine dont la constitution est établie par ce fait que, sous l'influence de l'acide azoteux.

elle donne la même oxymétadiazine (oxyypyrimidine) que celle obtenue en condensant le butanoate d'éthyle avec l'éthanimidine. (Voy. t. I, p. 333.)

PHÉNYLDIMÉTHYLMÉTADIAZINE 2.4.6.

Syn. : Phényldiméthylpyrimidine.

Ce corps fond à 83° et bout à 276°.

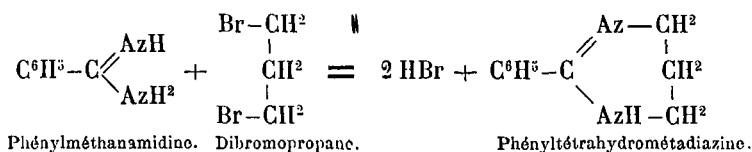
La *phényldiéthylpyrimidine* 2.4.6, que l'on a désignée sous le nom de *cyanconine*, fond à 205°.

La *2.4-diméthyl-6-aminométadiazine*, que l'on désigne encore sous le nom de *diméthylaminopyrimidine* ou de *cyanméthine*, fond à 180°.

La *cyanéthine*, qui fond à 189°, n'est autre que la *4-diéthyl-5-méthyl-6-aminométadiazine*. Ces corps, grâce à leur groupe-ment amine, possèdent un caractère fortement basique.

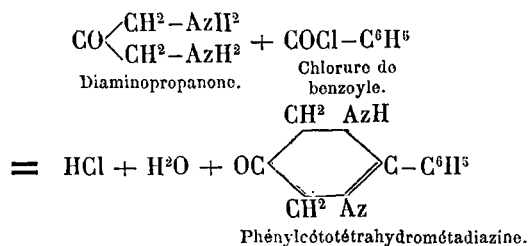
DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DES MÉTADIAZINES

On obtient des dérivés tétrahydrogénés des métadiazines en faisant réagir le dibromopropane 1.3 sur les amidines. Au moins a-t-on obtenu ainsi la phényldihydrômétadiazine :



On obtient, de même, des tétrahydrômétadiazines en condensant les chlorures d'acides avec les diamines en position 1.3.

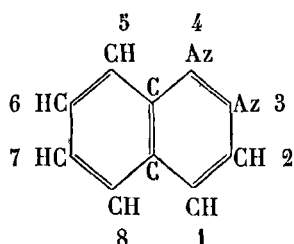
Ainsi, le chlorure de benzoyle réagit sur la diaminopropanone en donnant une cétotétrahydrômétadiazine :



Enfin, on peut faire rentrer dans le groupe des dérivés hydrogénés de la métadiazine certains uréides comme l'alloxane qui serait une *tétracétohexahydrométadiazine*. L'acide urique serait, lui, à la fois, un métadiazol et une métadiazine.

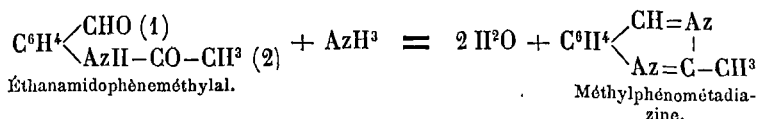
MÉTADIAZINES AYANT UNE PARTIE DU NOYAU COMMUNE AVEC UN AUTRE NOYAU

La fusion du noyau benzénique avec le noyau de la métadiazine ne donne naissance, au point de vue théorique, qu'à un seul isomère :



Ce noyau a reçu le nom de *phénométadiazine*, de *benzométadiazine*, de *phénomiazine* et encore celui de *quinazoline* car on peut le considérer comme dérivé de la quinoléine dont un groupement CH est remplacé par un atome d'azote.

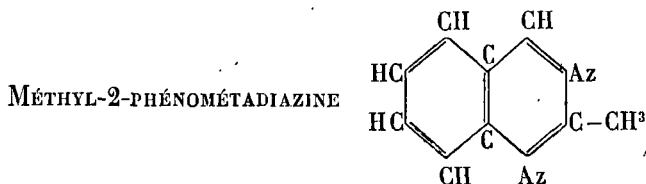
Le premier terme de la série n'est pas connu, mais on prépare ses homologues en faisant réagir l'ammoniaque sur les amides de l'ortho-aminobenzaldéhyde ou des ortho-aminocétones aromatiques. Ainsi, le dérivé acétylé de cet aldéhyde et l'ammoniaque en solution alcoolique fournissent la 2-méthylphénométadiazine :



Propriétés. — Les phénométadiazines sont stables et distillent sans se décomposer. Elles fixent l'hydrogène naissant fourni par le sodium et l'alcool, pour donner des dérivés dihydrogénés, puis des dérivés tétrahydrogénés. Oxydées par l'acide

chromique en présence de l'acide acétique, le groupe CII en position 4 est transformé en fonction phénolique ou en sa forme tautomère cétone.

Ces corps se comportent comme des bases tertiaires et se combinent avec les iodures alcooliques.



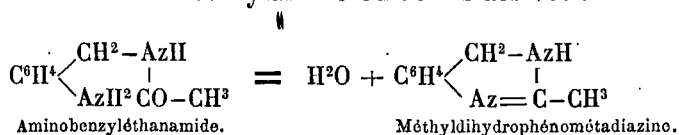
Syn. : Méthylquinazoline 2.

Obtenu comme nous l'avons dit, elle fond à 35° et bout à 238°.

La diméthylquinazoline 2.4 bout à 269°.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DES PHÉNOMÉTADIAZINES

On obtient les dérivés dihydrogénés en déshydratant les amides de l'orthoaminobenzylamine ou de ses dérivés :

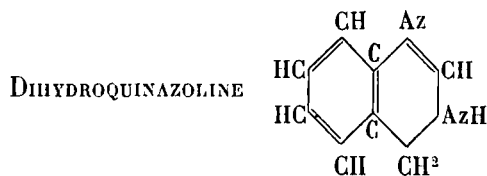


La réaction s'effectue de même quand le reste de la molécule acide est fixé sur la fonction amine phénolique.

On les obtient encore dans la réduction des dérivés ortho-nitrés des amides de la benzylamine.

Propriétés. — Les dihydrophénométadiazines sont solides et donnent des sels stables. Elles se comportent comme des bases fortes. Oxydées, elles donnent des *cétodihydrophénométadiazines*. Hydrogénées par le sodium et l'alcool, elles donnent des dérivés tétrahydrogénés.

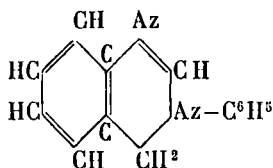
L'hydrogène du groupe imidogène libre est remplaçable facilement par des restes de carbure saturé.



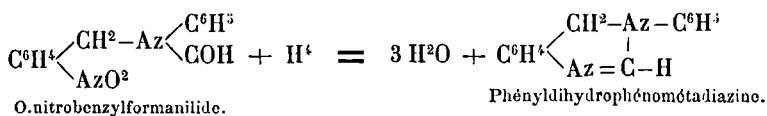
Syn. : Dihydrophénométadiazine.

On l'obtient en réduisant le dérivé orthonitré de l'amide formique de la benzylamine. Ce corps fond à 127°.

A ce groupe se rattache la *phényldihydroquinazoline* :

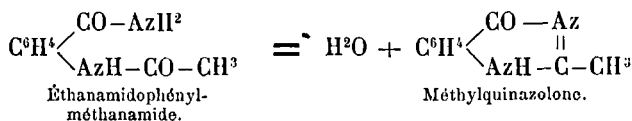


dont on a désigné le chlorhydrate sous le nom d'*orexine* et qui est utilisé en thérapeutique pour exciter l'appétit. On l'obtient en réduisant le dérivé orthonitré de la benzylformanilide :



Le chlorhydrate fond à 80°. Il est soluble dans l'eau.

Les *cétodihydroquinazolines* s'obtiennent, indépendamment de l'oxydation, par la déshydratation des amides de l'orthoaminobenzamide ou de ses homologues.



La *céto-4-dihydroquinazoline* fond à 214°.

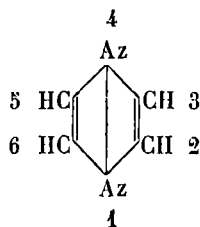
DÉRIVÉS TÉTRAHYDROGÈNES

Nous avons vu qu'on les obtenait en hydrogénant les quinazolines et les dihydroquinazolines.

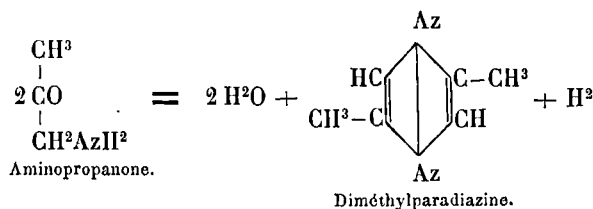
La *phényl-2-tétrahydroquinazoline* fond à 100°.

PARADIAZINES

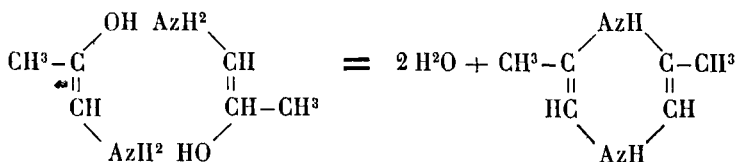
On a désigné jadis sous le nom de *kétines* ou d'*aldines* les dérivés de la paradiazine. On leur donne encore le nom de *pyrazines* ou de *piazines*.



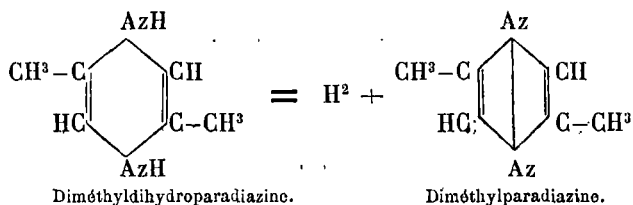
Préparations. — 1° *Au moyen des aldéhydes ou des cétones à fonction amine.* — Les aldéhydes ou les cétones qui possèdent, en position α , une fonction amine, perdent avec facilité une molécule d'eau en doublant leur molécule et en donnant ainsi des dérivés de la paradiazine :



Le mécanisme de la réaction est le suivant l'aldéhyde ou la cétone réagissent sous une forme tautomérique et donnent une dihydroparadiazine :



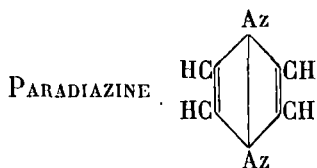
puis la dihydroparadiazine perd H^2 en fournissant la diazine :



Du reste, chaque fois que l'on essaye de former ces cétones-amines c'est en général la diazine qui se produit. C'est ainsi que la réduction des α -cétones-oximes, que l'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes ou sur les cétones α -halogénés, conduit à l'obtention des paradiazines ou des dérivés dihydrogénés de celles-ci.

Propriétés. — Les paradiazines se comportent comme des bases très faibles; elles sont neutres au tournesol et fournissent des sels dissociables par l'eau. Elles se combinent aux chlorures de mercure et d'or. Hydrogénées par le sodium et l'alcool elles fixent six atomes d'hydrogène et donnent des dérivés désignés sous le nom de pipérazines.

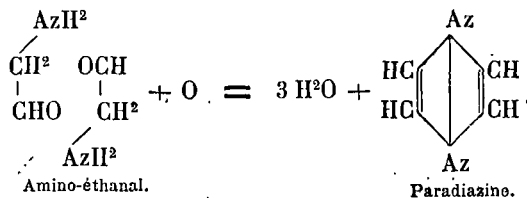
Elles sont stables vis-à-vis des agents d'oxydation et chacune des chaînes latérales est transformée, par l'action du permanganate de potassium en groupement fonctionnel acide.



PARADIAZINE

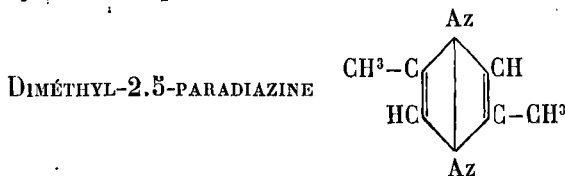
Syn. : Pyrazine.

On l'obtient en distillant avec une solution aqueuse de bichlorure de mercure, qui agit comme oxydant, l'aminoéthanal AzH^2-CH^2-CHO ou l'aminodiéthoxyéthane $AzH^2-CH^2-CH(OC^2H^5)^2$:



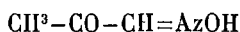
On la prépare en soumettant à la distillation sèche les acides paradiazinecarboniques. Enfin, elle se forme en distillant la pipérazine avec de la poudre de zinc.

Elle possède une odeur d'héliotrope et fond à 115°, mais se sublime déjà à la température ordinaire.



Syn. : Kétine, α . γ -diméthylpyrazinc.

On l'obtient en réduisant la propanonoxime



(isonitrosoacétone). Elle se forme en même temps que la 2.5-diméthyl-3-éthylparadiazine, à côté des bases pyridiques, dans l'action de l'acide sulfurique sur la glycérine, en présence des sels ammoniacaux.

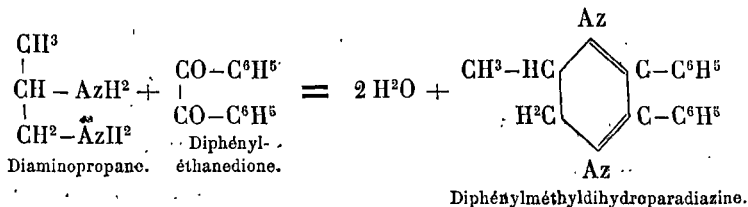
Elle bout à 153°.

DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DE LA PARADIAZINE

DÉRIVÉS DIHYDROGÉNÉS

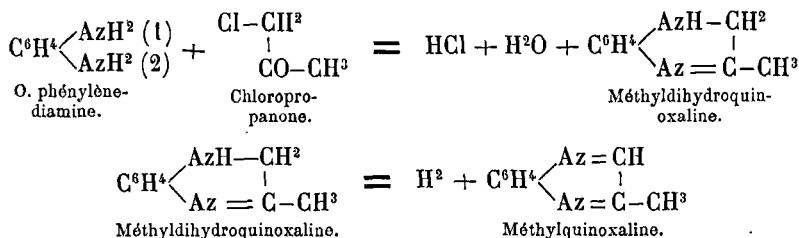
Nous avons vu qu'ils se forment par l'action de l'ammoniacque sur les cétones halogénées. L'action des amines primaires conduit au même résultat, mais les atomes d'hydrogène fixés à l'azote sont, dans ce cas, remplacés par des restes de carbures.

On obtient des dérivés dihydrogénés de la paradiazine lorsque l'on fait réagir les diamines grasses 1.2 sur les dicétones 1.2. Ainsi, avec le diaminopropane 1.2 et la diphenyl-éthanedione, on obtient la diphenylméthyldihydroparadiazine :



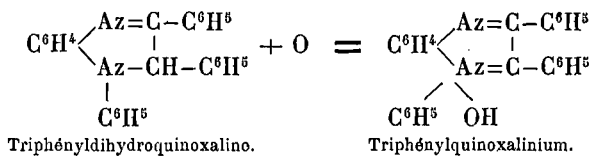
L'acide oxalique donne une dioxyquinoxaline.

2° *Au moyen des orthodiamines phénoliques et des aldéhydes ou des cétones α-halogénées, des aldéhydes ou des cétones alcools, en position 1.2.* — Tous ces corps se combinent avec les orthodiamines et donnent, par perte d'eau, d'acide chlorhydrique et d'hydrogène, naissance à des quinoxalines :

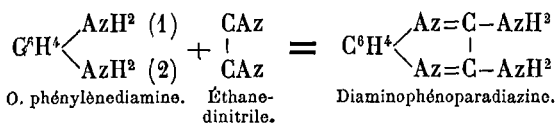


Règle générale, la quinoxaline se forme en même temps que la dihydroquinoxaline qui, du reste, se transforme en quinoxaline lorsqu'on la traite en solution alcoolique par le perchlorure de fer.

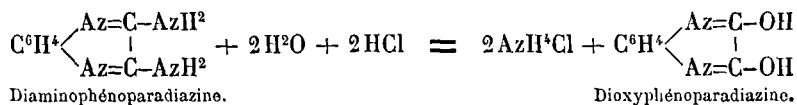
Si l'on emploie dans ces réactions de l'orthophénylènediamine dont un des atomes d'hydrogène fixés à l'azote a été remplacé par un reste alcoolique ou phénolique, on obtient des dihydroquinoxalines monosubstituées à l'azote, qui possèdent la propriété de donner sous l'influence des oxydants, en particulier du perchlorure de fer, des dérivés où l'azote est à l'état quintivalent :



3° *Au moyen du cyanogène et des o.diamines phénoliques.* — Le cyanogène se combine avec les orthodiamines phénoliques pour donner des diaminoquinoxalines :

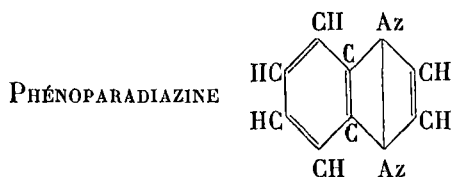


Ces diamines, traitées par l'acide chlorhydrique étendu, se transforment, par hydratation, en dioxyquinoxalines :



Propriétés. — Les quinoxalines sont généralement solides. Elles possèdent une odeur rappelant celle de la quinoléine ; elles sont peu solubles dans l'eau, même chaude, mais solubles dans l'alcool et l'éther.

Les agents réducteurs les transforment en dérivés hydrogénés. Elles sont stables vis-à-vis des agents d'oxydation et se comportent comme des bases faibles, monacides.

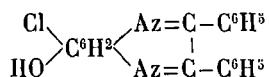


Syn. : Quinoxaline, benzoparadiazine, quinazolone.

On l'obtient en chauffant en solution aqueuse la combinaison de glyoxal et de bisulfite de sodium avec l'orthophénylènediamine.

Elle fond à 27° et bout à 229°.

On emploie comme indicateur en alcalimétrie sous le nom de *lutéol* la *chloro-oxydiphényl-2.3-quinoxaline* :



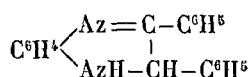
Elle fond à 246°. Elle est colorée en jaune très intense par les alcalis et l'ammoniaque et décolorée par les acides.

**DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS
DE LA PHÉNOPARADIAZINE**

1° DÉRIVÉS DIHYDROGÉNÉS

Nous avons vu comment on les obtenait à côté des quinoxalines. Ils sont caractérisés par ce fait qu'en solution ils possèdent une fluorescence jaune verdâtre intense.

La *diphényldihydrophénoparadiazine* :

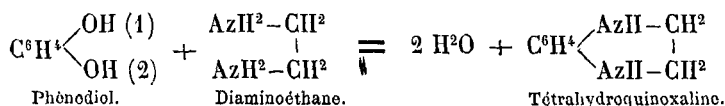


qu'on obtient en réduisant la diphénylquinoxaline par le chlorure d'étain, fond à 146°.

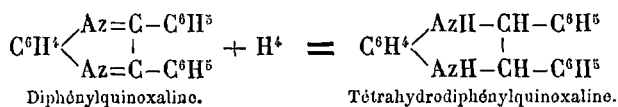
2° DÉRIVÉS TÉTRAHYDROGÉNÉS

On les obtient :

1° *En faisant réagir les diphenols ortho sur les diamines 1-2 de la série acylique :*



2° *En hydrogénant les quinoxalines au moyen du sodium et de l'alcool :*

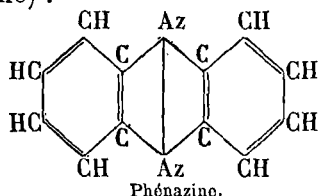


La *tétrahydroquinoxaline* fond à 97° et bout à 289°.

**DÉRIVÉS DE LA PARADIAZINE AYANT DEUX
PARTIES COMMUNES AVEC DEUX NOYAUX
CARBONÉS**

On peut souder sur les atomes de carbone de la paradiazine deux restes de carbures cycliques et donner ainsi naissance à des

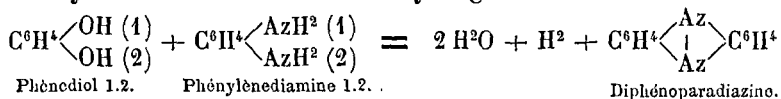
composés à chaîne fermée dont le plus simple est la phénazine (diphénoparadiazine) :



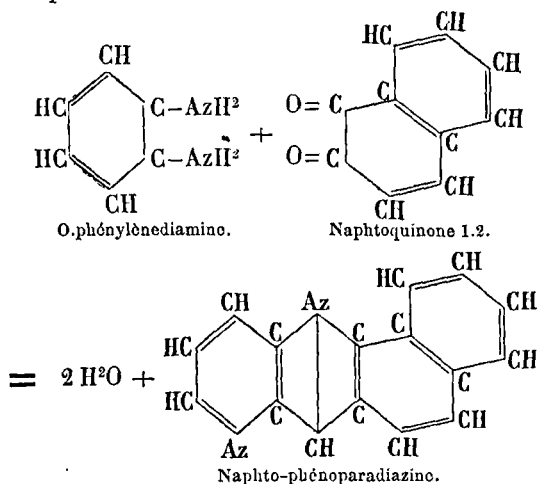
L'un des noyaux benzéniques ou les deux peuvent être remplacés par un ou deux noyaux naphthaléniques, par un ou deux noyaux phénanthréniques, et de fait on connaît une naphtophénoparadiazine, deux naphtoparadiazines, une phénanthropphénoparadiazine, etc.

Préparations. — 1° *Au moyen des diphénoles et des diamines phénoliques.* — Les orthodiphénols réagissent sur les orthodiamines phénoliques pour donner des dérivés de la phénazine.

Il y a élimination d'eau et d'hydrogène :

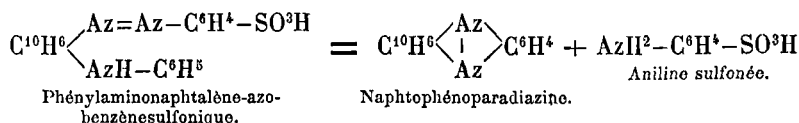


2° *Au moyen des orthodiamines phénoliques et des quinones* 1.2. — Les orthodiamines réagissent sur les quinones ortho pour donner directement naissance à des paradiazines. Ainsi, la β -naphtoquinone et l'orthophénylènediamine donnent la naphtophénoparadiazine :



C'est une réaction de même ordre qui se produit lorsqu'on oxyde un mélange d'orthodiamine et de naphtol α .

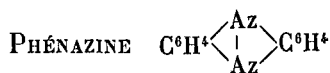
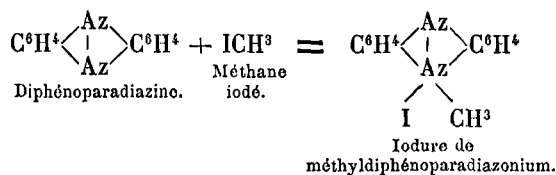
3° *Au moyen des dérivés o.phénylaminés des diazoïques.* — La naphtylphénylamine, traitée par le chlorure de diazobenzène sulfoné, donne un azoïque en ortho. Celui-ci, chauffé avec les acides étendus, se scinde en naphthophénoparadiazine et en aniline sulfonée :



Propriétés. — Les corps de ce groupe sont solides, le plus souvent jaunes. Ils distillent sans décomposition. Ce sont des bases faibles ; ils sont précipités par l'eau de leur solution dans les acides concentrés.

L'hydrogénation les transforme en dérivés dihydrogénés incolores et instables qui, à leur tour, se transforment très facilement, par oxydation, en phénazines.

Ils se combinent avec les iodures alcooliques pour donner des iodures d'azonium, un des atomes d'azote passant à l'état quintivalent. La phénazine donne avec l'iode de méthyle l'iodeure de méthyldiphénoparadiazonium :

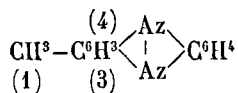


Syn. : Diphénoparadiazine, azodiphénylène.

On l'obtient, tout d'abord, dans la distillation de l'azobenzoate de calcium et on la désigna sous le nom d'*azodiphénylène*. Elle se forme lorsqu'on fait passer des vapeurs d'aniline dans un tube chauffé au rouge et par les méthodes que nous avons indiquées.

Elle forme des aiguilles jaunes fusibles à 171°.

La *méthylphénazine* (*toluphénazine*) :



fond à 117°.

La 1.2-*naphthophénoparadiazine* fond à 142°.

La β . β -*naphthazine* fond à 243°.

L' α . β -*naphthazine* (dinaphthoparadiazine), obtenue par Laurent dans la distillation du nitronaphtalène avec de la chaux vive et désignée par lui sous le nom de *naphthase*, fond à 283°.

La *phénanthrophénoparadiazine* fond à 217°.

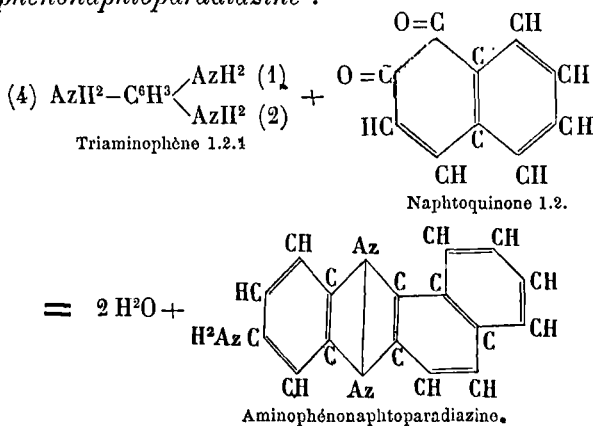
On l'obtient au moyen de la phénanthrènequinone et de l'o.phénylènediamine.

DÉRIVÉS DE LA PARADIAZINE POSSÉDANT DES FONCTIONS AMINE

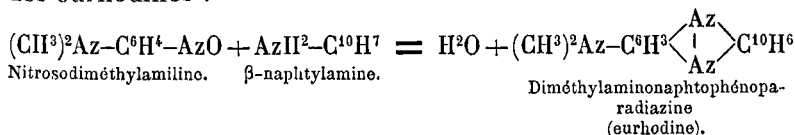
DÉRIVÉS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE

Dans ce groupe rentrent les *eurhodines* découvertes par O. N. Witt en 1886.

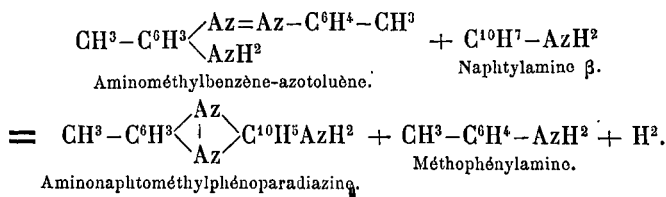
Préparations. — 1° *Au moyen des triamines phénoliques et des quinones ortho ou des diphéols ortho.* — Les triamines phénoliques, réagissant sur les quinones ortho éliminent deux molécules d'eau et donnent naissance à des paradiazines à fonction amine. Ainsi, le triaminophène et la naphthoquinone 1.2 donnent l'*aminophénonaphthoparadiazine* :



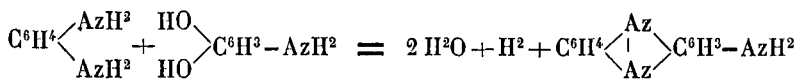
2° *Au moyen des nitroso-anilines et des amines phénoliques.* — Nous avons vu que les dérivés nitrosés des amines phénoliques tertiaires réagissent sur les amines phénoliques pour donner des indamines. Si l'amine sur laquelle on opère n'a pas sa position para libre on obtient non des indamines, mais des eurhodines :



3° *Au moyen des amines phénoliques et des azoïques ortho-aminés.* — Les amines phénoliques réagissent sur les azoïques ayant en position ortho une fonction amine pour donner naissance à des eurhodines avec élimination d'une molécule d'amine phénolique et d'hydrogène. Ainsi l' α naphtylamine réagit à 130° sur la crésyl-azo-crésylamine pour donner l'*aminonaphthométhylphénoparadiazine* :



4° *Au moyen des diamines phénoliques ortho et des ortho diphénols aminés :*



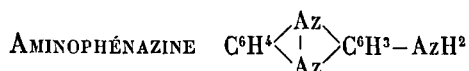
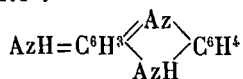
Propriétés. — Les eurhodines sont des bases donnant des sels colorés en rouge écarlate. Leur solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge et devient successivement, quand on étend la solution d'eau, noire, verte et de nouveau rouge. Cette variation de teintes s'explique facilement par la dissociation des sels formés sous l'influence de l'eau.

Leur solution dans l'éther possède une fluorescence d'un vert jaunâtre.

Chauffées avec de l'acide chlorhydrique, les eurhodines perdent de l'ammoniaque, qui provient de leur fonction amine,

ils la remplacent par une fonction phénol. Les corps ainsi formés sont désignés sous le nom d'*eurhodols*.

On considère parfois les eurhodines comme possédant une fonction imine, ce qui les fait dériver d'une fonction quinonique. Dans ces conditions, l'eurhodine fondamentale est représentée par la formule suivante :



On l'obtient en chauffant la diaminophénazine avec la poudre de zinc. Elle fond à 265°.

PHÉNAZINES A FONCTION PHÉNOLIQUE EURHODOLS

On les obtient, comme nous l'avons vu, en chauffant les eurhodines avec les acides.

On les prépare encore en condensant les orthodiamines avec les orthoquinones à fonction phénolique.

Les eurhodols possèdent la couleur et la fluorescence des eurhodines.

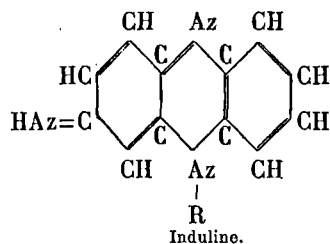
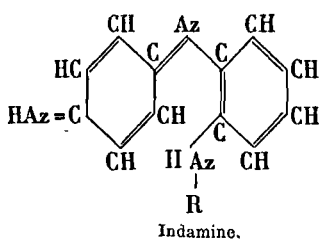


Syn. : Oxynaphtophénoparadiazine.

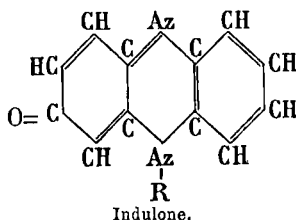
Obtenu, comme il vient d'être dit, ce corps fond à 198°.

INDULINES ET INDULONES

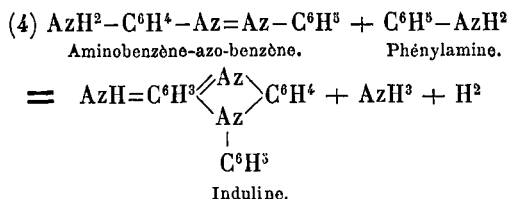
Les indulines ne sont autre chose que des indamines substituées à l'azote aminé dont le groupement amine placé en ortho a réuni les deux noyaux benzéniques.



Les indulones résultent du remplacement du groupement imidogène par un atome d'oxygène :



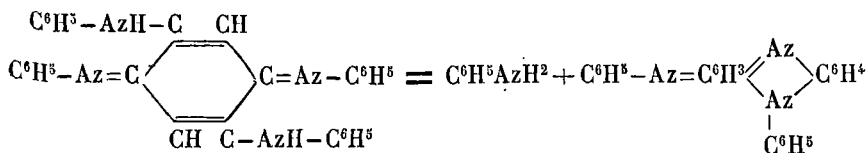
Préparations. — 1° *Au moyen des para-aminoazoïques et des amines phénoliques.* — Lorsqu'on chauffe les dérivés para-aminoazoïques avec une amine phénolique primaire, en présence d'un acide minéral, on donne naissance aux indulines :



Le composé azoïque agit comme déshydrogénant et il se forme de la paraphénylènediamine.

Mais la réaction se complique, le plus souvent les amines phénoliques réagissent sur la fonction imine en éliminant de l'ammoniaque et en donnant naissance à une fonction imine substituée.

2° *Au moyen des azophénines.* — L'azophénine, chauffée au-dessus de son point de fusion, perd de l'aniline et donne une induline :

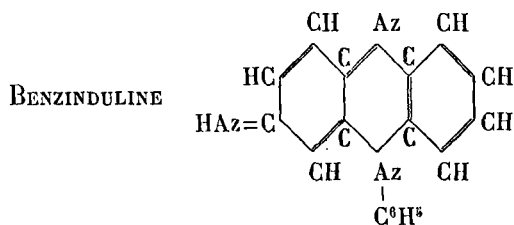


HISTORIQUE. — Les indulines sont connues depuis longtemps, et le premier corps de ce groupe, la mauvéine, a été découvert par Perkin en 1865; puis MM. John Dale et Caro,

en 1863, obtinrent la seconde couleur de ce groupe en partant du chlorhydrate d'aniline et de l'acide azoteux. Mais la constitution a été surtout établie par les travaux de MM. O. Fischer et Hepp.

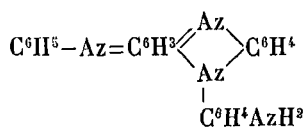
Suivant que l'induline renferme deux groupements benzéniques, un groupement benzénique et un groupement naphthalénique ou deux groupements naphthaléniques, on les désigne sous les noms de *benzinduline*, *isorosinduline*, *rosinduline* (le groupement imine est sur le noyau naphthalénique), *naphthinduline*. Les benzindulines et les isorosindulines donnent des sels peu solubles, colorés du violet jusqu'au bleu; les rosindulines et les naphthindulines ont des sels rouges, fluorescents.

Chauffées avec les acides minéraux étendus ou l'acide acétique, les indulines perdent de l'ammoniaque et donnent naissance aux indulones. L'acide sulfurique concentré les sulfone.

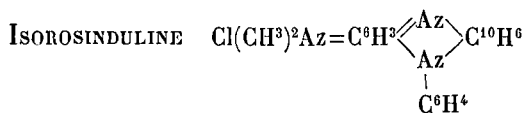


Syn. : Benzolinduline.

On l'obtient en chauffant l'aminobenzène-azobenzène avec l'aniline et le chlorhydrate d'aniline; il se forme dans cette réaction deux indulines, l'une répond à la formule que nous avons donnée, elle fond à 135°, elle est soluble en rouge fuchsine dans l'alcool, l'éther et le benzène; l'autre résulte de l'action de la paraphénylènediamine sur l'induline formée ou sur l'aminobenzèneazobenzène, elle répond à la formule :

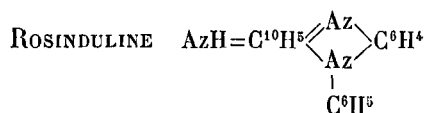


et fond à 255°-260°.

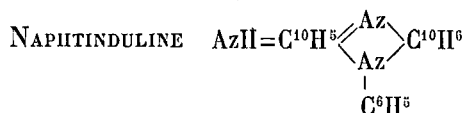


On la prépare en faisant réagir la paranitrosodiméthylaniline sur l' α -naphtylamine.

C'est peut-être à ce groupe que se rattachent les matières colorantes grises désignées sous le nom de *nigrisines* (Ehrmann) que l'on obtient en soumettant à l'ébullition prolongée la nitrosodiméthylaniline avec de l'alcool et des hydrocarbures.

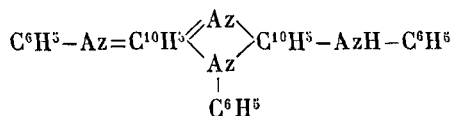


Obtenue avec la benzène-azo-naphtylamine α et l'aniline en présence de l'alcool, elle fond à 198°; elle est soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool.

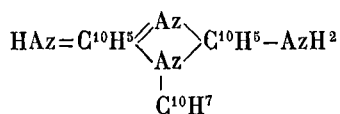


On la prépare au moyen de la benzène-azo-naphtylamine α et de l' α -naphtylamine. Elle fond à 250°. Son dérivé anilidé est le *violet de naphthyle*.

Le *bleu de naphthyle* s'obtient par la condensation interne de la benzène-azo- α -naphthylphénylamine. Il répond à la formule :



Le *rouge de Mugdala* ou écarlate de naphthaline, que l'on obtient en chauffant l'aminonaphthalène-azo-naphthalène avec le chlorhydrate d' α -naphtylamine est probablement une aminonaphthynaphtinduline :

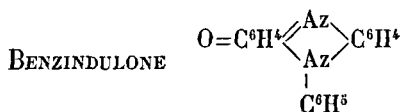
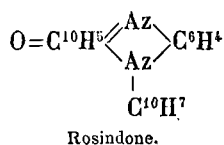


INDULONES

Syn. : Indone.

Les indulones se préparent en chauffant les indulines avec les acides minéraux concentrés; le groupement iminé est éliminé à l'état de sel ammoniacal. On les obtient encore en condensant les paraquinones à fonction phénolique en ortho avec les orthodiamines, ou encore en condensant une paradiamine avec la méthahydroxydiphénylamine.

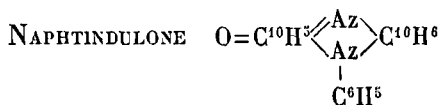
On utilise comme matière colorante les dérivés monosulfonés de la rosindone :

*Syn.* : Aposafrazone.

On l'obtient en chauffant l'aposafranine avec de l'acide sulfurique.

Elle forme des aiguilles peu solubles dans l'eau avec une coloration rouge fuchsine, solubles dans l'alcool en rouge, sans fluorescence, solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration verte.

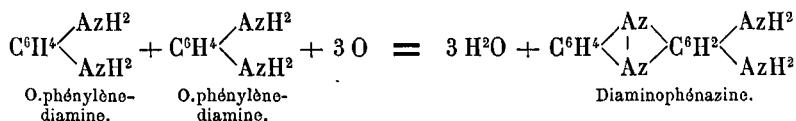
Elle teint le coton mordancé en rouge ponceau.



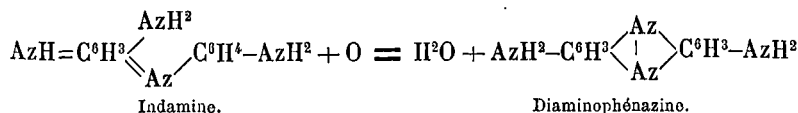
Préparée au moyen de la naphthinduline et de l'acide chlorhydrique, elle forme des tables hexagonales solubles dans l'alcool avec une coloration rouge et une fluorescence jaune.

DÉRIVÉS DE LA PARADIAZINE POSSÉDANT
DEUX FONCTIONS AMINE

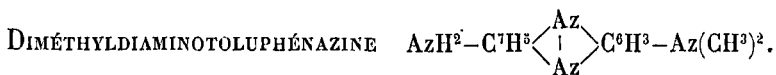
On obtient des diaminophénazines : *en oxydant les O. diamines*. Les composés qui se forment ainsi sont dissymétriques :



On prépare des diaminophénazines symétriques en oxydant les indamines :



Au lieu d'employer l'indamine, on peut oxyder directement les corps qui lui donnent naissance, par exemple un mélange de paradiamine et de métadiamine ou un mélange de quinones chlorimidées et de métadiamine.



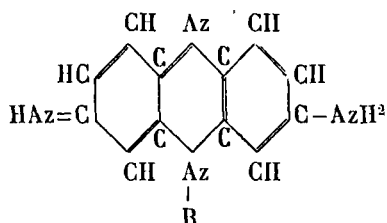
Syn. : Rouge de toluylène.

On l'obtient en oxydant un mélange de diméthylparaphénylènediamine et de toluylènediamine, ou bien encore le *bleu de toluylène* (voy. ce mot), qui est l'indamine intermédiaire.

Le rouge de toluylène forme des aiguilles orangées. Il teint en rouge la soie et le coton mordancé au tanin. Les sels formés avec une molécule d'acide monobasique sont rouges ; avec deux ou trois molécules, la teinte varie du bleu au vert.

SAFRANINES

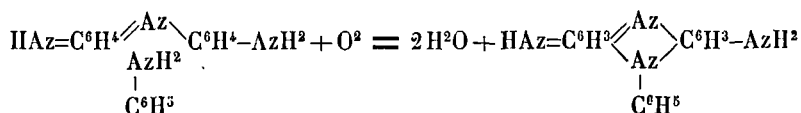
Les safranines sont vraisemblablement des dérivés aminés des indulines. Elles répondent à la formule générale :



dans laquelle les atomes d'hydrogène fixés aux atomes d'azote peuvent être remplacés par des restes alcoylés ou phénylés.

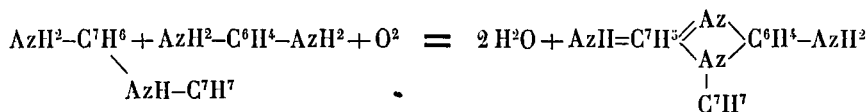
On les obtient :

1° *En oxydant un mélange d'une indamine et d'une amine phénolique primaire :*

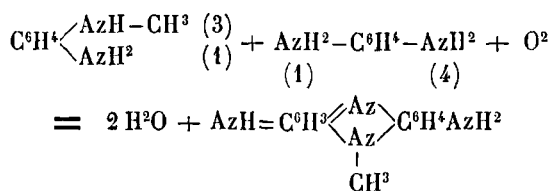


2° *Par oxydation du mélange générateur de l'indamine. —*

On prépare les safranines en oxydant un mélange de méta-diamine et de paradiamine ou de dichloriminophène (dichloroiminoquinone) :



3° *En oxydant un mélange de paraphénylènediamine et d'un dérivé alcoylé ou phénylé de la métaphénylènediamine (Jaubert) :*



Propriétés. — Les safranines sont des sels stables colorés en rouge, leurs solutions dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré sont vertes et deviennent bleues par la dilution.

Les nitrates sont généralement peu solubles. Leurs solutions dans l'alcool ont une fluorescence jaune rougeâtre.

Leur réduction donne naissance, par fixation de deux atomes d'hydrogène, à des leucobases qui, en solution alcaline et au contact de l'air, régénèrent rapidement les safranines.

Les safranines possèdent une forte basicité que l'introduction d'un groupe acétyle ne diminue pas beaucoup. Aussi a-t-on considéré les sels de safranines comme correspondant à la formule d'un sel d'ammonium quaternaire.

CHLORURE DE PHÉNOSAFRANINE $C^{18}H^{15}Az^4Cl$

Il forme des aiguilles d'un bleu d'acier ou des lamelles à éclat verdâtre.

Chauffé avec de l'eau de baryte, il donne la safranone.

TOLUSAFRANINE $C^{18}H^{13}(CH^3)Az^4Cl$

Elle forme la majeure partie de la safranine ordinaire utilisée pour teindre en rose ou en écarlate la soie et le coton.

On l'obtient en oxydant une molécule de paratolylènediamine, une molécule d'o. toluidine et une molécule d'aniline.

Dans l'industrie, on utilise la portion d'huiles d'aniline désignée sous le nom d'huiles pour rouge : on la diazote partiellement, ce qui donne naissance au p. aminotoluène-azotoluène, puis on réduit et l'on obtient ainsi un mélange de p. tolylènediamine et de toluidine que l'on oxyde finalement.

La *mauvéine*, que l'on prépare en oxydant au moyen du bichromate de potassium ou de l'oxyde de plomb la toluidine contenant de l'aniline, est un produit voisin des safranines.

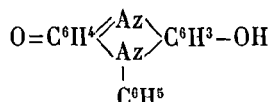
SAFRANONES OU SAFRANOLS

Les safranones sont les dérivés quinoniques et phénoliques correspondant aux safranines. On les obtient en faisant réagir

la m. oxydiphénylamine avec la nitrosodiméthylaniline ou le nitrosophénol.

Nous avons vu qu'on obtenait le safranole $C^{18}H^{12}Az^2O^3$ en chauffant le chlorhydrate de safranine avec de l'eau de baryte ou un alcali.

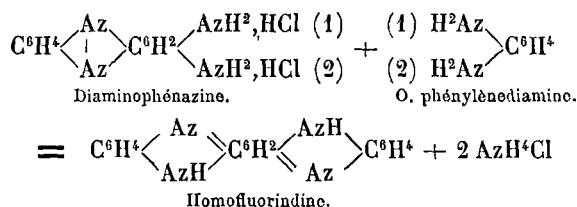
Il répond à la formule :



Il est presque insoluble dans l'eau et l'alcool mais soluble dans les alcalis avec une coloration cramoisie. Les acides le précipitent de cette solution sous forme d'aiguilles jaunes.

FLUORINDINES

On désigne sous le nom de fluorindines des produits obtenus dans la réaction d'un mélange d'orthodiaminophénazine et d'une orthodiamine (Caro) :



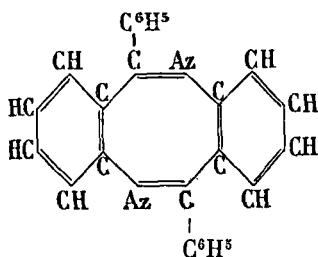
Les fluorindines se forment comme produits secondaires dans la préparation des indulines ou quand on chauffe l'azophénine ou les indulines au-dessus de leur point de fusion.

Les fluorindines se présentent à l'état solide sous forme de cristaux à éclat métallique qui se subliment sans décomposition et sont peu solubles dans la plupart des solvants. Leurs solutions présentent une fluorescence rouge brique.

CHAINES FERMÉES OCTATOMIQUES AYANT COMME MAILLES DEUX ATOMES D'AZOTE

Le chlorhydrate d'o. aminobenzophénone, chauffé au bain-marie à 130°, fournit un composé auquel on a donné le nom de

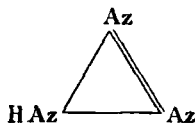
diphénylphène-homazine et auquel on attribue la formule de constitution suivante :



Il fond à 190° et se sublime à plus haute température. Sa grandeur moléculaire répond bien à la formule $C^{26}H^{18}Az^2$ (A. Sondheimer). M. Tauber a obtenu un composé analogue en traitant l'orthodiaminobiphényle par le benzile.

CHAINES FERMÉES RENFERMANT COMME MAILLES TROIS ATOMES D'AZOTE

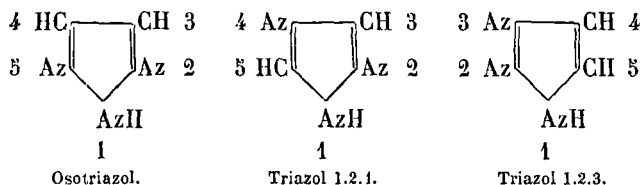
La chaîne la plus simple que l'on puisse concevoir est celle où il n'y a que trois atomes d'azote et qui répond à la formule :



C'est l'acide azohydrique; mais il ne fait pas partie de la chimie organique, car il ne renferme pas de carbone. En revanche, les dérivés qui résultent du remplacement de l'atome d'hydrogène par un reste de carbure sont connus, en particulier si ce reste est le phényle, et l'on désigne ces corps sous le nom d'*azo-imides* (voy. ce mot).

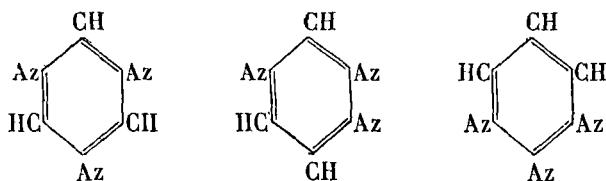
On ne connaît pas de chaînes tétratmiques triazolées, mais les chaînes pentatomiques renfermant trois atomes d'azote sont

connues; elles sont représentées par les trois schémas suivants :



On a donné au premier de ces schémas le nom d'*osotriazol* et aux derniers celui de *triazol*. Il vaut mieux désigner ces deux classes de corps par le mot *triazols* et indiquer la position des atomes d'azote par des chiffres.

Les chaînes fermées hexatomiques ayant comme mailles trois atomes d'azote et que l'on désigne sous le nom de triazines peuvent donner naissance à trois isomères qui sont représentés par les schémas suivants :



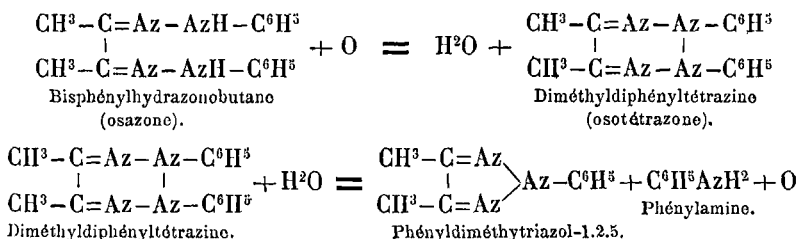
On connaît des corps qui répondent à ces trois types.

Nous allons étudier successivement les triazols et les triazines.

TRIAZOLS 1.2.5.

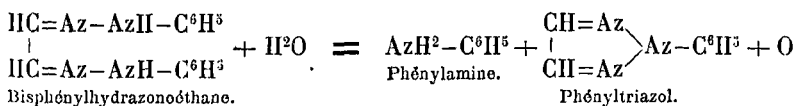
Préparations. — 1° *Au moyen des osazones ou des osotétrazones.* — Les osazones se transforment, sous l'influence de l'oxydation, en osotétrazones, et celles-ci, chauffées avec de l'acide

chlorhydrique ou soumises à la distillation, se transforment en triazols :

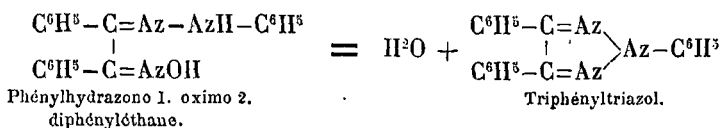


L'oxygène formé dans la réaction ne se dégage pas, mais détruit une partie du produit en donnant naissance à des résines.

Les osazones se transforment du reste directement en triazols par ébullition avec les acides étendus (von Pechmann) :



2° *Au moyen des hydrazoximes.* — Les hydrazones à fonction oxime en position α perdent de l'eau avec facilité, sous l'influence de l'anhydride acétique ou du perchlorure de phosphore, et donnent des triazols, 1.2.5 (von Pechmann) :



Quand on opère avec une méthylphénylhydrazone, la réaction a encore lieu et il s'élimine les éléments du méthanol.

Propriétés. — Les triazols 1.2.5 distillent le plus souvent sans décomposition, sont entraînés par la vapeur d'eau et possèdent une odeur basique.

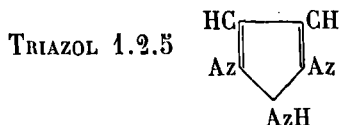
Ce sont des bases faibles, solubles dans les acides et les dissolvants organiques, insolubles dans l'eau.

Les agents d'hydrogénation ne les attaquent que très difficilement et donnent des produits de scission de la molécule.

Les agents d'oxydation ne touchent pas au noyau et le per-

manganate de potassium brûle les chaînes latérales en les transformant en fonction acide.

Quand le groupe imidogène est libre, l'atome d'hydrogène qu'il possède est remplaçable par des métaux, et le nitrate d'argent précipite directement à l'état de sel argentique le triazol fondamental.



Syn. : Osotriazol, pyrrodiazol, osotriazone.

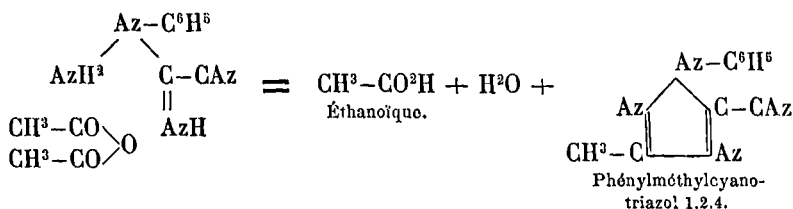
On l'obtient en distillant l'acide triazolcarbonique.

Il fond à 22° et bout à 204°.

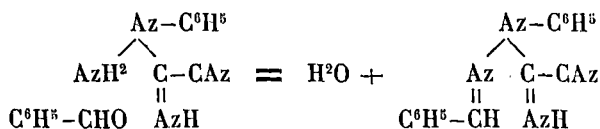
Le 1-phényltriazol, obtenu au moyen de l'acide homologue, fond à 224°.

TRIAZOLS 1.2.4.

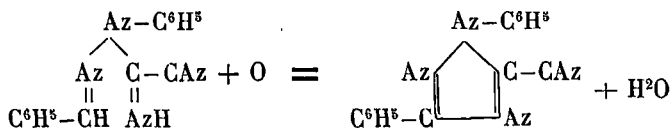
Préparations. — 1° *Au moyen de la dicyanophénylhydrazine et des anhydrides d'acides.* — Le cyanogène se combine à la phénylhydrazine, molécule à molécule, pour donner le corps désigné sous le nom de *dicyanophénylhydrazine*. Celle-ci réagit sur les anhydrides d'acides pour donner des dérivés du triazol 1.2.4. (Bladin) :



2° *Au moyen de la dicyanophénylhydrazine et des aldéhydes ou des cétones.* — Les aldéhydes ou les cétones réagissent sur la dicyanophénylhydrazine pour donner des produits de condensation :

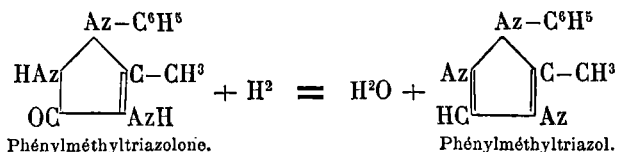


Ces produits de condensation, oxydés, donnent naissance aux triazols 1.2.4 :

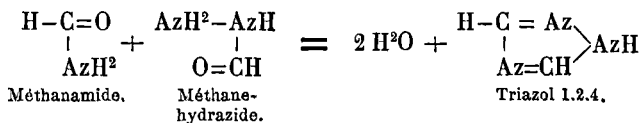


Les corps ainsi formés sont identiques à ceux obtenus dans la réaction précédente.

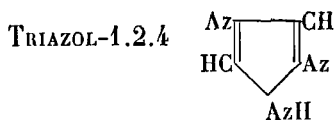
3° *Par réduction des triazolones et des urazols.* — Les triazolones et les urazols, chauffés à 180°-200° avec le sulfure de phosphore, donnent naissance aux triazols (G. Pellizari et G. Cunéo) :



4° *Par la condensation des hydrazides avec les amides.* — La synthèse la plus remarquable des triazols 1.2.4 est due à M. Pellizari et consiste à faire réagir les hydrazides sur les amides ; ainsi, le méthanchydraside et le méthanamide, chauffés à 100°, tant qu'il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque, fournissent le triazol 1.2.4. :



Propriétés. — Les triazols 1.2.4 sont solides. Ils sont stables vis-à-vis des agents d'oxydation. Le permanganate de potassium respecte le noyau et oxyde les chaînes latérales ; les groupements fixés à l'azote sont oxydés et disparaissent. Ces corps se comportent comme des bases très faibles, ce sont presque des corps neutres. L'atome d'hydrogène du groupe imidogène est remplaçable par les métaux.

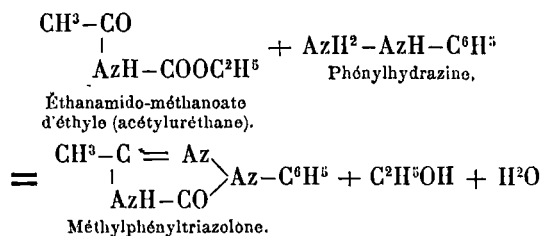


On l'obtient soit par la distillation de l'urazol avec le sulfure de phosphore, soit synthétiquement. Il fond à 121° et bout à 260°.

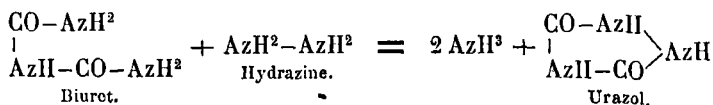
Le 3-méthyltriazol fond à 94°.

On peut faire rentrer dans ce groupe les *triazolones* et les *urazols* qui sont plutôt des dérivés uréiques.

Les triazolones s'obtiennent en faisant réagir les hydrazines sur les amides de l'uréthane. Ainsi, l'éthanamidométhanoate d'éthyle et la phénylhydrazine donnent la *phénylméthyltriazolone* :

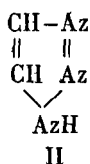
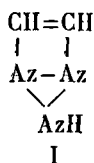


De même, les *urazols* s'obtiennent en faisant réagir les hydrazines sur les urées, ou mieux, sur le biuret ou l'éther allophanique :



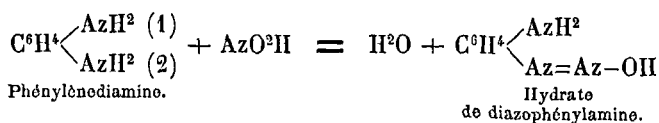
TRIAZOLS 1.2.3

La constitution de ces composés répond à l'une des deux formules suivantes :

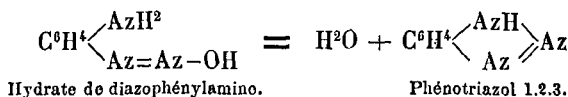


mais on hésite entre les deux, cependant les arguments les plus sérieux semblent faire pencher la balance du côté de la deuxième formule. Cette constitution est du reste liée étroitement à celle des *pseudo-azimides*, qui dès lors rentrent dans cette classe; nous allons dire un mot de leur constitution.

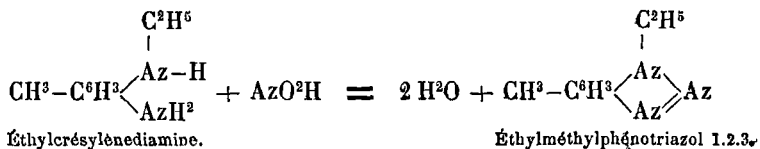
On obtient les azimides en diazotant les diamines ortho. Si nous décomposons la réaction en deux phases, nous pouvons supposer que, dans la première, il y a diazotation d'une fonction amine et formation d'un diazoïque aminé :



puis, dans une seconde phase, la fonction diazoïque réagit sur la fonction amine voisine et donne un dérivé diazoaminé interne :



et s'il n'y avait pas transposition moléculaire les azimides se rattacheraient à la formule II. Cette constitution est appuyée par ce fait (Noelting) que si l'on diazote une orthodiamine monoalcoylée, on obtient un azimide substitué à l'azote identique à celui que l'on obtient en alcoylant l'azimide. Ainsi, l'éthylcrésylènediamine donne l'éthylcrésylazimide :

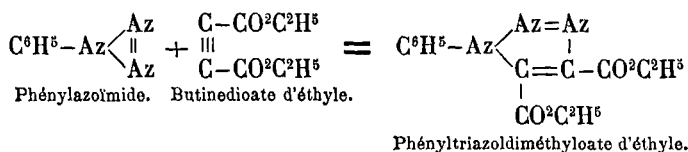


Mais les expériences de Griess sur les acides nitro-uramino-benzoïques qui, en partant de deux acides différents, le font arriver au même acide azimidé, exigent que ce groupe azimidé soit symétrique, et il est vraisemblable dès lors qu'il se produit des transpositions moléculaires dans ces réactions.

Préparations. — Les triazols 1.2.3 sont obtenus en décom-

posant par la chaleur les acides bibasiques correspondants, préparés en oxydant les phénotriazols 1.2.3.

On les obtient encore en faisant réagir sur les azimides vrais les éthers à fonction acétylénique :



Le *triazol 1.2.3* bout à 209°; son dérivé benzoylé fond à 111°.

TRIAZOLS 1.2.3 AYANT UNE PARTIE COMMUNE
AVEC UN AUTRE NOYAU

Syn. : Azimides, pseudo-azimides.

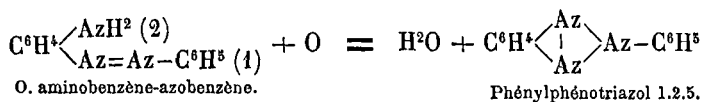
Nous avons vu qu'on les obtenait en faisant réagir l'acide azoteux sur les o.diamines.

Propriétés. — Les phénotriazols 1.2.3 sont des bases faibles, se combinant à l'acide chlorhydrique. L'oxydation détruit les noyaux aromatiques et l'on obtient un triazol à fonction acide bibasique. Les agents d'hydrogénation (étain et acide chlorhydrique) détruisent le noyau et régénèrent la diamine primitive.

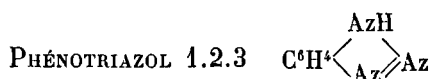
L'atome d'hydrogène du groupe imidogène est remplaçable par les métaux.

Ils se combinent aux iodures et aux bromures alcooliques pour donner des bromures ou des iodures de triazolammonium :

On doit mentionner à côté des phénotriazols 1.2.3 des isomères de ceux-ci qui paraissent répondre à la formule I et que l'on obtient en oxydant les dérivés orthoaminés des azoïques. Ainsi, l'aminobenzène-azo-benzène donne le *phénylphénotriazol 1.2.5* :



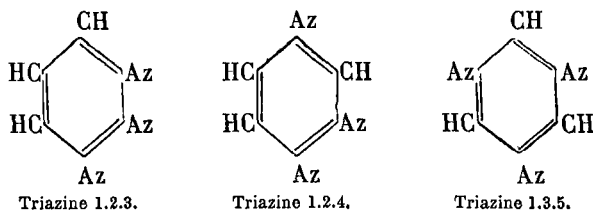
On les a désignés sous le nom de *pseudo-azimides*.



Ce composé isomère de la phénylazimide fond à 98°.

**CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES AYANT
COMME MAILLES TROIS ATOMES D'AZOTE**

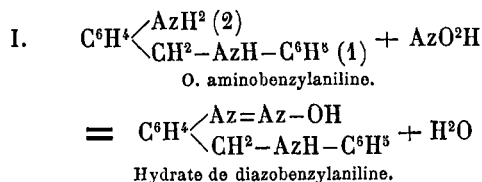
Nous avons vu que les composés fondamentaux de ce groupe pouvaient exister sous trois formes isomériques :



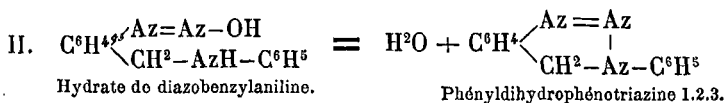
On connaît des représentants de ces trois classes de corps.

TRIAZINES 1.2.3

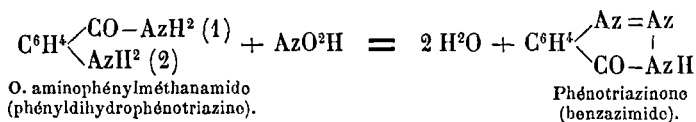
On obtient des composés dihydrogénés qui dérivent de ce noyau lorsque l'on diazote les dérivés orthoaminés des benzylamines secondaires. La réaction est analogue à celle qui se passe avec les orthodiamines phénoliques. Il y a d'abord diazotation :



puis fermeture de la chaîne par élimination d'eau :



On prépare encore des triazines 1.2.3 à fonction cétone en diazotant l'o.aminobenzamide ou ses dérivés :

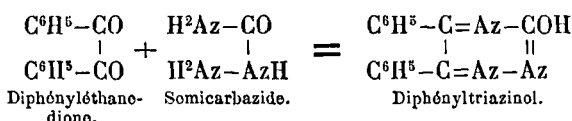


La *phényldihydrophénotriazine* 1.2.3 fond à 128° en se décomposant. La *benzazimide* fond à 212° en se décomposant. Chauffée avec les alcalis en solution aqueuse, elle se dédouble en acide aminobenzoïque et azote.

TRIAZINES 1.2.4

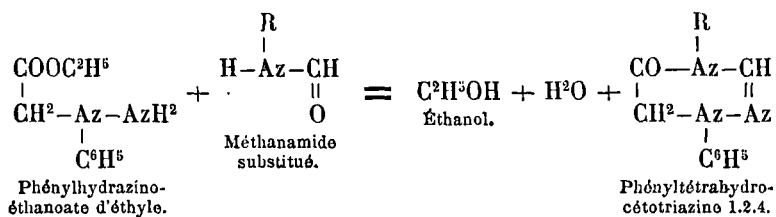
On ne connaît que quelques dérivés de ce noyau, mais les méthodes qui servent à les obtenir sont susceptibles de généralisation.

Ainsi, le benzile réagit sur la semi-carbazine pour donner un dérivé de la triazine 1.2.4 :



Il est vraisemblable que le glyoxal, les aldéhydes cétones 1.2 et les dicétones 1.2 se comporteraient de même avec la semicarbazide.

Le phénylhydrazinoéthanoate d'éthyle réagit sur les méthanimides substitués pour donner des dérivés de la tétrahydrotriazine 1.2.4 :



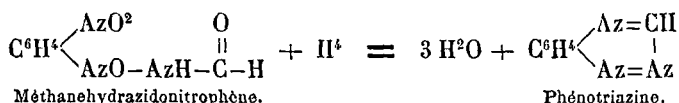
La 5.6- *diphényl-3-oxytriazine* 1.2.4 fond à 218°.

La *diphényl 1.4- cétotétrahydrotriazine* 1.2.4 fond à 205°.

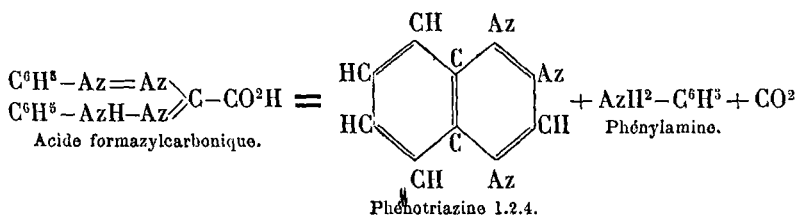
DÉRIVÉS DE LA TRIAZINE 1.2.4. AYANT UNE PARTIE COMMUNE AVEC UN NOYAU

Les composés qui rentrent dans ce groupe sont plus nombreux que ceux du groupe précédent; on les obtient :

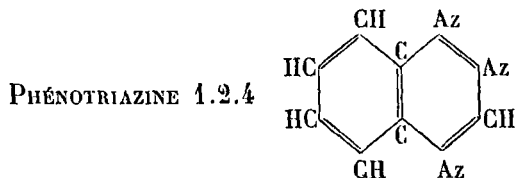
1° Par la réduction des amides de la phénylhydrazine orthonitrée :



2° Au moyen des combinaisons formazylées. — On chauffe les combinaisons formazylées avec des acides concentrés; il y a élimination d'une molécule de base et formation d'une phénotriazine (Bamberger et Wheelwright) :



Propriétés. — Les phénotriazines 1.2.4 sont solides. Elles sont jaunes, et possèdent une odeur basique. Ce sont des bases faibles.

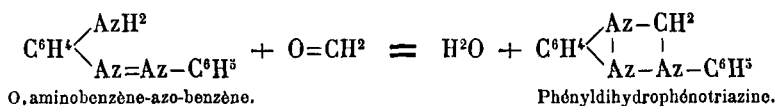


Syn. : Phénotriazine.

Obtenu comme nous venons de le dire, elle fond à 75° et bout à 235°-240° :

DÉRIVÉS DIHYDROGÉNÉS DE LA PHÉNOTRIAZINE 1.2.4

On les obtient en condensant les ortho aminoazoïques avec les aldéhydes :



Les dihydrophénotriazines 1.2.4 sont incolores; ce sont des corps stables et des bases faibles. Elles ne sont pas décomposées quand on les chauffe à 150° avec de l'acide chlorhydrique. Les phénotriazines 1.2.4 donnent des chlorhydrates et des chloroplatinates bien définis. Elles se combinent avec les iodures alcooliques.

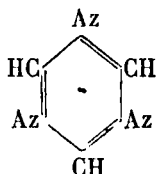
La *méthylcrésylphénodihydrotriazine* fond à 178°.

TRIAZINES 1.3.5

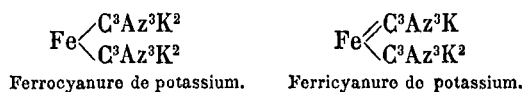
Syn. : Cyanidines.

Le premier terme de la série appartenant à ce groupe est l'acide tricyanhydrique, et l'on y doit faire rentrer l'acide cyanurique, le chlorure de l'acide cyanurique, l'acide sulfocyanurique, la mélamine, l'isomélamine, etc.

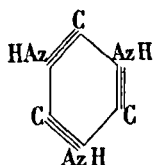
L'acide tricyanhydrique :



n'a pas été isolé, mais quelques chimistes en supposent l'existence dans le ferro- et le ferricyanure de potassium qui sont alors formulés :

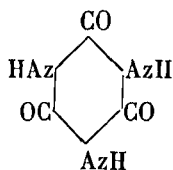


Ce sont les atomes d'hydrogène fixés au carbone qui sont acides. Du reste, ce composé pourrait exister sous la forme tautomère suivante :

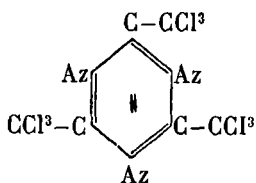


où les atomes d'hydrogène sont fixés à l'azote.

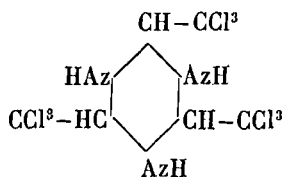
L'acide cyanurique (voy. t. I, p. 924) et ses éthers rentrent dans ce groupe et seraient des dérivés de la tricétotriazine 1.3.5 :



Il faut encore mentionner un trimère du trichloroéthane-nitrile qui fond à 96° et répond à la formule :



Les dérivés analogues au *chloralimide*, obtenu par la condensation du chloralammoniaque avec déshydratation, doivent être rangés dans les dérivés hexahydrogénés appartenant à ce groupe (Béhal et Choay). Le chloralimide répond à la formule de constitution suivante :



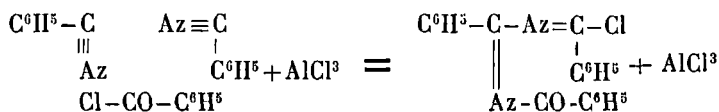
Ce qui en fait un tri-(trichlorométhyl)-hexahydrotriazine 1.3.5. Ce composé peut du reste présenter un isomère stéréochimique, l'un étant un dérivé *cis* et l'autre un dérivé *trans*. Ces deux dérivés sont connus. Le chloralimide (isomère *cis*) fond en se décomposant de 150° à 155°; l'isochloralimide (isomère *trans*) fond à 106°.

La forme *trans* passe à la forme *cis* avec facilité. Le brome leur enlève en solution chloroformique deux atomes d'hydrogène qui s'éliminent à l'état d'acide bromhydrique. Il se forme ainsi deux isomères. Si l'on pousse plus loin l'action il y a décomposition de la molécule.

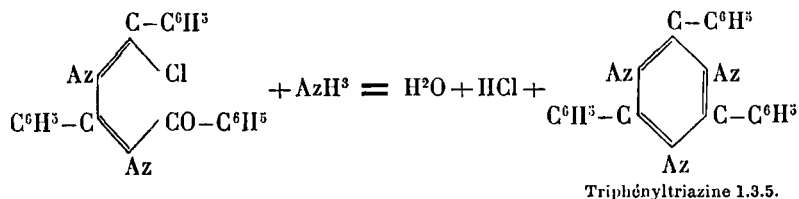
Dans les composés que nous venons d'envisager il n'y a pas de généralisation possible. Voici, au contraire, deux procédés généraux qui permettent d'obtenir des triazines 1.3.5 renfermant un ou plusieurs restes phényles.

1° *Au moyen du benzonitrile, des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium.* — Le benzonitrile réagit sur les chlorures d'acides, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner des triazines. Le benzonitrile et le chlorure de benzoyle donnent la triphényltriazine 1.3.5.

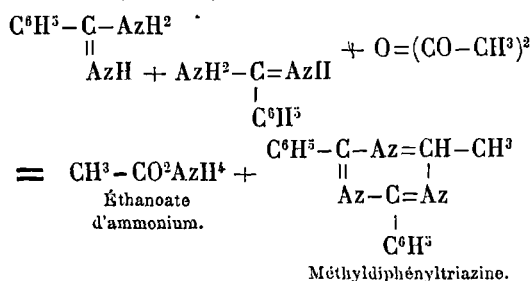
Dans une première phase, le chlorure de benzoyle réagit sur le benzonitrile et donne naissance au chlorure du dérivé benzoylé de l'imido-dibenzamide, qui cristallise avec une molécule de chlorure d'aluminium :



Chauffé, ce composé se transforme en triphényltriazine (cya-phénine), mais les rendements sont bien supérieurs quand on incorpore à la masse du chlorure d'ammonium :



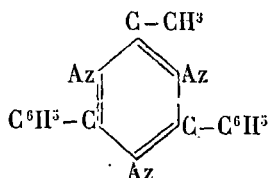
2° Au moyen des amidines aromatiques et des anhydrides d'acides ou du chlorure de carbonyle. — Les amidines aromatiques sont assez stables, tandis que celles de la série grasse ne le sont pas. Les anhydrides d'acides transforment les premières en triazines (Pinner) :



Le chlorure de carbonyle conduit au même résultat.

Propriétés. — Les cyanidines phénylées sont des bases monoacides qui, oxydées avec précaution, conservent leur noyau azoté, mais qui se dédoublent néanmoins avec facilité en acide et ammoniacque.

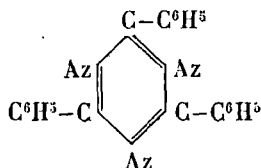
DIPHÉNYLMÉTHYLTRIAZINE 1.3.5



Syn. : Diphenylméthylcyanidine 1.3.5.

On l'obtient au moyen de l'anhydride acétique et de la benzamidine; elle fond à 110°. L'oxydation par le permanganate de potassium transforme le groupement méthyle en groupement acide. Cet acide perd facilement de l'acide carbonique et donne la *diphényltriazine* (diphénylcyanidine) $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{C}^3\text{HAz}^3$ fusible à 75°.

TRIPHÉNYLTRIAZINE 1.3.5



Syn. : Triphénylcyanidine, cyaphénine.

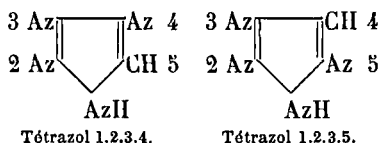
Ce corps a été obtenu tout d'abord par Cloëz dans l'action du chlorure de benzoyle sur le cyanate de potassium. Il se

forme dans la polymérisation du benzonitrile, sous l'influence de l'acide sulfurique et par l'action du sodium sur un mélange de cyanogène et de bromobenzène. L'hydrogène naissant le transforme en ammoniaque et en lophine.

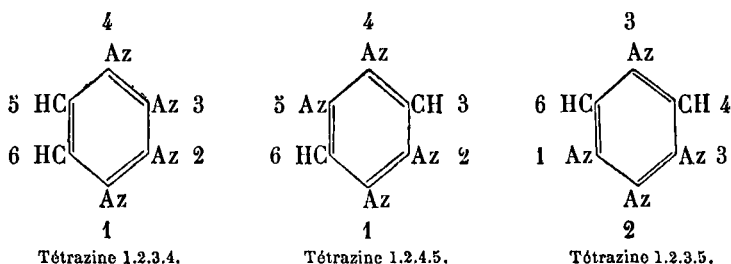
CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES QUATRE ATOMES D'AZOTE

A mesure que croît le nombre d'atomes d'azote dans une chaîne fermée, le nombre d'isomères prévus par la théorie diminue; mais l'établissement de la constitution de cette chaîne devient, au point de vue de la saturation des atomes d'azote, de plus en plus aléatoire, étant donné la facilité extrême avec laquelle l'azote modifie ses points d'attache avec les atomes voisins.

La théorie prévoit deux chaînes pentatomiques renfermant quatre atomes d'azote, ce sont :



mais les atomes d'azote peuvent échanger des capacités de saturation à travers l'anneau et le nombre des isomères se trouverait ainsi augmenté. On ne connaît aujourd'hui que des dérivés répondant au tétrazol 1.2.3.5. Les chaînes fermées hexatomiques renfermant quatre atomes d'azote peuvent, si l'on écarte les liaisons transversales, donner naissance à trois isomères qui sont :



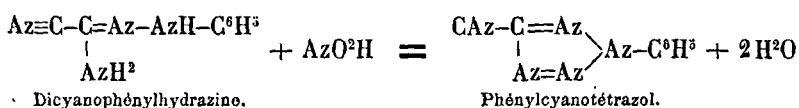
Nous allons étudier successivement ces noyaux.

CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES
AYANT COMME MAILLES
QUATRE ATOMES D'AZOTE

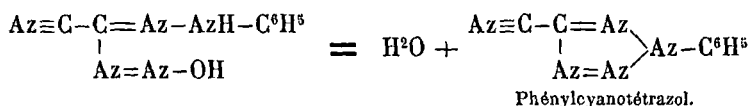
TÉTRAZOLS

TÉTRAZOLS 1.2.3.5

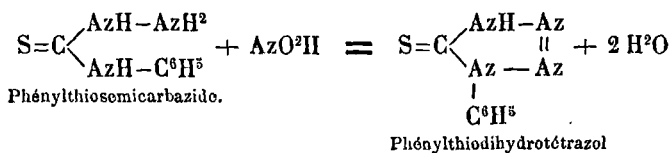
Préparations. — 1° *Au moyen des hydrazidines.* — Les hydrazones ayant au carbone hydrazonique un groupement AzH² donnent, sous l'influence de l'acide azoteux, naissance à des tétrazols :



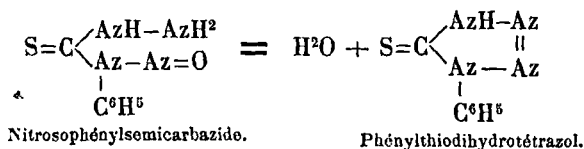
Il y a diazotation de la fonction amine et le groupement diazoïque réagit le groupement AzH du résidu phénylhydrazinique :



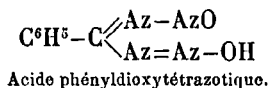
C'est une réaction du même ordre qui donne naissance à un dihydrothiotétrazol, lorsque l'on traite la phénylthiosemicarbazide par l'acide azoteux :



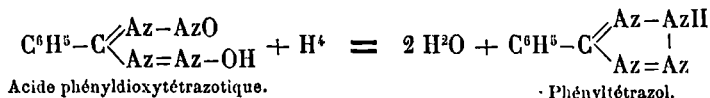
On peut supposer qu'il se fait un dérivé nitrosé du dérivé phénylamidé et que le groupement nitrosé réagit ensuite sur le groupement AzH² pour fermer la chaîne :



2° *Au moyen des amidines et de l'acide azoteux.* — Les amidines aromatiques donnent avec l'acide azoteux des corps désignés sous le nom d'*acides dioxytétrazotiques*. On attribue à ces corps la constitution suivante :



Ces composés donnent naissance, sous l'influence des agents de réduction, à des tétrazols :



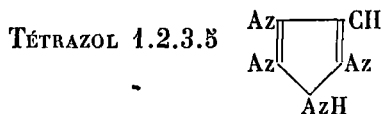
Propriétés. — Les tétrazols présentent une stabilité comparable à celle des autres azols comme le pyrrol, le pyrrazol.

L'acide nitrique fournit avec eux des dérivés nitrés transformables en dérivés aminés par réduction.

Le caractère basique de ces composés a disparu et ces corps se comportent comme des acides forts, ce qui est dû à l'accumulation de l'azote dans la molécule.

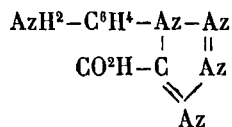
Ils donnent des dérivés métalliques, l'atome d'hydrogène fixé à l'azote était remplaçable par des métaux. Les sels cupriques et argentiques détonent quand on les chauffe.

L'acide chlorhydrique à l'ébullition détruit la chaîne tétrazolique en donnant de l'ammoniaque ou ses produits de substitution, de l'acide carbonique et un acide organique.



Syn. : Pyrrotriazol 1.2.3.5.

On l'obtient en oxydant en liqueur alcaline l'acide aminophényltétrazolcarbonique :



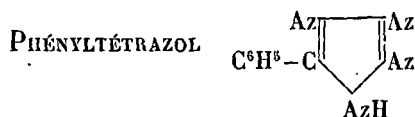
au moyen du permanganate de potassium.

L'acide tétrazolcarbonique n'est pas stable, perd de l'acide carbonique et fournit le tétrazol (Bladin).

On l'obtient encore en chauffant le diazotétrazol avec de l'alcool, ou en oxydant la diphényltétrazoliumbétaine.

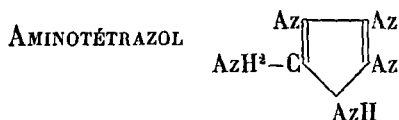
Propriétés. — Le tétrazol fond à 155°, mais se sublime en grande partie avant de fondre. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, moins soluble dans l'éther, le benzène et le toluène.

Il rougit le tournesol.



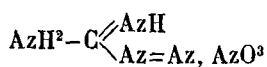
Syn. : Acide benzényltétrazotique.

Obtenu comme nous l'avons dit, ce corps fond à 219°.



Syn. : Acide aminotétrazotique.

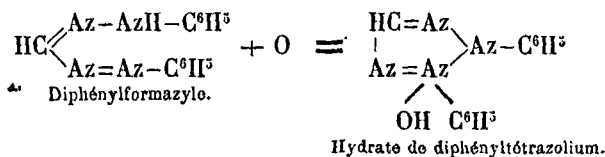
On l'obtient en traitant par l'acide azoteux le nitrate de diazoguandine :



Un excès d'acide azoteux le transforme en *diazotétrazol* qui, en solution aqueuse concentrée, fait explosion à froid.

Le diazotétrazol fournit par réduction la *tétrazylhydrazine* (hydrazinotétrazol) $\text{AzH}^2 - \text{AzH} - \text{CAz}^1\text{H}$ qui fond à 199° en se décomposant.

Tétrazolium. — On désigne sous le nom de *tétrazolium* des corps que l'on obtient dans l'oxydation des dérivés formazylés :



L'oxydation se fait, au mieux, au moyen de l'oxyde jaune de mercure en présence de l'alcool ou du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique. On obtient dans le premier cas la base libre, dans le second le chlorhydrate.

Propriétés. — Ce sont des bases fortes très solubles dans l'eau, très peu dans l'éther. Leurs solutions aqueuses absorbent l'acide carbonique de l'air et agissent sur les sels métalliques comme des alcalis fixes.

Les bases libres ne sont pas isolables, mais leurs sels cristallisent très bien, sont solubles dans l'eau et neutres. Ils donnent avec le chlorure de platine des sels doubles.

L'hydrogénation par le sodium ou le sulfure d'ammonium les ramène facilement à l'état de combinaisons formazylées.

Ces corps sont toxiques et amènent la paralysie du cœur.

Le *chlorure de diphényltétrazolium* $(C^6H^5)^2 CHAz^+Cl^-$ fond à 268° en se décomposant.

CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES AYANT COMME MAILLES QUATRE ATOMES D'AZOTE

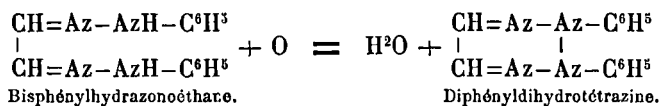
TÉTRAZINES

On ne connaît jusqu'ici que les dérivés qui correspondent à la tétrazine 1.2.3.4 et à la tétrazine 1.2.4.5.

TÉTRAZINES 1.2.3.4

On les obtient dans l'oxydation des osazones.

Les dihydrazones des dialdéhydes 1.2, des cétones-aldéhydes 1.2 ou des dicétones 1.2 soumises à l'oxydation ferment leur chaîne et donnent des tétrazines :



Ces tétrazines chauffées simplement ou encore mises en présence d'acide chlorhydrique donnent naissance à des triazols (voy. ce mot).

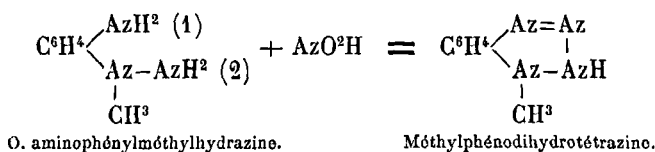
DIPHÉNYLTÉTRAZINE (C⁶H⁵)₂C²H²Az⁴

On devrait la désigner sous le nom de diphényldihydro-tétrazine.

Ce corps fond à 145°.

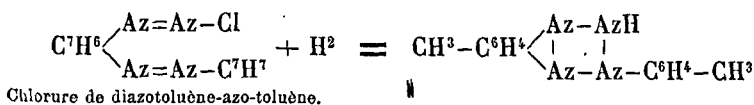
DÉRIVÉS DE LA TÉTRAZINE 1.2.3.4 AYANT UNE PARTIE COMMUNE AVEC UN NOYAU CARBONÉ

On obtient la *phénométhylldihydro-tétrazine* en traitant par l'acide azoteux l'orthoaminophénylméthylhydrazine :



Ce corps fond à 62°.

On peut en rapprocher la *méthylphénocrésyldihydro-iso-tétrazine* que l'on obtient en hydrogérant le chlorure de diazo-toluène-azo-toluène :

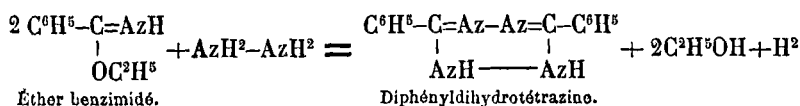


TÉTRAZINES 1.2.4.5

Ces tétrazines, que l'on désigne parfois sous le nom de tétrazines symétriques, sont remarquables par leur couleur rouge intense. Elles sont stables vis-à-vis des acides, mais les alcalis les décomposent.

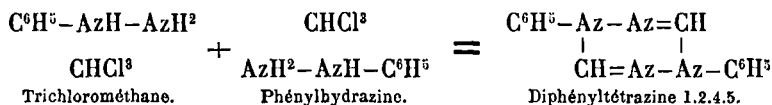
La *diphényltétrazine 1.2.3.4*, que l'on obtient facilement par l'oxydation du dérivé dihydrogéné correspondant, fond à 192°.

La *dihydrophényltétrazine* s'obtient en faisant réagir l'hydrazine sur l'éther benzimidé :

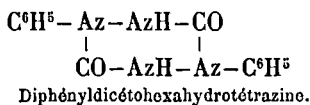


Elle s'oxyde au contact de l'air pour donner la diphényltétrazine qui, hydrogénée par la poudre de zinc et l'acide acétique, régénère le composé primitif.

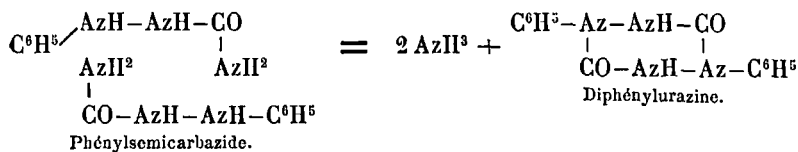
On obtient des composés isomériques de ce dernier en faisant réagir le chloroforme sur les hydrazines en présence de la potasse :



Enfin, on peut encore ranger dans ce groupe la *diphénylurazine* :



On l'obtient en chauffant la phénylsemicarbazide ou l'éther phénylcarbazinique :



Elle fond à 264°.

On obtient un isomère de ce corps, dont la composition n'est pas connue avec certitude, en faisant réagir le chlorure de carbonyle sur la phénylhydrazine sodée. Il fond à 148°-150°.

CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES DE L'AZOTE ET D'AUTRES ÉLÉMENTS

Nous avons vu qu'une chaîne fermée pouvait avoir comme maille de la chaîne un atome d'oxygène, de soufre, d'azote, etc., en un mot tout élément polyvalent. Mais, ce n'est pas tout, car cette chaîne peut contenir, à côté du carbone nécessaire, plusieurs de ces éléments à la fois. Ainsi l'oxygène, le soufre, le sélénium peuvent constituer la maille d'une chaîne déjà azotée. Ils peuvent y entrer une ou plusieurs fois. De là, la possibilité d'un nombre considérable de chaînes fermées. Ce qui limite ce nombre, cependant, c'est la quantité de mailles de la chaîne, qui n'atteint sept que dans des cas tout à fait exceptionnels.

Nous allons étudier d'abord les chaînes fermées renfermant un atome d'azote et un atome d'oxygène, puis celles qui renfermeront deux ou trois atomes du premier élément pour un du second ; nous étudierons ensuite par ordre de complication les chaînes azotées et polyoxygénées.

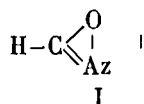
Ce même ordre sera appliqué aux composés sulfurés et séléniés. L'étude d'un certain nombre de ces noyaux a été poursuivie à fond, elle a été, au contraire, très superficielle dans quelques cas. Nous n'insisterons pas sur le nombre d'isomères possibles que l'on pourra déduire des notions que nous avons exposées, et nous nous contenterons de résumer brièvement l'étude des noyaux les plus connus.

CHAINES FERMÉES AZOTEÉS ET OXYGÉNÉES

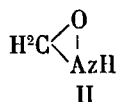
CHAINES FERMÉES RENFERMANT
UN ATOME D'AZOTE ET UN ATOME D'OXYGÈNE

CHAINES TRIATOMIQUES
AYANT COMME MAILLES UN ATOME D'AZOTE
ET UN ATOME D'OXYGÈNE

Le corps le plus simple qui rentrerait dans cette classe serait :



dont le dérivé hydrogéné serait :



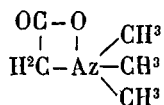
On ne connaît ni l'un ni l'autre de ces corps, mais au type II se rattachent peut-être la benzaldoxime β et aussi probablement certaines oximes du benzile (voy. Oximes).

CHAINES TÉTRATOMIQUES AYANT COMME
MAILLES UN ATOME D'OXYGÈNE
ET UN ATOME D'AZOTE

Il y a, dans ce cas particulier, deux arrangements possibles des atomes; ils répondent aux schémas suivants :



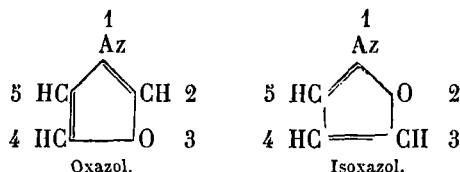
On peut faire rentrer dans le premier de ces schémas les bétaines, dont la plus simple répond à la formule suivante :



Quant au second, on ne connaît pas de dérivés qui y correspondent.

CHAINES PENTATOMIQUES AYANT COMME MAILLES UN ATOME D'AZOTE ET UN ATOME D'OXYGÈNE

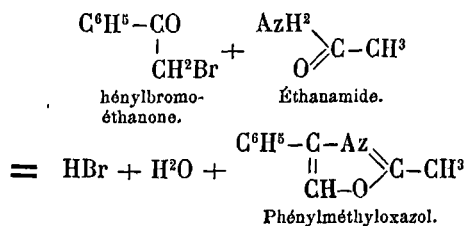
On connaît deux noyaux auxquels se rattachent un certain nombre de dérivés, on les représente par les schémas suivants :



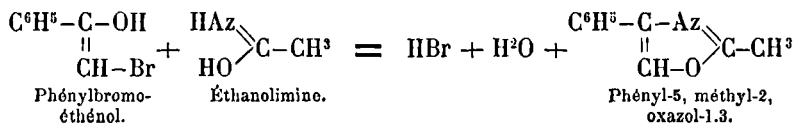
On leur a donné le nom d'*oxazol* et d'*isoxazol*. L'oxazol proprement dit est l'oxazol 1.3, et l'isoxazol est l'oxazol 1.2.

OXAZOLS 1.3

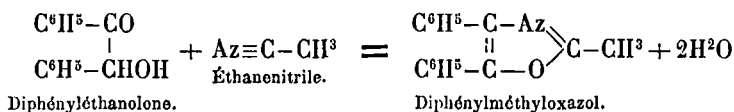
Préparations. — 1° *Au moyen des bromocétones α et des amides.* — Les bromocétones réagissent à chaud sur les amides en éliminant de l'eau et de l'acide bromhydrique et en donnant naissance à des oxazols :



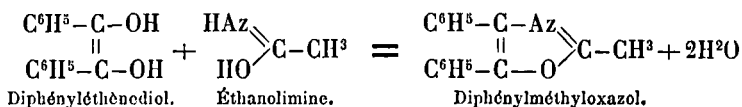
La réaction est plus facile à comprendre si l'on suppose que la cétone et l'amide réagissent tous deux sous leur forme tautomère :



2° *Au moyen de la benzoïne, des nitriles et de l'acide sulfurique.* — La benzoïne réagit sur l'éthanenitrile en présence de l'acide sulfurique concentré pour donner naissance au *diphénylméthylloxazol* :



Voici probablement le mécanisme de cette réaction. En liqueur sulfurique le nitrile passe à l'état d'amide qui prend sa forme tautomérique et réagit sur la cétone alcool qui a pris la forme tautomère dialcool :

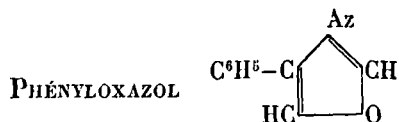


Ce procédé est susceptible de vérification et vraisemblablement d'extension.

Propriétés. — Les oxazols 1.3 sont des bases faibles. Ils se décomposent, lorsqu'on les chauffe avec l'acide chlorhydrique, en amine et acide.

Chauffés avec l'ammoniaque en solution alcoolique, ils fournissent des glyoxalines, l'atome d'oxygène étant remplacé par un groupe AzH.

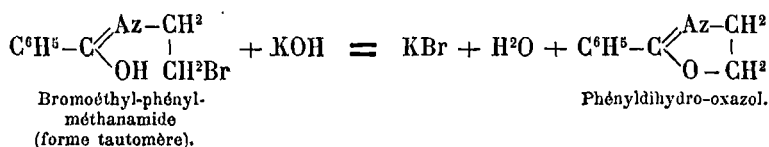
Le premier terme de la série n'est pas connu.



Ce corps fond à 46° et bout à 222°.

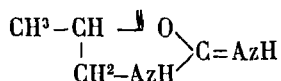
DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS DE L'OXAZOL 1.3

On obtient les *dihydro-oxazols*, que l'on désigne encore sous le nom d'*oxazolines*, en traitant par les alcalis les dérivés β -halogénés des alcalamides. La réaction s'explique mieux quand on considère l'amide sous sa forme tautomère :



La *méthyl-2-oxazoline* est huileuse. Son picrate fond à 159°.

On peut encore ranger dans les oxazolines les dérivés de la pseudo-urée, par exemple la propylène-pseudo-urée :



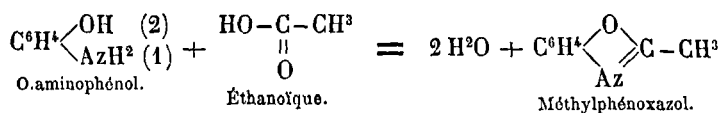
que l'on obtient en chauffant l'allylurée avec de l'acide bromhydrique. Il y a simplement fermeture de la chaîne et transposition moléculaire d'un atome d'hydrogène.

**DÉRIVÉS DE L'OXAZOL 1.3 AYANT UNE PARTIE
DE LA CHAÎNE FERMÉE COMMUNE AVEC
UN AUTRE NOYAU**

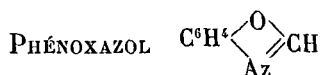
PHÉNOXAZOLS

Syn. : Benzoxazols.

Préparations. — On les obtient en chauffant les orthoaminophénols avec les acides. Il s'élimine deux molécules d'eau et l'on obtient les phénoxazols :



Propriétés. — Les phénoxazols sont des bases faibles. Chauffés avec les acides, il régénèrent leurs composants. Ils communiquent à la molécule qui les contient la propriété de teindre le coton sans mordant; ainsi, les amines correspondantes diazotées et copulées avec le naphтол β fournissent des matières colorantes rouges possédant cette propriété.



Syn. : Benzoxazol, méthénylaminophénol.

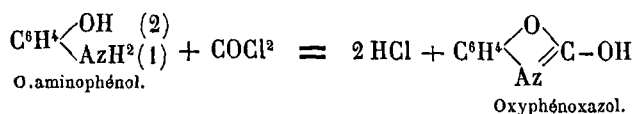
Ce corps fond à 31° et bout à 183°.

Le 2-méthylbenzoxazol bout à 201°.

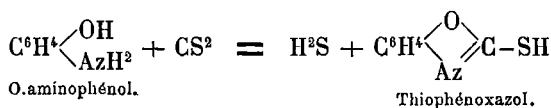
DÉRIVÉS OXYGÉNÉS, SULFURÉS ET AZOTÉS DES PHÉNOXAZOLS

Le chlorure de carbonyle, le chlorométhanoate d'éthyle, le sulfure de carbone, réagissent sur les o.amino-phénols pour donner des dérivés du phénoxazol.

Le chlorure de carbonyle donne ainsi des dérivés oxygénés :

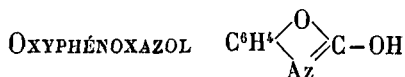
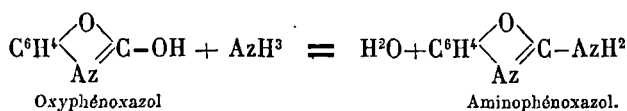


Le sulfure de carbone donne des dérivés sulfurés :



Ces composés sont susceptibles d'exister sous la forme tautomérique : cétone ou thione.

Ils réagissent, lorsqu'on les chauffe avec l'ammoniaque ou les amines, pour donner des dérivés aminés :



Syn. : Oxybenzoxazol, carbonylamidophénol.

Ce corps est soluble dans les alcalis et se combine d'autre part avec les iodures alcooliques en donnant un dérivé alcoylé à l'azote. Le dérivé alcoylé à l'oxygène s'obtient en faisant réagir l'iminocarbonate d'éthyle $\text{AzH} = \text{C} (\text{OC}^2\text{H}_5)^2$ sur l'o.aminophénol. Les éthers correspondant aux deux formes tautomères sont donc stables, mais les formes tautomères elles-mêmes ne le sont point à l'état de liberté.

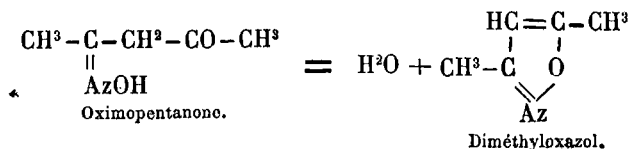
L'*oxyphénoxazol* fond à 137°.

OXAZOLS 1.2

Syn. : Isoxazols.

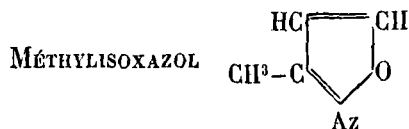
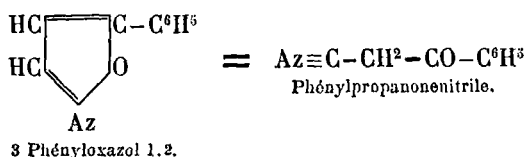
Préparations. — 1° *Au moyen des monoximes des β-dicétones.* — Les monoximes des β-dicétones perdent une molécule d'eau quand on les chauffe et fournissent des oxazols 1.2.

Ainsi, l'oximopentanone 2.4 donne le diméthylloxazol 1.2 :



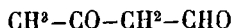
Cette réaction s'explique facilement en admettant que la cétone a pris la forme tautomère alcool éthylnique.

Propriétés. — Les isoxazols sont des bases faibles. Ceux dont le groupement carboné voisin de l'azote porte une chaîne latérale sont très stables; les autres ne le sont pas et se transforment, par transposition moléculaire, sous l'influence de l'éthylate de sodium, en nitriles à fonction cétonique :



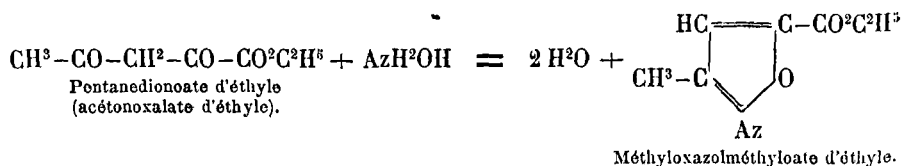
Syn. : 5-méthylloxazol 1.2.

On l'obtient, à côté de l'isomère 3 qui n'est pas stable, en faisant réagir l'hydroxylamine sur le butanonal :



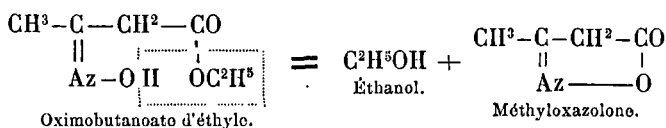
L'isomère 5, stable, bout à 118°; l'instable (méthyl en 3) bout à 122°.

On obtient les oxazols 1.2 à fonction acide en faisant réagir l'hydroxylamine sur les dicétones β à fonction acide, ou mieux, à fonction éther :



On prépare les corps désignés sous le nom d'*isoxazolones* en faisant réagir l'hydroxylamine sur les éthers β -cétoniques. Dans la première phase, il se forme une oxime avec la fonction cétonique; dans la seconde, l'oxyhydre de l'oxime réagit sur

la fonction éther, élimine une molécule d'alcool et donne l'isoxazolone :



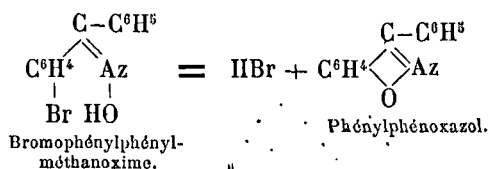
La méthyl-5-oxazolone 1.2. (γ -méthylisoxazolone) fond à 170°.

**DÉRIVÉS DE L'OXAZOL 1.2
AYANT UNE PARTIE DU NOYAU COMMUNE AVEC
UNE AUTRE CHAÎNE FERMÉE**

PHÉNOXAZOLS 1.2

Syn. : Indoxazènes, benzo-isoxazols.

Préparations. — On obtient les phénoxazols 1.2 en faisant réagir l'hydroxylamine sur les cétones nitrées ou halogénées en position ortho :

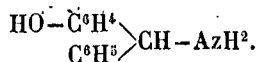


Propriétés. — Les dérivés de ce groupe qui ne sont pas substitués au carbone voisin de l'azote ne sont pas stables; ainsi, l'oxime de l'orthobromophène-méthylal (bromobenzaldéhyde) donne le nitrile salicylique, réaction identique à celle que fournissent les oxazols 1.2.



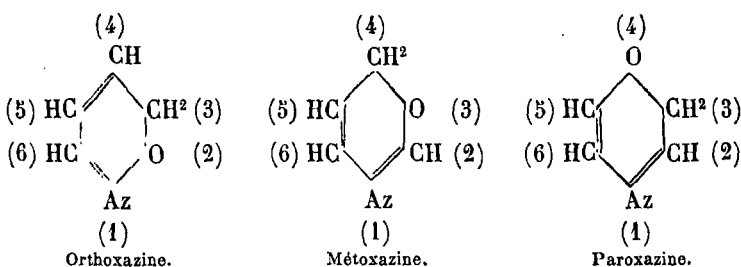
Syn. : Phénylphénoxazol.

Ce composé est très stable, il fond à 84° et bout à 331°-336°. Réduit par le sodium et l'alcool, il donne la phényloxybenzylamine :



**CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES AYANT
COMME MAILLES UN ATOME D'AZOTE
ET UN ATOME D'OXYGÈNE**

Les chaînes fermées hexatomiques possédant comme mailles un atome d'azote et un atome d'oxygène peuvent être représentées au point de vue théorique par les trois schémas suivants :

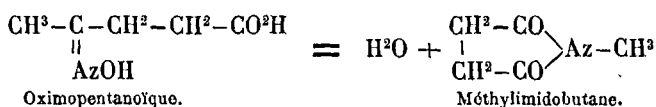


On connaît des dérivés se rattachant à chacun de ces schémas.

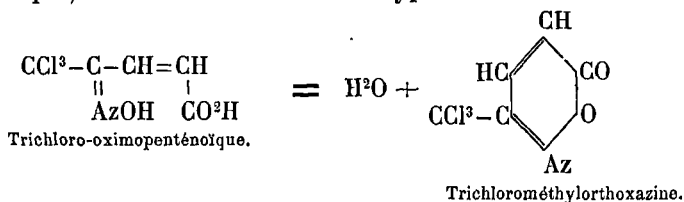
On a désigné le premier sous le nom d'*orthoxazine*, le second sous celui de *métoxazine*, et le troisième sous celui de *paroxazine*.

ORTHOXAZINES

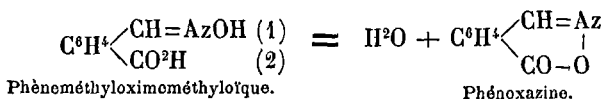
On peut ranger dans ce groupe les anhydrides des oximes à fonction acide en position 4, mais ceux-ci ne se produisent que dans des cas exceptionnels et il se forme, lorsqu'on veut déshydrater la molécule, une transformation moléculaire profonde qui conduit à l'obtention de dérivés succiniques; ainsi, l'oximopentanoïque donne sous l'influence de l'acide sulfurique le *méthylimidobutane* (méthylsuccinimide) :



Cependant, l'acide trichloracétylacrylique (trichloropenténonoïque) fournit un dérivé de ce type :



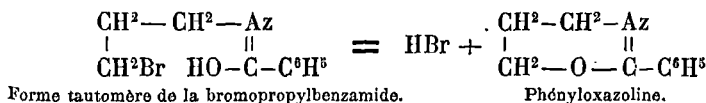
De même l'oxime du monoaldéhyde correspondant à l'acide orthophtalique donne un dérivé de l'orthoxazine :



Cette oxazine fond à 145°. Elle se transforme sous l'influence de la chaleur en acide cyanobenzoïque, qui se transforme ensuite, lui-même, en phtalimide.

MÉTOXAZINES

On obtient des dérivés rentrant dans ce type, et que l'on a désignés sous le nom de *pentoxazolines*, lorsqu'on enlève de l'acide bromhydrique aux alcalamides bromés en position 4. Ainsi, le 4-bromopropylbenzamide donne la phényloxazoline 1.3; l'amide réagit vraisemblablement sous sa forme tautomère :



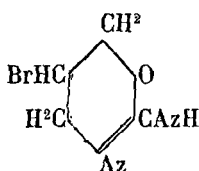
Il suffit d'agiter le corps avec de l'eau pour que la réaction se fasse et qu'on obtienne le bromhydrate correspondant dont on peut mettre la base en liberté par un alcali. On la purifie par entraînement avec la vapeur d'eau.

L'acide bromhydrique, en solution concentrée, régénère le corps primitif; l'acide chlorhydrique fournit le dérivé chloré correspondant, le chloropropylbenzamide.

La phényloxazoline se présente sous forme huileuse. Elle est peu soluble dans l'eau froide et davantage dans l'eau chaude.

Elle ne distille pas sans décomposition sous la pression ordinaire.

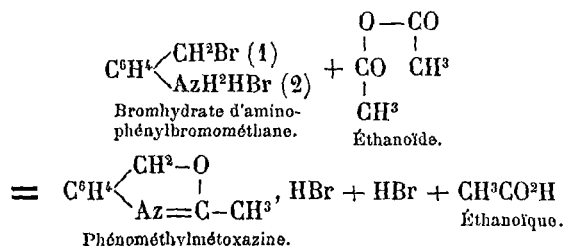
On peut ranger encore dans ce groupe un certain nombre de dérivés se rattachant à la série de l'urée : tel est le corps désigné sous le nom de bromopropylènepseudo-urée :



Aminobromodihydrémétoxazine.

DÉRIVÉS DE LA MÉTOXAZINE AYANT UNE PARTIE DE LA CHAÎNE COMMUNE AVEC UN NOYAU CARBONÉ

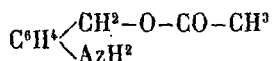
On obtient les corps de ce groupe en faisant réagir à chaud les anhydrides d'acides sur le bromhydrate de l'orthoaminobromure de benzyle (Gabriel et Posner) :



La potasse met la base en liberté.

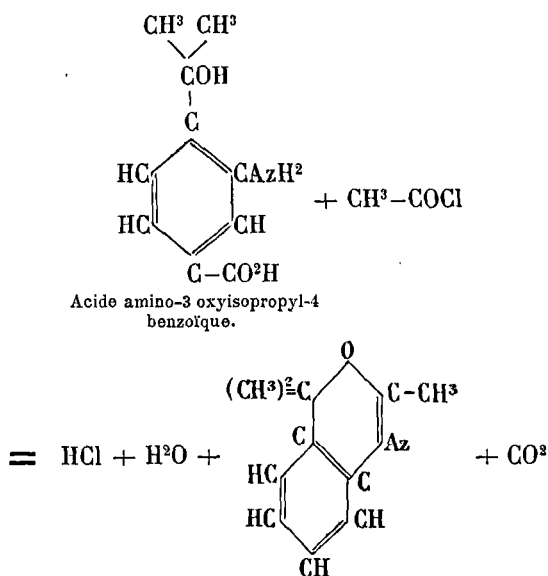
La *phénométhylmétoxazine* est huileuse, jaunâtre; elle bout vers 230° en se décomposant. Elle est entraînée par la vapeur d'eau. Son picrate fond à 146°-149°.

Elle est peu stable, car le bromhydrate, en solution aqueuse, s'hydrate et fournit l'éther acétique de l'alcool aminobenzyle :



On obtient encore les dérivés désignés sous le nom d'*acides coumazoniques* par un procédé analogue au précédent. Il con-

siste à faire réagir les chlorures d'acides sur l'*acide amino-3-oxyl-isopropyl-4-benzoïque* :



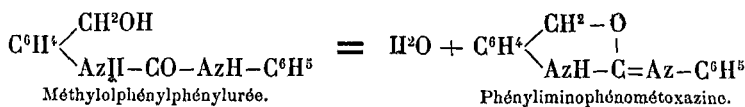
L'oxygène bivalent du chlorure d'acide enlève les deux atomes d'hydrogène du groupe amidogène et le chlore s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique avec l'hydrogène de l'oxyhydrile.

La seule différence qui existe avec la réaction précédente est que dans le dernier cas, il s'élimine de l'acide carbonique.

L'*acide 2-méthylcoumazonique* n'est autre chose que la *triméthylphénométoxazine*; il fond à 218°.

L'*acide phénylcoumazonique* ou *phényldiméthylphénométoxazine* fond à 220°.

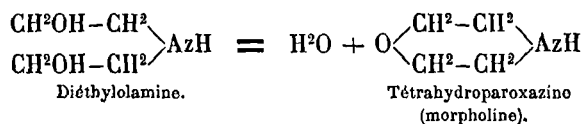
On peut encore ranger dans les dérivés dihydrogénés des phénométoxazines, les pseudo-urées en chaîne fermée, obtenues en déshydratant la méthylolphénylphénylurée (oxytoluylphénylurée) :



PAROXAZINES

On ne connaît pas le premier terme de la série, mais bien le dérivé tétrahydrogéné correspondant et que l'on a désigné sous le nom de *morpholine*.

Préparations. — Le premier terme de cette série, la morpholine, s'obtient en chauffant la dioxyéthylamine avec de l'acide chlorhydrique à 260°. Il se forme ainsi la monochlorhydrine de la base. En distillant ensuite sur de la lessive de potasse qui enlève une molécule d'acide chlorhydrique, on obtient le corps cherché :



Ce nom de morpholine leur a été donné par M. Knorr qui suppose l'existence de ce noyau dans la morphine.

On obtient les dérivés substitués à l'azote en partant des bases tertiaires correspondant à la dioxyéthylamine.

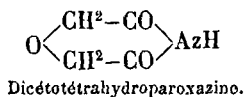


Syn. : Diéthylène-imidoxyde, morpholine.

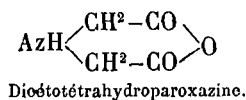
Ce composé, découvert par Wurtz dans l'action de l'ammoniaque sur le chloréthanol ou l'oxyde d'éthylène, donne un chloroplatinate cristallisant en tables rhombiques.

La *méthyltétrahydroparoxazine* (méthylmorpholine) est une base liquide distillant à 117° et possédant des propriétés physiques et chimiques analogues à celles de la méthylpipéridine. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, donne un chloroplatinate et des iodométhylates.

On peut aussi ranger dans ce même groupe l'imide de l'acide diglycolique :

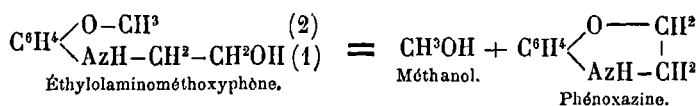


et son isomère, l'imine de l'anhydride correspondant :



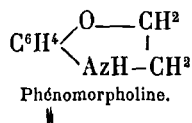
DÉRIVÉS DE LA PAROXAZINE AYANT UNE PARTIE
DE LA CHAÎNE COMMUNE AVEC UN NOYAU CARBONÉ

On obtient un dérivé de ce groupe renfermant un noyau benzénique, en chauffant l'éthylolorthoanisidine en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré :



L'acide chlorhydrique déméthyle la fonction éther oxyde phénolique et provoque ensuite la condensation de la fonction phénol avec la fonction alcool.

La *phénoxazine* :



bout à 268°.

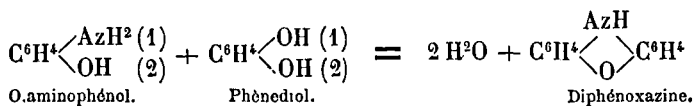
Son dérivé méthylé à l'azote, la *méthylphénomorpholine* bout à 261°.

DÉRIVÉS DE LA PAROXAZINE AYANT DEUX PARTIES
DE LA CHAÎNE COMMUNES AVEC DEUX NOYAUX CARBONÉS

Les corps rentrant dans ce groupe sont importants, car ils fournissent des matières colorantes telles que la *gallocyanine*, le *bleu de Meldola* et la *muscarine*, qui dérivent du noyau fondamental par perte de H² et qui possèdent une fonction quinonique ou une fonction imine quinonique.

On obtient le premier terme de la série, la *diphénoxazine*, en

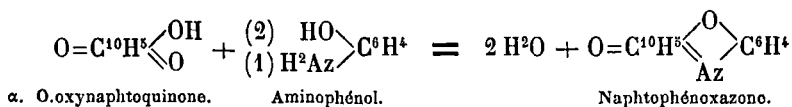
faisant réagir l'o. aminophénol sur le phènediol 1.2 (Bernthsen) :



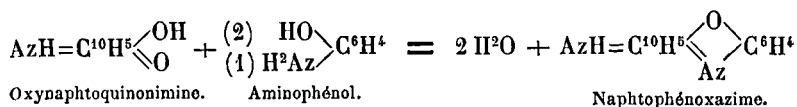
C'est le noyau diphénoxazinique ou un noyau analogue : naphthophénoxazine, dinaphthoxazine qui sont les chromogènes, et ce sont les fonctions quinone ou imine quinonique qui créent les matières colorantes et sont les chromophores.

Les corps à fonction quinonique ont reçu le nom d'*oxazones* et ceux à fonction imine celui d'*oxazimes* ou d'*oxindamines*.

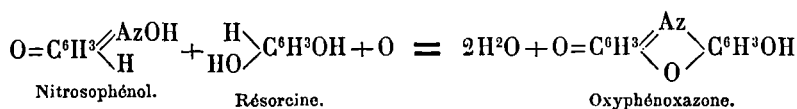
Les oxazones s'obtiennent en condensant les quinones à fonction phénolique avec les o.aminophénols :



Si l'on remplace la quinone par une mono-imine quinonique à fonction phénolique, on obtient une oxazime :

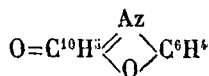


On obtient ces mêmes corps par la condensation et l'oxydation des dichloroaminoquinones, du nitrosophénol (monoxime de la quinone), de la paranitrosodiméthylaniline avec les phénols polyvalents et les phénols à fonction amine tertiaire :



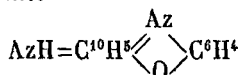
C'est ainsi que fut obtenu en 1879 le premier terme de la série en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur le β naphthol (Meldola).

La *naphthénoxazone* :

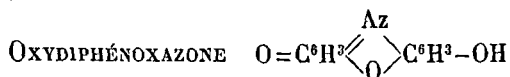


fond à 192° ;

La *naphthénoxazime* :



fond à 243°.



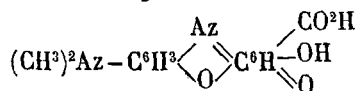
Syn. : Résorufine.

On obtient ce corps en faisant réagir l'acide azotique nitreux sur une solution de résorcine dans l'éther ou encore en faisant réagir la nitrosorésorcine sur la résorcine.

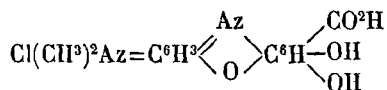
Ses solutions dans les alcalis sont rose rouge et ont une fluorescence rouge cinabre.

L'*orcirufine* est obtenue comme la résorufine mais en partant de l'orcine.

La *gallocyanine* n'est autre chose que l'acide diméthylamino-oxyphénoxazonecarbonique :



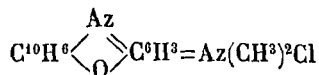
On peut aussi la considérer comme une imine quinonique (Nietzki), elle répondrait alors à la formule :



On l'obtient en faisant réagir la paranitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique.

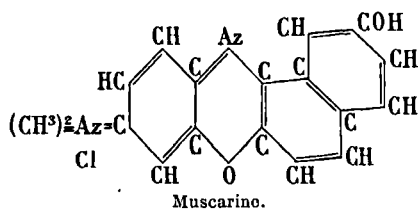
La gallocyanine donne par digestion avec l'oxyde de chrome une laque violette stable utilisée dans l'impression des indiennes.

Le chlorure de la *diméthylnaphthénoxazine* :



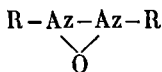
que l'on obtient en condensant le β -naphтол avec la nitrosodiméthylaniline n'est autre chose que le *bleu de naphтол* ou le *bleu de Meldola* utilisé pour teindre en bleu violet le coton mordancé au tannin. Le dérivé aminé correspondant dans le groupement naphталique est le *bleu de Nil* et le dérivé phénylaminé correspondant est la *cyanamine*.

La *muscarine* n'est autre chose qu'un bleu de Meldola hydroxylé, obtenu en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur le naphтènediol 1.7. Elle répond à la formule :



CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES DEUX ATOMES D'AZOTE ET UN ATOME D'OXYGÈNE

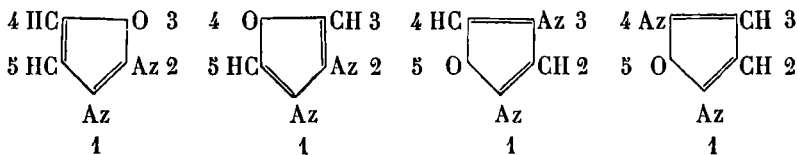
Les composés les plus simples de ce type sont les dérivés azoxyques :



(Voy. ce mot.)

On ne connaît pas de chaînes fermées tétratomi-ques rentrant dans ce groupe; en revanche, on connaît quatre classes de corps qui se rattachent aux chaînes pentatomiques.

Ce sont les oxydiazols 1.2.3, les oxydiazols 1.2.4, les oxydiazols 1.3.5 et les oxydiazols 1.4.5 :



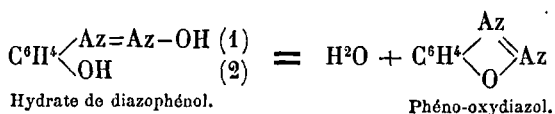
On ne connaît le premier terme d'aucun de ces types, mais on en a préparé des dérivés immédiats. Nous allons les étudier dans l'ordre que nous avons indiqué.

OXYDIAZOLS 1.2.3

Syn. : Oxydiazols, oxydes diazoïques, ou diazo-oxydes, furodiazols α,β .

On ne connaît, comme rentrant dans ce groupe, que les corps qui possèdent un noyau carboné ayant une partie commune avec le noyau oxydiazolique.

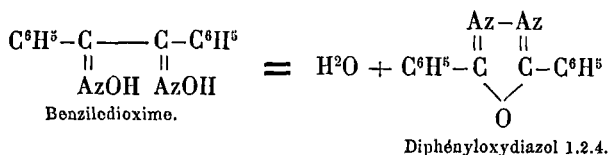
On les obtient en diazotant les orthoaminophénols. L'amène donne à la façon ordinaire un diazoïque qui, réagissant sur la fonction phénolique de la même molécule, ferme la chaîne :



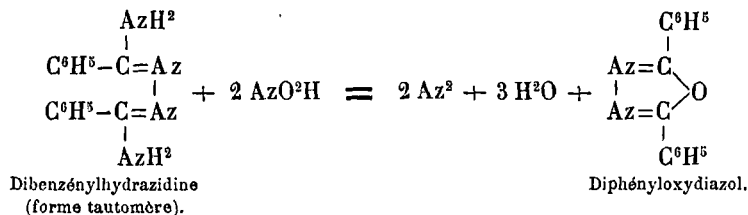
OXYDIAZOLS 1.2.4

Syn. : Oxybiazols, isazoximes, furodiazols β,β' .

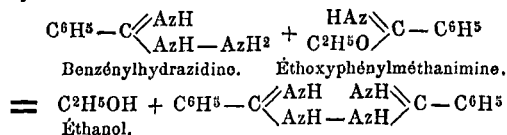
On obtient le diphényloxydiazol lorsque l'on traite l' α -benziledioxime par le perchlorure de phosphore. Il y a transposition moléculaire et déshydratation (voy. Oximes) :



On obtient encore ce même dérivé lorsqu'on traite la dibenzénylhydrazidine ¹ par l'acide azoteux :

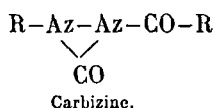


1. On obtient la dibenzénylhydrazidine en faisant réagir la benzénylhydrazidine sur l'éthoxyphénylméthanimine :

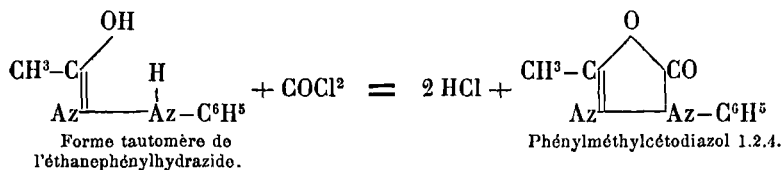


La dibenzénylhydrazidine réagit sous sa forme tautomère. L'acide azoteux transforme les deux groupements AzH^2 en groupements OH ; puis, ceux-ci éliminent entre eux une molécule d'eau.

On obtient des dérivés hydrogénés à fonction cétonique se rattachant à ce noyau lorsqu'on fait réagir le chlorure de carbonyle sur les hydrazides symétriques. On obtient ainsi des isomères des carbizines :



L'hydrazide réagit sous sa forme tautomère :

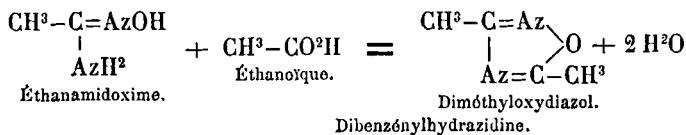


OXYDIAZOLS 1.3.5

Syn. : Furodiazols $\alpha.\beta'$, azoximes.

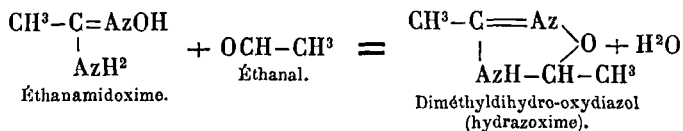
On connaît beaucoup de dérivés se rattachant à ce noyau, mais le premier terme de la série n'a pas été isolé.

Préparations. — 1° *Au moyen des amidoximes et des acides organiques.* — Les acides organiques, leurs chlorures ou leurs anhydrides, réagissent sur les amidoximes pour donner naissance à des oxydiazols :



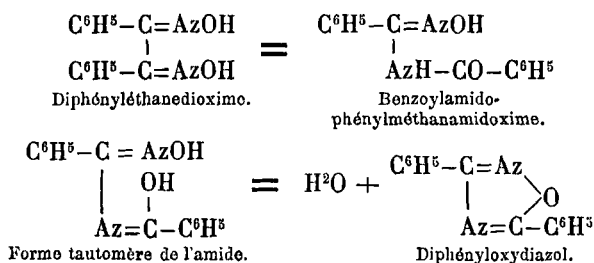
2° *Par oxydation des hydrazoximes.* — Les aldéhydes réagissent avec facilité sur les amidoximes pour donner des

dihydro-oxydiazols que l'on a désignés sous le nom d'*hydrazoximes* :



L'oxydation transforme très facilement ces hydrazoximes en azoximes.

3° *Par transposition moléculaire des oxydiazols.* — L' α -dioxime du benzile, les dioximes 1.2, les oxydiazols 1.4.5 subissent la transposition moléculaire de Beckmann en donnant des oxydiazols 1.3.5. Il se forme dans une première phase le dérivé amidé d'une amidoxime qui donne ensuite régulièrement l'azoxime :

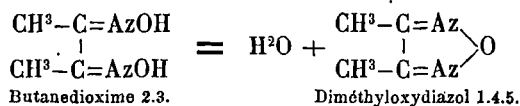


Le *diméthylloxydiazol* 1.3.5 (diéthénylazoxime) est liquide.
Le *phénylméthylloxydiazol* 1.3.5 fond à 41°.

OXYDIAZOLS 1.4.5

Syn. : Furazane, azoxazols, furodiazols $\alpha.\alpha'$.

Préparations. — On les obtient par déshydratation des dioximes 1.2 en les chauffant, en liqueur sodique, à 150°-160°, en tube scellé ou en traitant les peroxydes de dioximes par les alcalis :



Ces corps sont stables. Le permanganate de potassium en solution sulfurique oxyde les chaînes latérales pour les transformer en fonctions acide.

Le *diméthylxydiazol* 1.4.5 (diméthylfurazane) fond à 7° et bout à 156°. Il est plus lourd que l'eau.

Le *méthyléthylxydiazol* 1.4.5 (éthylméthylfurazane) bout à 170°-171° et est plus lourd que l'eau.

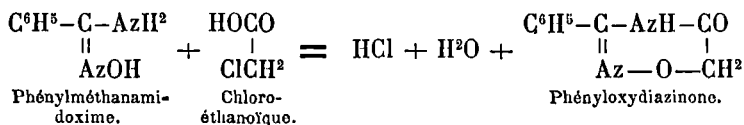
Le *phényloxydiazol* 1.4.5 fond à 30°.

Le *diphényloxydiazol* 1.4.5 fond à 94°.

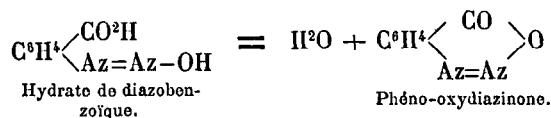
CHAINES FERMÉES HEXATOMIQUES AYANT COMME MAILLES DEUX ATOMES D'AZOTE ET UN ATOME D'OXYGÈNE

On ne connaît pas beaucoup de corps rentrant dans ce groupe, quoique théoriquement leur nombre puisse être considérable. Cette pénurie s'explique, plutôt par le peu d'intérêt que présentent de telles chaînes, que par la difficulté de leurs préparations.

Préparations. — 1° On obtient des dérivés rentrant dans ce groupe lorsqu'on fait réagir les acides halogénés en position 2 sur les amidoximes. Ainsi, la benzénylamidoxime et l'acide monochloracétique donnent la phényloxydiazinone :

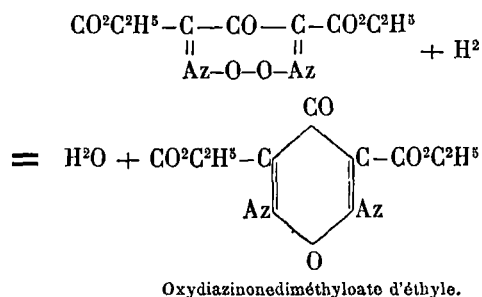


2° Les diazoïques possédant en position ortho une fonction acide donnent avec facilité des anhydrides que l'on peut considérer comme des *oxydiazinones* :



3° Les peroxydes des dioximes en position 1.3 des acides

tricétoniques, ou plutôt de leurs éthers, donnent par réduction des *oxydiazinols* à fonction éther :

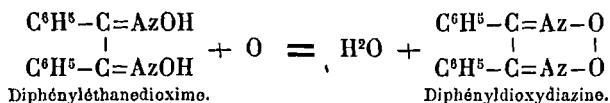


On a désigné ces corps sous les noms d'*azoxazines*.

**CHAINES HEXATOMIQUES RENFERMANT COMME
MAILLES DEUX ATOMES D'AZOTE
ET DEUX ATOMES D'OXYGÈNE**

On ne connaît, comme rentrant dans cette classe, que les *peroxydes de dioximes* 1.2 que l'on désigne encore sous le nom de *peroxydes de glyoximes*.

On les obtient en oxydant en liqueur alcaline, au moyen du ferricyanure de potassium, les dioximes en position 1.2. Les trois dioximes du benzile fournissent dans ces conditions le même dérivé, la diphényldioxydiazine que l'on a désigné sous le nom de *peroxyde d'azobenzényle* :

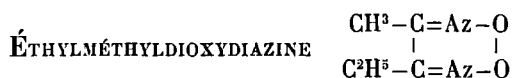


On peut encore employer comme agent d'oxydation, l'hypoazotite en solution étherée.



Syn. : Peroxyde de diméthylglyoxime.

C'est un liquide d'odeur spéciale, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, soluble dans environ 30 parties d'eau. Il bout à 222°-223°.



Syn. : Peroxyde d'éthylméthylglyoxime.

Ce corps bout 115°-116° sous 16^{mm},5.



Syn. : Peroxyde d'azobenzényle, peroxyde de diphenylglyoxime.

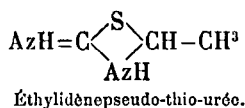
On l'obtient en oxydant par le ferricyanure les trois dioximes du benzile.

Il forme des aiguilles plates, fusibles à 114° et se sublime quand on le chauffe avec précaution. Chauffé brusquement, il se convertit en phénylcarbimide $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az} = \text{C} = \text{O}$ par dédoublement de la molécule.

CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES DE L'AZOTE ET DU SOUFRE

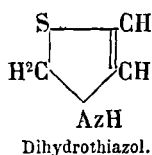
Le soufre bivalent joue, dans la formation des chaînes, le même rôle que l'oxygène, et il est rare qu'à une chaîne oxygénée donnée ne corresponde pas une chaîne sulfurée.

Le sélénium, dans la plupart des cas, se comporte comme le soufre et, autant qu'on peut en juger par les études faites jusqu'ici, le parallélisme est complet : on connaît des chaînes fermées tétratômiques renfermant un atome d'azote et un atome de soufre ; telles sont les pseudothio-urées comme le corps désigné sous le nom d'*éthylidènepseudo-thio-urée* :

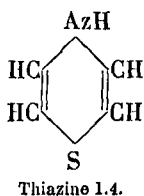


On a préparé des chaînes fermées pentatomiques ayant

comme mailles un atome d'azote et un atome de soufre; tels sont les composés qui constituent le groupe du *thiazol* :

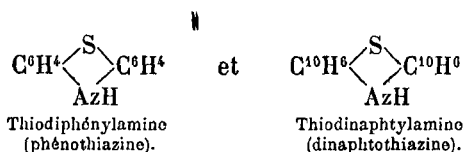


des chaînes fermées hexatomiques renfermant un atome d'azote et un atome de soufre, comme les *dérivés thiaziniques*. Nous ne nous occuperons que d'une seule classe de ces composés, celle qui renferme les dérivés thiaziniques contenant le noyau :



DÉRIVÉS DE LA PARATHIAZINE

Ce groupe contient la thiodiphénylamine et la thiodinaphtylamine qui sont les chromogènes de matières colorantes bleues, les *thiazines* ou *thio-indamines* et les *thiazones* ou *thio-indazonnes* :



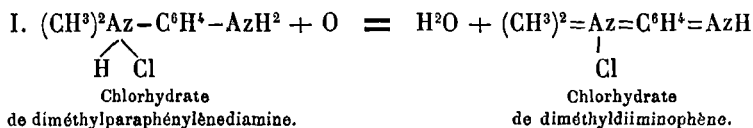
La première substance de ce groupe fut découverte par Ch. Lauth en 1876 en oxydant, au moyen du perchlorure de fer, en présence de l'hydrogène sulfuré, la p. phénylène-diamine.

Leur constitution, longtemps inconnue, fut établie par Bernthsen.

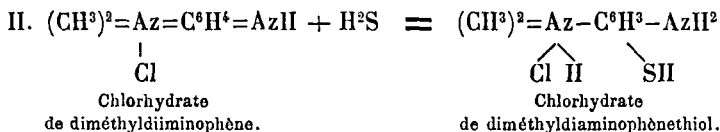
La réaction très complexe qui donne naissance à la matière colorante est la suivante, en prenant pour exemple la diméthylparaphénylènediamine :

Dans une première phase, le perchlorure de fer transforme

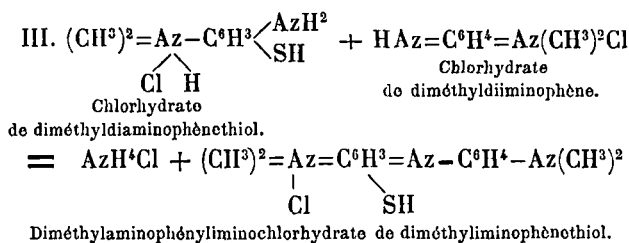
par oxydation la p. diamine en imine quinonique. Ainsi, le chlorhydrate de diméthylparaphénylènediamine donne du chlorhydrate de diméthyl-diiminophène :



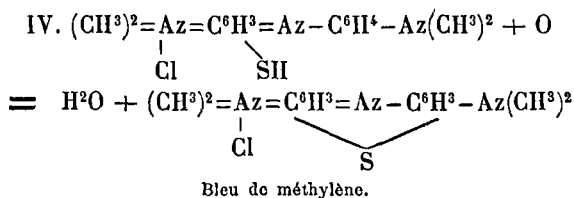
Dans une seconde phase, l'hydrogène sulfuré agit comme réducteur, ramène la diimine à l'état de diamine et donne un thiophénol (thiol) :



Puis, ce thiol réagit sur une molécule de diimine pour donner une indamine sulfurée :



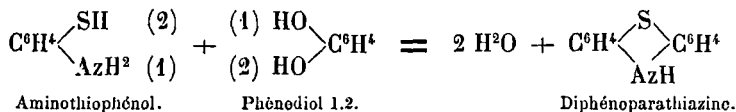
Enfin, cette thio-indamine, oxydée par le perchlorure de fer, donne le bleu de méthylène :





Syn. : Diphénoparathiazine, phénouthiazine.

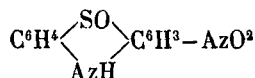
On l'obtient en chauffant l'aminothiophénol 1.2 avec la pyrocatechine :



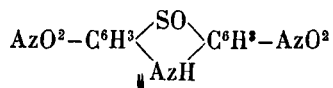
Ou plus simplement en chauffant à 250° la diphénylamine avec le soufre ou le chlorure de soufre S²Cl².

Cette thiazine fond à 150° et bout à 370°. C'est un corps neutre dont on peut remplacer l'atome d'hydrogène du groupe-ment imine par un reste d'alcool ou d'acide.

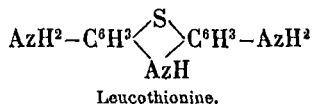
Oxydée par l'acide nitrique, elle donne le *sulfoxyde de la nitrodiphénylamine* :



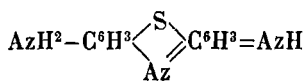
et le *sulfoxyde de la dinitrodiphénylamine* :



Celui-ci, réduit par l'hydrogène naissant, donne le corps désigné sous le nom de *leucothionine* :

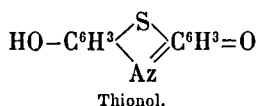


Cette leucothionine n'est autre chose que la leucobase du *violet de Lauth*. En effet, oxydée par le perchlorure de fer, elle donne cette matière colorante :

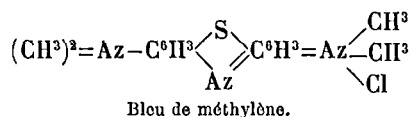


Violet de Lauth (thionine).

Cette thionine fut obtenue tout d'abord par M. Lauth, en oxydant la paraphénylènediamine par le perchlorure de fer en présence d'hydrogène sulfuré. Elle fournit des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau et dont la base, insoluble dans l'eau, est précipitée par un alcali. Chauffée pendant longtemps avec les acides ou les alcalis, elle donne le *thionol* qui est une oxyphénothiazone. Le groupement imidogène donne naissance à une fonction quinone, et le groupement amidogène à une fonction phénol.



Le *bleu de méthylène* n'est autre chose que le chlorure du dérivé tétraméthylé correspondant au violet de Lauth, mais on ne l'a pas obtenu jusqu'ici par méthylation de ce dernier ; il répond à la formule :



On l'obtient en oxydant la diméthylparaphénylènediamine, par le perchlorure de fer, en présence d'hydrogène sulfuré.

Il teint la soie directement et le coton mordancé au tanin en un beau bleu.

ALCALOÏDES

On désigne sous le nom d'alcaloïdes des corps azotés à fonction basique qui possèdent jusqu'à un certain point les propriétés de l'ammoniaque ou des amines, fournissant des sels, des chloroplatinates et des chloroaurates bien définis.

Quelques alcaloïdes ont des constitutions connues et même ont été reproduits par synthèse : tels sont la bétaine, la caféine, la conicine, etc. ' .

On ne sait rien de la constitution de la plupart des autres, si ce n'est qu'ils renferment un noyau pyridique, quinoléique ou isoquinoléique, car ils fournissent ces mêmes bases ou leurs homologues par la distillation pyrogénée, ou donnent, par oxydation, des acides qui se rattachent à ces noyaux. On peut d'après cela les diviser en :

- Alcaloïdes à noyau pyridique;
- Alcaloïdes à noyau quinoléique;
- Alcaloïdes à noyau isoquinoléique;
- Alcaloïdes dérivés de l'urée;
- Alcaloïdes à fonction bétaine.

Cette classification est un peu artificielle, car plusieurs alcaloïdes possèdent à la fois dans leur molécule deux noyaux azotés différents : telle est la nicotine qui renferme un noyau pyridique et un noyau pyrrolique ; telle est encore la trigonelline qui est à la fois base pyridique et bétaine. Il faut y ajouter une dernière classe, contenant les alcaloïdes dont on ne connaît pas du tout la constitution ou qui ne rentrent dans aucune de ces classes. Cette classification présente l'inconvénient d'éloigner les uns des autres des alcaloïdes fournis par une même famille de plantes et qui ne contiennent pas le même noyau. Aussi, malgré le grand intérêt qu'il y aurait à grouper les alcaloïdes

autour du noyau, à cause de l'incertitude qui règne sur la constitution d'un grand nombre d'entre eux, abandonnerons-nous cette classification. Nous les rangerons suivant les familles des plantes qui les produisent en adoptant l'ordre alphabétique.

On a considéré parfois comme alcaloïdes un certain nombre de corps qui font partie de la série uréique; tels sont : la caféine, la théobromine, la théophylline, la xanthine, etc.; nous les avons étudiés à leur place.

État naturel. — Tandis qu'il est rare qu'une même plante contienne plusieurs glucosides, il est de règle, au contraire, qu'elle fournisse à la fois plusieurs alcaloïdes ayant un même noyau fondamental.

Les alcaloïdes n'existent pas généralement à l'état libre dans les plantes, mais sont combinés aux tanins ou aux acides organiques qui sont le plus souvent l'acide citrique et l'acide malique.

Les alcaloïdes sont d'ordinaire fournis par les dicotylédones; cependant on en trouve plusieurs dans la famille des *colchicacées*. Parmi les dicotylédones, certaines familles ne paraissent pas renfermer d'alcaloïdes; telles sont les *synanthérées* et les *labiées*.

Propriétés physiques. — La plupart des alcaloïdes sont solides et ne sont pas volatils; seuls, ceux qui ne renferment pas d'oxygène sont liquides et volatils; tels sont : la conicine, la nicotine et la spartéine. Cependant, par exception, la pilocarpine est oxygénée, liquide et n'est pas volatile. Leur solubilité dans l'eau n'est pas généralement considérable, mais l'alcool les dissout mieux.

Leurs sels à acides minéraux sont solubles dans l'eau. Ils possèdent ordinairement des saveurs amères et sont le plus souvent actifs sur la lumière polarisée.

Propriétés chimiques. — Les alcaloïdes solides sont des bases tertiaires; par exception la bétaine et la trigonelline possèdent une fonction sel d'ammonium quaternaire interne.

Les alcaloïdes liquides sont des bases secondaires, sauf la pilocarpine qui est un sel d'ammonium quaternaire (bétaine).

Les alcaloïdes sont généralement précipités de leur solution aqueuse par le tanin. Ils donnent avec un certain nombre de réactifs des sels doubles ou des précipités peu solubles. C'est

ainsi que le chlorure de platine et le chlorure d'or donnent des sels de la forme $(A)^2PtCl^6H^2$ et $A.AuCl^3H$, A représentant un alcaloïde monobasique.

L'iodure de potassium iodé (*Bouchardat*), l'iodhydrargyrate de potassium HgI^2KI (*Mayer*), l'acide phosphomolybdique (*Sonnenschein*), la solution de l'iodure de bismuth dans l'iodure de potassium (*Dragendorff*), l'acide phosphotungstique (*Scheibler*), l'acide phosphoantimonique (*Schulze*), le platino-cyanure de potassium (*Schwarzenbach*), le sublimé corrosif, l'acide picrique (*Kemp*) donnent de même naissance à des combinaisons définies peu solubles.

Procédés généraux de préparation des alcaloïdes solides. — Tous reposent sur les deux propriétés suivantes : 1° les sels d'alcaloïdes sont solubles dans l'eau et ne le sont que peu ou pas dans l'éther, le benzène, la ligroïne, le chloroforme et l'alcool amylique ; 2° les alcaloïdes à l'état libre ne sont presque pas solubles dans l'eau et sont pour la plupart solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne, le chloroforme et l'alcool amylique.

On divise convenablement la substance qui contient l'alcaloïde (bois, tiges, feuilles), et on l'humecte au moyen d'une lessive de soude ou de potasse ou bien d'un lait de chaux ou de magnésie. On évapore à sec, à basse température, et l'on épuise par un liquide organique non miscible avec l'eau, par exemple la ligroïne. Dans ces conditions, l'alcaloïde entre en dissolution dans ce solvant avec diverses matières résineuses et grasses.

On agite alors la solution de l'alcaloïde dans la ligroïne avec une solution aqueuse renfermant 5 à 10 p. 100 d'acide chlorhydrique ou sulfurique ; dans ces conditions, l'alcaloïde passe dans la liqueur aqueuse à l'état de sel et la ligroïne retient tous les produits non basiques. On évapore à basse température le liquide aqueux et l'on obtient le sel de l'alcaloïde que l'on peut purifier par cristallisation dans l'eau ou l'alcool. Le sel pur est décomposé par une base et épuisé par un liquide volatil non miscible avec l'eau : éther, benzène, chloroforme, etc. Le liquide s'empare de l'alcaloïde et l'abandonne par évaporation.

On peut renverser le problème, épuiser la plante, convena-

blement divisée, par une solution aqueuse acide, mettre l'alcaloïde en liberté au moyen d'une base, enlever l'alcaloïde à la liqueur aqueuse au moyen d'un liquide non miscible avec l'eau et continuer comme ci-dessus.

Dans toutes ces opérations, il convient de faire les évaporations à la température la plus basse possible et par conséquent d'évaporer dans le vide, car un certain nombre d'alcaloïdes, chauffés avec les acides ou les alcalis, subissent des transformations profondes, deviennent résineux et refusent de cristalliser.

*Procédés généraux de préparation des alcaloïdes liquides*¹. — On épuise la plante au moyen d'eau légèrement acidulée; on alcalinise et l'on distille. Dans ces conditions, les alcaloïdes liquides passent à la distillation. On neutralise la liqueur distillée par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on distille en présence de soude ou de potasse caustique fondue; au besoin, on opère dans le vide.

Séparation des alcaloïdes fournis par une même plante. — Il est souvent délicat de séparer deux ou plusieurs alcaloïdes fournis par une même plante; on y arrive en soumettant les alcaloïdes ou leurs sels neutres ou acides à des cristallisations fractionnées dans des liquides variés.

Nous allons exposer très brièvement l'histoire des principaux alcaloïdes et nous développerons ce que l'on sait de leur constitution.

Nous avons déjà étudié la conicine, la pilocarpine, la pipérine et la trigonelline (voy. ces mots). Nous allons ranger les autres alcaloïdes en suivant l'ordre alphabétique des familles des plantes qui les fournissent.

ALCALOÏDES DES BERBÉRIDÉES

BERBÉRINE $C^{20}H^{17}AZO^4$

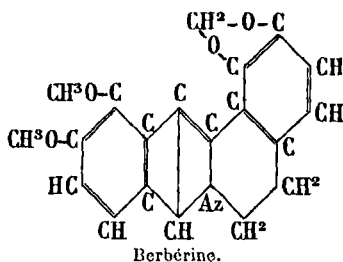
La berbérine existe dans l'épine-vinette (*Berberis vulgaris*) dans le *Xantoxylum clava Herculis* et dans l'*Hydrastis cana-*

1. Il ne faut pas faire rentrer dans cette catégorie la pilocarpine, véritable bétaine qui ne distille pas sans décomposition.

densis. On l'a encore rencontrée dans un grand nombre de végétaux. Elle forme des prismes jaunes cristallisant avec quatre ou cinq molécules d'eau, et elle fond anhydre à 120°. Elle est inactive sur la lumière polarisée; elle est peu toxique.

Oxydée par le permanganate de potassium, la berbérine fournit de l'acide hémipinique, et, par l'acide azotique, un acide pyridinotricarbonique 2.4.5 désigné sous le nom d'*acide berbérinique*.

Ces différents faits ont conduit M. Perkin à représenter la berbérine par la formule de constitution suivante :



L'*oxyacanthine* $C^{18}H^{19}AzO^3$ et la *berbamine*, qui répond à la même formule, accompagnent la berbérine dans l'épine-vinette.

ALCALOÏDES DE LA COCA

La coca (*Erythroxylon coca*, Linacées) renferme de nombreux composés basiques dont le plus abondant est la cocaïne. Ces divers alcaloïdes résultent, pour la plupart, de la combinaison du noyau de la cocaïne, l'ecgonine, avec l'alcool méthylique et les acides benzoïque, cinnamique, isocinnamique, cocaïque, homococaïque, homo-isococaïque et plusieurs polymères de l'acide cinnamique désignés par M. Liebermann sous le nom d'*acides truxilliques*. Ces diverses combinaisons ont reçu les noms d'isococaïne, de cinnamylcocaïne, de cocamine, d'isococamine, d'homococamine, d'homo-isococamine, de truxilline, etc.

Enfin, il faut encore y signaler la présence d'une base désignée sous le nom d'*hygrine*, et qu'on a dit être apportée par l'huile de schiste qui sert à la préparation de la cocaïne.

Parmi ces nombreux produits, nous n'étudierons que la

cocaïne et ses produits de dédoublement, et nous dirons un mot de l'hygrine.

Constitution de la cocaïne. — La cocaïne se dédouble lorsqu'on la soumet à l'ébullition avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en alcool méthylique, acide benzoïque et ecgonine.

Il importe donc avant tout de connaître la constitution de l'ecgonine.

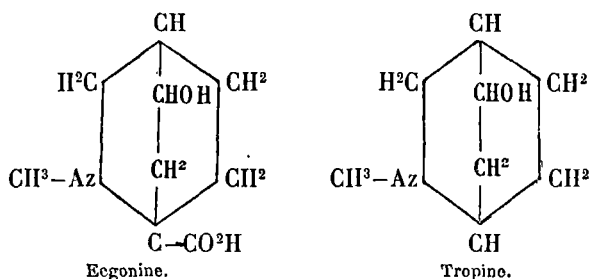
L'ecgonine répond à la formule brute $C^9H^{13}AzO^3$. Elle possède trois fonctions distinctes :

1° C'est une base tertiaire donnant des chloroplatinates et des chloroaurates bien définis.

2° Elle possède une fonction alcool; elle s'éthérifie, en effet, au contact des acides organiques ou, mieux encore, au moyen des anhydrides d'acides et donne avec le perchlorure de phosphore, par perte d'eau, un corps à fonction éthylénique, l'anhydroecgonine.

3° Elle possède une fonction acide car elle donne avec les alcools des éthers-sels que l'ammoniaque transforme en amide.

Supposons maintenant le problème résolu et représentons l'ecgonine par la formule suivante¹ :

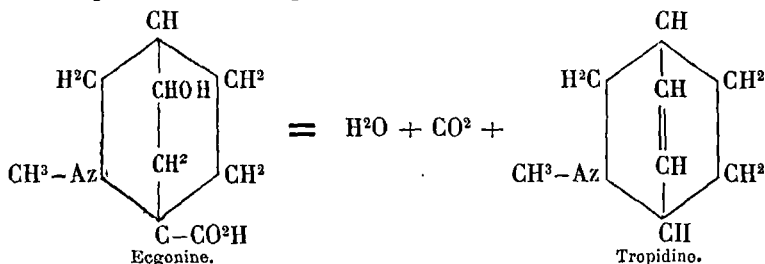


Nous voyons, en la comparant à celle de la tropine, qu'elle n'en diffère que par le remplacement dans cette dernière d'un atome d'hydrogène par un groupement acide, et nous pouvons faire cette démonstration rapidement.

Si nous chauffons en tubes scellés, à 180°, l'ecgonine avec de l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse saturée, nous obtenons

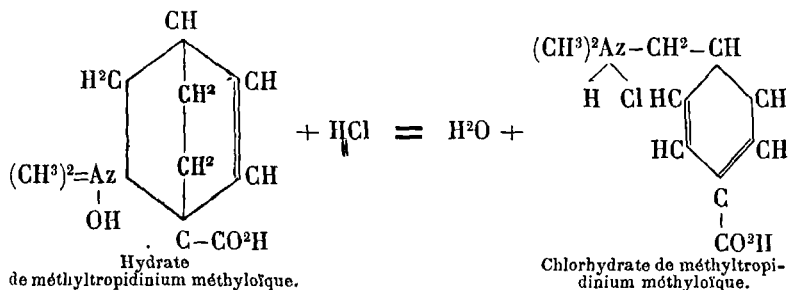
1. Lire auparavant tout ce qui est relatif à la tropine.

nons de l'eau, de l'acide carbonique et une base que nous étudierons plus loin, la tropidine :

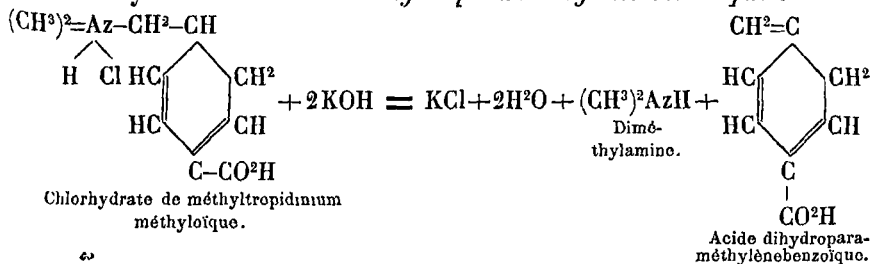


Dès lors, l'ecgonine renferme le double noyau de la tropine et il n'y a plus qu'à fixer la position de la fonction alcoolique et celle de la fonction acide.

Fixons la position du groupement fonctionnel acide. Pour cela, nous allons ouvrir la chaîne pipéridique de l'anhydroecgonine, comme nous l'avons fait pour la tropine, en la transformant en hydrate d'ammonium quaternaire par l'action successive de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent. L'acide chlorhydrique ouvre le noyau pipéridique et donne un chlorure d'ammonium tertiaire à fonction acide¹ :



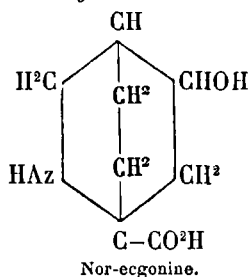
Cet acide, chauffé avec de la lessive de soude, donne de la diméthylamine et l'acide dihydroparaméthylène-benzoïque :



1. Nous avons ici simplifié le problème car en réalité le chlorhydrate de mé-

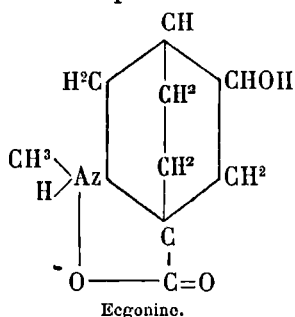
Or, cet acide, chauffé pendant deux heures avec de l'acide bromhydrique, en solution acétique, et traité par la soude, donne un acide paraméthylbenzoïque, montrant que la fonction acide est bien à la place que nous lui avons attribuée.

Comme la tropine, l'ecgonine perd, sous l'influence du permanganate de potassium, le groupement méthyle fixé à l'azote et donne ainsi une base secondaire à fonction alcool et acide désignée sous le nom de *nor-ecgonine* ou d'*acide cocayloxyacétique* :



La position de la fonction alcoolique dans l'ecgonine n'est pas déterminée.

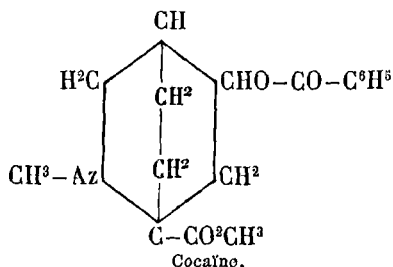
L'ecgonine ne donne pas directement de lactone, et il est vraisemblable d'admettre que la fonction acide est combinée à la fonction amine voisine pour donner une bétaine :



En effet, elle ne décompose pas les carbonates.

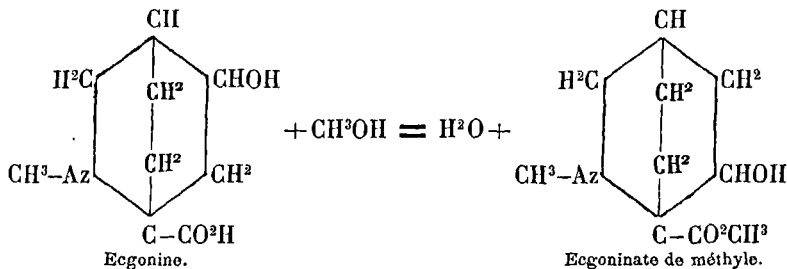
L'ecgonine ainsi formulée correspond bien à toutes les réactions chimiques qu'elle possède. Nous voyons, de plus, qu'elle renferme trois atomes de carbone asymétriques, et que dès lors elle est susceptible de posséder le pouvoir rotatoire; et, de fait, l'ecgonine naturelle est lévogyre et la plupart de ses dérivés thyltropidinium méthylotique est à l'état de bétaine. Il ne forme pas en effet de sel d'ammonium quaternaire par l'action successive des alcalis et de l'iodure de méthyle.

possèdent le pouvoir rotatoire. Comme la cocaïne fournit dans son dédoublement une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'alcool méthylique, elle a pour formule :

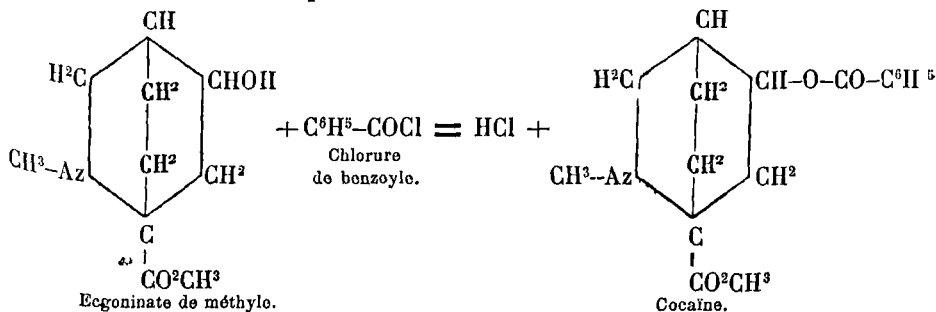


L'acide benzoïque éthérifie la fonction alcool de l'ecgonine et la fonction acide de celle-ci forme un éther sel avec l'alcool méthylique.

Synthèse partielle de la cocaïne. — La synthèse vient confirmer cette façon de voir. En effet, l'ecgonine, traitée à chaud en solution dans l'alcool méthylique par un courant d'acide chlorhydrique donne l'ecgoninate de méthyle :



Cet ecgoninate de méthyle réagit sur le chlorure de benzoyle pour donner de l'acide chlorhydrique et l'éther benzoïque de la fonction alcoolique :



Et le corps ainsi formé est la cocaïne.

Du reste, l'industrie la prépare de cette façon en utilisant l'ecgonine fournie par le dédoublement des divers alcaloïdes qui accompagnent la cocaïne dans la coca.



La cocaïne contenue dans la coca est lévogyre ; elle fond à 98°.

On l'utilise surtout à l'état de chlorhydrate, comme anesthésique local.



Syn. : Acide tropinecarbonique.

L'ecgonine provenant du dédoublement de la cocaïne est lévogyre. Anhydre, elle fond à 205°.

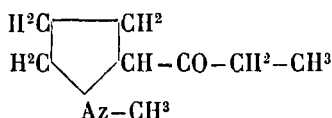
Chauffée avec la potasse en solution concentrée, l'ecgonine se transforme en une *ecgonine droite* fusible à 254°. Elle est isomérique avec la première, car elle fournit des sels différents.

La formation de ce dérivé s'explique très bien ; en effet, l'ecgonine possède un noyau benzénique hexahydrogéné bisubstitué pouvant donner naissance à un isomère *cis* et à un isomère *trans*, tous deux actifs et de pouvoir rotatoire différent, car elle renferme trois atomes de carbone asymétriques. On peut aussi lui appliquer les vues que nous avons développées à propos de la pseudotropine (voy. ce mot).

L'*anydro-ecgonine* fond à 234°.



Cet alcaloïde existe en petite quantité dans la coca. C'est un composé bouillant à 92°-94° sous 20 millimètres qui fournit une oxime. Par oxydation, l'hygrine donne un acide méthylpyrrolidinecarbonique, qui perd facilement de l'acide carbonique. Ces différentes réactions portent à le considérer comme la *propylone-2-méthyl-1-pyrrolidine* :



Propylone-2-méthyl-1.-pyrrolidine.

ALCALOÏDES DES COLCHICACÉES

Alcaloïdes des veratrum. — La cévadille (Schœnocaulon officinale, Colchicacées) contient au moins quatre alcaloïdes que l'on retrouve dans la vératrine du commerce et que l'on peut séparer par précipitations fractionnées (Meillère).

Ce sont :

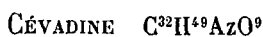
1° Un corps cristallisable dans l'alcool et désigné sous le nom de *vératrine α* ou *cévadine*.

2° Une vératrine à sulfate soluble dans l'eau et dans l'alcool désignée sous le nom de *vératrine β* ou *d'asagréine*.

3° Une base à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool et qui est la *vératrine γ* (cévine).

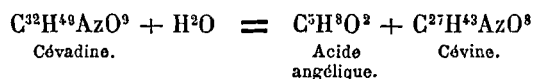
4° Un produit basique insoluble dans l'éther la *vératrine δ*. De plus, M. Merck a isolé de la cévadille deux alcaloïdes cristallisés qu'il a nommés *sabadine* et *sabadinine*.

L'hellébore blanc (*Veratrum album*) ou varaire renferme de la *jervine* $C^{25}H^{27}AzO^3$ qui fournit un sulfate à peu près insoluble dans l'eau. Elle fond à 236°, elle est lévogyre. On y a aussi signalé deux autres alcaloïdes : la *rubijervine* $C^{26}H^{43}AzO^2$ et la *pseudojervine* $C^{29}H^{43}AzO^1$.



Syn.: Vératrine α.

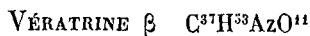
La vératrine cristallise dans l'alcool fort avec une molécule de ce dissolvant. Dans l'alcool faible, l'éther anhydre, le benzène, elle donne des cristaux fusibles à 204°-205°. Elle est lévogyre; récemment précipitée par l'ammoniaque, elle se dissout dans l'eau distillée, mais la chaleur ou l'addition d'ammoniaque la reprécipitent de cette pseudo-solution. Traitée par la soude à froid, ou par l'eau à 160°, la cévadine se dédouble en acide angélique et en cévine :



Distillée à sec, la vératrine fournit des carbures, de l'acide méthylcrotonique, produit par isomérisation de l'acide an-

gélique, du pyrrol, de la pyridine et des bases quinoléiques.

L'anhydride acétique en solution éthérée fournit de l'acétyl-vératrine.



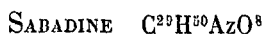
Syn. : Asagréine, vératridine, vératrine.

On l'isole à l'état de sulfate.

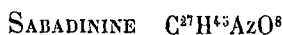
Elle se dédouble facilement en acide vératrique et en cévine.

Elle fond à 180°.

La *vératrine* γ n'est autre chose que la *vérine* ou *cévine* $\text{C}^{27}\text{H}^{43}\text{AzO}^8$ que l'on obtient en dédoublant la *vératrine* α ou β ; elle cristallise dans l'éther. Quant à la *vératrine* δ elle est probablement un isomère de la *vératrine* α où l'acide angélique est remplacé par son isomère, l'acide crotonique.



On l'isole à l'état de pureté sous forme de nitrate : on décompose ce sel par le carbonate de sodium et on épuise à l'éther qui l'abandonne en fines aiguilles. Elle est fusible en se décomposant à 238°-240°. Cristallisée, elle est peu soluble dans l'eau et l'éther, assez soluble dans l'alcool et est très soluble dans l'acétone (Merck).



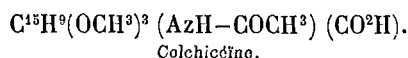
Elle forme de longues aiguilles se ramollissant au-dessus de 160° et se décomposant ensuite. Elle est assez soluble dans l'eau, plus soluble dans le chloroforme, l'acétone et l'alcool.

ALCALOÏDES DE LA COLCHIQUE

La colchique (*Colchicum autumnale*) renferme deux alcaloïdes, la colchicine et la colchicéine, qui existent surtout dans les tubercules et la graine. La colchicine est l'éther méthylique de la colchicéine et on peut l'obtenir par méthylation de cette dernière.

La colchicine est lévogyre; hydratée, elle fond à 93° et anhydre, à 163°.

Sa saveur est très amère, c'est un poison violent dont l'action est analogue à celle de la vératrine. Zeisel lui attribue la formule $C^{15}H^9(OCH^3)^3(AzCOCH^3)(CO^2CH^3)$. Les acides minéraux ou l'eau de baryte la transforment en *colchicéine* fusible à 139°-144°, à l'état hydraté, et à 172°, à l'état anhydre. Elle est lévogyre, possède des propriétés acides et n'est pas toxique. Zeisel la représente par la formule suivante :

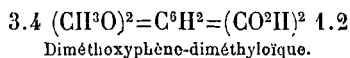


Chauffée avec un excès d'acide chlorhydrique, elle perd une molécule d'acide acétique et trois groupements méthyle et donne l'*acide colchicique* $C^{13}H^{19}(OH)^3(AzH^2)CO^2H$.

ALCALOÏDES DES PAPAVERACÉES

Seuls, les alcaloïdes de l'opium présentent de l'intérêt.

L'opium est le produit de l'évaporation du suc laiteux fourni par les incisions faites aux capsules de diverses espèces de pavot, et surtout du pavot [¶]somnifère (*Papaver somniferum*). C'est un produit très complexe, renfermant du caoutchouc, de la gomme, de la graisse, des matières pectiques et albuminoïdes, du sucre, des sels minéraux des acides organiques : les acides acétique, lactique et méconique, un acide minéral : l'acide sulfurique, auxquels sont combinés les alcaloïdes. On peut diviser ces derniers en deux groupes. Le premier renferme des bases fortes, très toxiques, contenant trois ou quatre atomes d'oxygène et le second, des bases faibles, ayant dans leur molécule de trois à onze atomes d'oxygène et donnant pour la plupart à l'oxydation de l'acide hémipinique :



PREMIER GROUPE

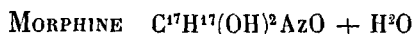
		Points de fusion.
Morphine.	$C^{17}H^{19}AzO^3$	{ perd son eau de cristallisation à 120° et fond à 230°.
Codéine.	$C^{18}H^{21}AzO^3$	fond à 153°
Pseudomorphine.	$(C^{17}H^{18}AzO^3)^2$	se décompose sans fondre.
Thébaïne.	$C^{19}H^{21}AzO^3$	fond à 193°
Codamine.	}	— 126°
Laudanine.		— 166°
Laudanidine.		— 177°
Laudanosine.	$C^{21}H^{27}AzO^4$	— 89°

DEUXIÈME GROUPE

		Points de fusion.
Hydrocotarnine.	$C^{12}H^{15}AzO^3$ (1)	fond à 55°
Papavérine.	$C^{20}H^{21}AzO^4$	— 147°
Méconidine.	$C^{21}H^{23}AzO^4$	— 58°
Lanthopine.	$C^{23}H^{25}AzO^4$	— 200°
Cryptopine.	$C^{21}H^{23}AzO^5$	— 217°
Protopine.	$C^{20}H^{19}AzO^5$	— 207°
Papavéramine.	$C^{21}H^{21}AzO^5$	— 142°
Rhœadine.	$C^{21}H^{21}AzO^6$	— 232°
Narcotine.	$C^{22}H^{23}AzO^7$	— 176°
Oxynarcotine.	$C^{23}H^{23}AzO^8$	non déterminé
Narcéine.	$C^{23}H^{23}AzO^9$	fond à 145°2
Gnoscopine.	$C^{34}H^{36}Az^2O^{11}$	— 233°
Tritopine.	$C^{42}H^{54}Az^2O^7$	— 182°

On remarque, en examinant les corps de même teneur en oxygène, qu'un certain nombre d'entre eux sont des homologues l'un de l'autre.

De tous ces alcaloïdes, six se trouvent seulement en proportion un peu considérable dans l'opium, et ont pu par conséquent être étudiés, ce sont : la morphine, la codéine, la thébaïne, la papavérine, la narcotine et la narcéine.



La morphine est le premier alcaloïde qui fut isolé du règne végétal, sa découverte est due à Sertturner, et c'est Laurent qui en fixa la composition.

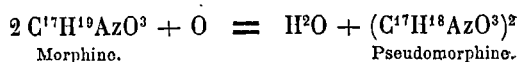
1. L'hydrocotarnine se produit dans le dédoublement de la narcotine, mais existe aussi toute formée dans l'opium.

La morphine forme des prismes orthorhombiques fusibles à 230° en se décomposant. Elle est très peu soluble dans l'eau et elle est lévogyre. C'est une base tertiaire qui possède en même temps des propriétés phénoliques; elle donne, en effet, avec les oxydés métalliques des sels décomposables par l'acide carbonique et renfermant un atome d'un élément univalent (Chastaing).

Elle se combine avec le chlorure d'acétyle ou de benzoyle pour donner des dérivés diacétylés, dibenzoylés. Il faut en conclure que la morphine renferme, à côté de la fonction phénol, une fonction alcool. Le troisième atome d'oxygène appartiendrait, d'après M. Knorr, à un noyau de morpholine (voy. ce mot).

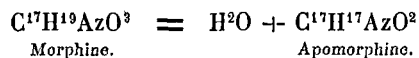
La morphine est très oxydable. Elle réduit à froid les sels d'or et d'argent, l'acide iodique, le ferricyanure de potassium, etc.

Il se forme dans cette réaction de la pseudomorphine :



Oxydée par l'acide azotique, elle fournit finalement de l'acide picrique (Chastaing).

Les acides oxalique, sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, iodhydrique, les alcalis, le chlorure de zinc en solution concentrée, tantôt transforment la morphine en produits de condensation (trimorphine, tétramorphine), tantôt lui enlèvent une molécule d'eau en donnant l'*apomorphine* :



Fondue avec de la potasse, la morphine donne de la méthylamine, de la pyridine, de la quinoléine et de l'acide protocatéchique.

Chauffée avec de la potasse alcoolique à 180°, elle fournit de la méthylamine.

Distillée sur la poudre de zinc, elle donne du phénanthrène, de l'ammoniaque, de la triméthylamine, du pyrrol, de la pyridine et une base de formule $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{Az}$ qui est peut-être la phénanthrènequinoléine (Gerichten et Schrötter).



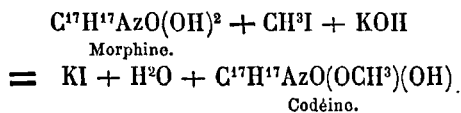
Syn. : Méthylmorphine.

La codéine est l'éther méthylique de la morphine. Elle a été isolée par Robiquet. Elle cristallise en prismes ou en octaèdres appartenant au type orthorhombique.

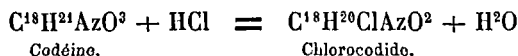
Elle fond à 153°.

Elle ne renferme plus qu'un hydroxyle et ne forme qu'un dérivé monoacétylé.

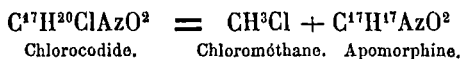
On l'obtient en méthylant la morphine par l'iodure de méthyle en présence de la potasse (Grimaux) :



La codéine, traitée par l'acide chlorhydrique à 100°, donne l'éther chlorhydrique correspondant, désigné sous le nom de *chlorocodide* :

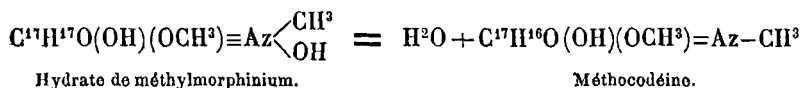


Celui-ci, chauffé avec de l'eau à 130°, régénère la codéine. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 150°, cet éther donne l'apomorphine avec dégagement de chlorure de méthyle :

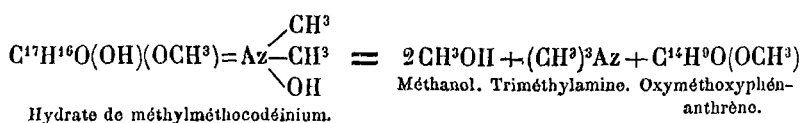


La morphine et la codéine ont donc le même noyau fondamental.

Constitution partielle de la morphine et de la codéine. — La codéine, étant une base tertiaire, se combine avec l'iodure de méthyle. L'iodométhylate ainsi formé donne avec l'oxyde d'argent un hydrate d'ammonium quaternaire et celui-ci, distillé, perd une molécule d'eau et donne, par ouverture de la chaîne azotée, naissance à une base tertiaire à fonction éthylénique comme nous l'avons déjà vu (pipéridine, tropine, ecgonine) :

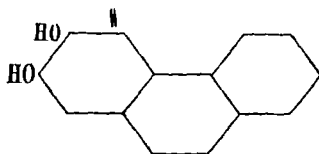


Cette base, trouvée par M. Grimaux, a été désignée par lui sous le nom de *méthocodéine* et par M. Hesse sous celui de *méthylmorphiméthine*. Cette méthocodéine se combine à l'iodure de méthyle pour donner un iodométhylate qui, traité par l'oxyde d'argent humide, donne l'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant. Cet hydrate, soumis à la distillation sèche, se dédouble en triméthylamine, en alcool méthylique et en un dérivé du phénanthrène :



Cet oxyméthoxyphénanthrène se déméthyle et fournit un dioxyphénanthrène donnant lui-même avec l'anhydride acétique, un diacétate.

Dans ce phénanthrène, les deux oxhydryles sont dans le même noyau benzénique et côte à côte, car la morphine fournit, par fusion avec la potasse, de l'acide protocatéchique, ce qui fixe leur position dans le noyau phénanthrénique. On est donc conduit à considérer que la morphine et la codéine possèdent le noyau suivant :



Comme un des oxhydryles fonctionne dans la morphine comme alcool et un autre comme phénol, on peut admettre que ce noyau est en partie hydrogéné, ce qui concorde du reste avec les propriétés réductrices de la morphine.

Il se pourrait, comme le veut M. Vis, que le noyau phénanthrénique n'existât pas dans la morphine et ne se formât que sous l'influence des agents employés au dédoublement de l'alcaloïde.

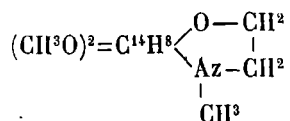
PSEUDOMORPHINE (C¹⁷H¹⁸AzO³)²

Cet alcaloïde, isolé de l'opium par Pelletier et Thiboumery, se forme dans l'oxydation ménagée de la morphine. Il est lévogyre.

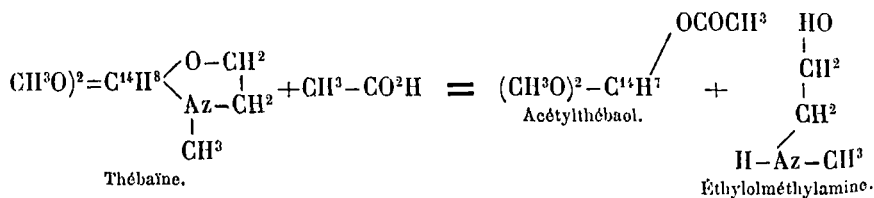
THÉBAÏNE C¹⁹H²¹AzO³

Syn. : Paramorphine.

Elle forme des lamelles quadratiques fusibles à 193°. Elle est lévogyre, insoluble dans l'eau et les alcalis. C'est un poison très violent. La thébaïne présente, au point de vue de sa constitution, une parenté étroite avec la morphine; cette constitution peut être représentée, d'après M. Freund, par la formule suivante :



Elle renferme en effet deux méthoxy et, traitée par l'anhydride acétique à l'ébullition, elle se dédouble en méthoxyéthylamine et en un corps non azoté, l'*acétylthébaol* :



L'acétylthébaol, oxydé, fournit une quinone ortho fusible à 203°, ce qui montre qu'il possède un noyau phénanthrénique comme la morphine.

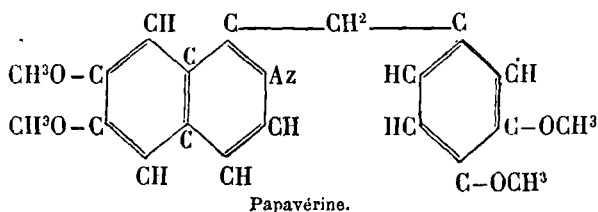
La *codamine* fond à 126°, la *laudanine* à 166° et la *laudanosine* à 89°.

PAPAVÉRINE C²⁰H²¹AzO⁴

La papavérine a été découverte par Merck. Elle cristallise en prismes et fond à 147°. Elle est presque insoluble dans l'eau et les alcalis et n'est pas toxique.

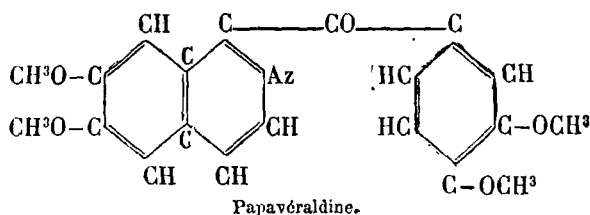
Fondue avec les alcalis, elle donne naissance à de la diméthoxy-isoquinoléine et à de l'acide vétratrique.

Sa constitution, représentée par la formule ci-dessous, est d'accord avec les faits (Goldschmidt) :

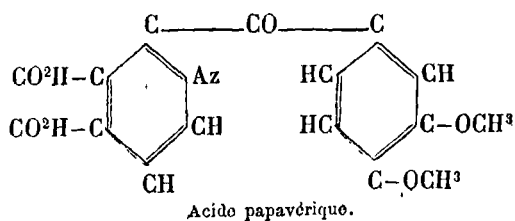


Traitée par l'acide iodhydrique, elle donne naissance à quatre molécules d'iodure de méthyle et à la *papavéroline*.

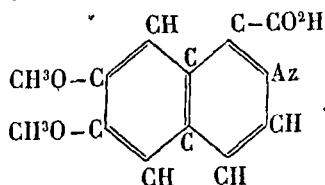
Oxydée par le permanganate de potassium, la papavérine se transforme en *papavéraldine*, qui n'est autre chose que la tétraméthoxybenzoylisoquinoléine :



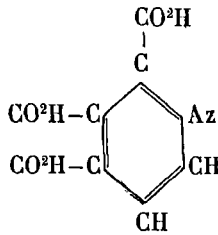
En effet, oxydée, la papavéraldine fournit de l'*acide papavérique* ou acide diméthoxybenzoylpyridine-2.4-dicarbonique :



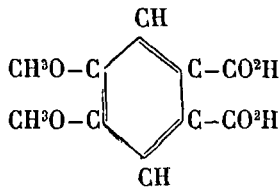
de l'*acide diméthoxyisoquinoléine-carbonique* :



de l'acide pyridinetricarbonique 2.3.4 :



et enfin de l'acide méthalémipinique :



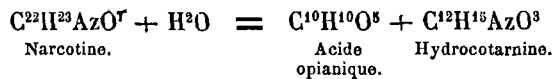
Diméthoxy 4.5. phènediméthylolique 1.2.

NARCOTINE $\text{C}^{22}\text{H}^{23}\text{AzO}^7$

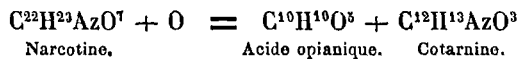
La narcotine a été découverte par Robiquet et sa composition établie par Matthiessen et Foster.

Elle forme des prismes orthorhombiques fusibles à 176°. Elle est insoluble dans l'eau et les alcalis froids, et se dissout à chaud dans ceux-ci. C'est une base faible, peu toxique, lévogyre en solution neutre et dextrogyre en solution acide. Elle renferme trois méthoxyles, car elle donne, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à haute température, trois molécules de chlorure de méthyle.

Chauffée avec de l'acide sulfurique ou avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en acide opianique et en hydrocotarnine :

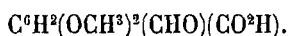


L'oxydation de la narcotine donne de même de l'acide opianique et de la cotarnine :

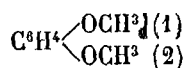


L'acide opianique est monobasique et possède des propriétés aldéhydiques; de plus, il renferme deux groupements

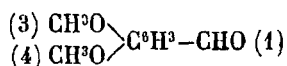
méthoxy, on peut donc représenter sa constitution par la formule suivante :



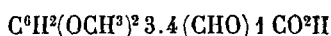
Distillé sur de la chaux sodée, il donne du vétratol :



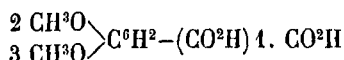
et de la méthylvanilline :



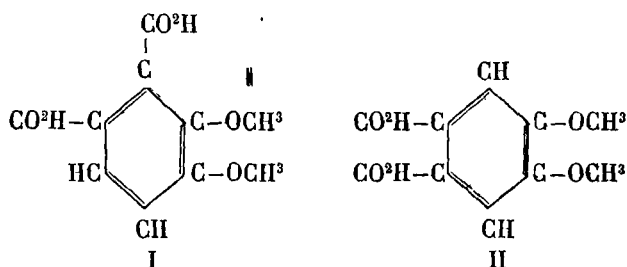
L'acide opianique a donc pour formule :



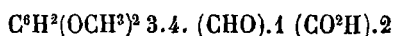
où il ne reste d'inconnu que la place du groupement CO^2H . Or, oxydé, il fournit l'acide bibasique correspondant, l'acide hémipinique :



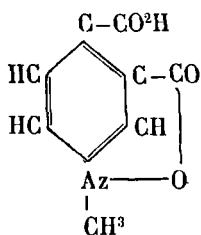
et cet acide donne facilement sous l'influence de la chaleur un anhydride ; les deux CO^2H sont donc en ortho et dès lors on ne peut plus hésiter qu'entre les deux formules suivantes :



Or, tandis que la première de ces formules permet de concevoir l'existence de deux éthers monoéthyliques, la seconde ne permet l'obtention que d'un seul. M. Wegscheider a préparé deux éthers monométhyliques de l'acide hémipinique, et dès lors la formule 1 représente la formule de l'acide hémipinique ; d'où l'on peut remonter à celle de l'acide opianique :

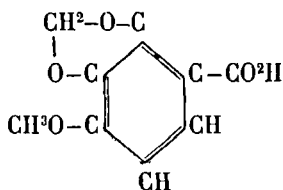


La *cotarnine* $C^{12}H^{13}AzO^3$, oxydée par l'acide nitrique, fournit l'acide apophyllénique (voy. ce mot) :

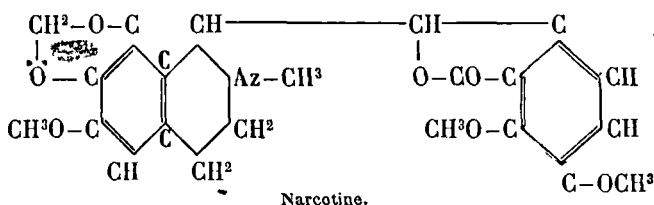


Acide apophyllénique.

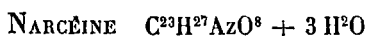
Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit l'acide méthènedioxyméthoxybenzoïque :



qui donne, par l'action de l'acide iodhydrique, de l'acide gallique (Rosen). De ces faits, on peut tirer la formule de la narcotine et la représenter par le schéma suivant¹ :



Narcotine.



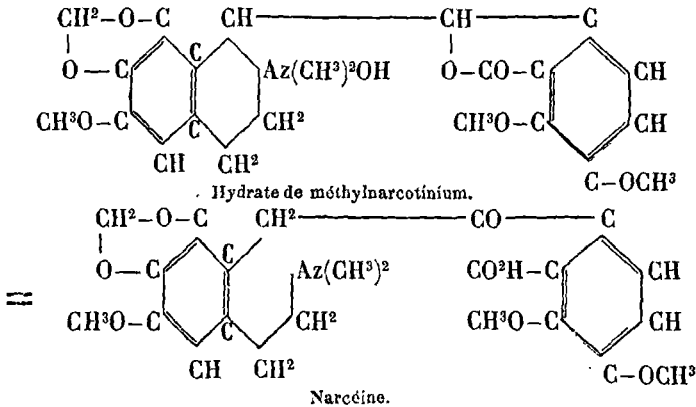
Elle a été découverte par Pelletier et sa composition a été établie par Anderson. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux et fond, anhydre, à $145^{\circ}2$, en perdant une molécule d'eau de constitution.

1. Il y a cependant dans cette formule une erreur, car l'acide gallique n'est pas un acide trioxybenzoïque 1.2.3.4., mais bien 1.3.4.3.

C'est une base tertiaire faible.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle donne un acide tribasique $C^{15}H^{15}AzO^8 + 3 H^2O$.

On l'obtient synthétiquement en traitant l'iodométhylate de narcotine par la potasse, ce qui en donne la constitution (Rosen, Freund et Frankfurter) :



ALCALOÏDES DE LA CHÉLIDOÏNE

La chélideine, qui appartient à la famille des papavéracées, contient au moins six alcaloïdes : la sanguinarine, la chélideine, l' α -et la β -homochélideine, la protopine et la chélérythrine. Ces divers alcaloïdes se trouvent aussi dans la sanguinaire.

SANGUINARINE $C^{20}H^{15}AzO^4 + H^2O$

Elle existe dans la racine de la sanguinaire (*Sanguinaria canadensis*), dans la racine de la grande chélideine (*Chelidonium majus*) et dans celle du *Glaucium luteum*.

Elle fond à 213° , est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le chloroforme, l'alcool et l'acétone. Ses solutions ont une fluorescence violette et sa saveur est amère. Elle est inactive sur la lumière polarisée. Elle provoque l'éternuement et est très toxique.

La chélideine fond à $135^\circ-136^\circ$. Elle est insoluble dans l'eau et peu toxique ; sa formule n'est pas déterminée avec certitude.

CHÉLÉRYTHRINE $C^{21}H^{17}AzO^4 + C^3H^6O$

C'est l'alcaloïde le plus abondant dans la racine de sanguinaire. Il fond à 203° et se dissout dans l'éther acétique avec une légère fluorescence bleue (Kœnig).

La β -homochélidonine, $C^{21}H^{21}AzO^5$, fond à 169° , et l' α -homochélidonine fond à 182° .

ALCALOÏDES DES MYRTACÉES

ALCALOÏDES DE L'ÉCORCE DE GRENADIER

L'écorce de racine de grenadier (*Punica granatum*) renferme quatre alcaloïdes découverts par M. Tanret. Ces alcaloïdes sont :

La *pelletièreine* $C^8H^{13}AzO$, liquide incolore assez soluble dans l'eau, distillant à 195° et dextrogyre;

L'*isopelletièreine* $C^8H^{15}AzO$, base qui ressemble à la précédente et est inactive sur la lumière polarisée;

La *méthylpelletièreine* $C^9H^{17}AzO$, liquide bouillant à 215° et dextrogyre;

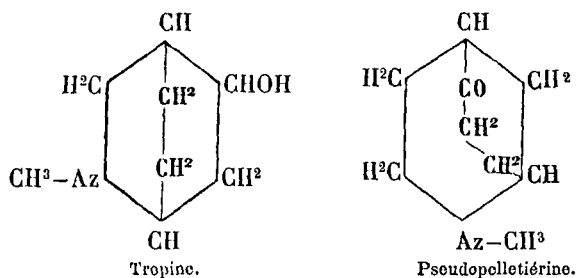
Enfin la *pseudopelletièreine* $C^9H^{15}AzO$, qui cristallise avec deux molécules d'eau en prismes fusibles à 46° . Elle bout à 246° ; c'est une base forte, très soluble dans l'eau. Sa constitution a été étudiée par MM. Ciamician et Silber qui l'ont désignée sous le nom de *granatonine*.

Elle se combine à l'hydroxylamine pour former une oxime.

C'est une base tertiaire dont l'iodométhylate se scinde sous l'influence des alcalis, en diméthylamine et en un corps huileux $C^8H^{10}O$, la *granatone*, qui est une dihydroacétophénone. Elle fournit, en effet, à l'oxydation, de l'acide phénylglyoxylique $C^6H^5 - CO - CO^2H$.

Hydrogénée, la pseudopelletièreine donne un corps à fonction alcoolique, la *granatoline* qui, déshydratée par l'acide iodhydrique, fournit la *granaténine* $C^9H^{15}Az$. Enfin celle-ci, distillée sur de la poudre de zinc, donne la propylpyridine 2. Ces diverses réactions conduisent les auteurs à adopter la formule suivante, qu'ils donnent sous réserve, et qui fait de la pseudopelletièreine

la cétone correspondant à un homologue nucléaire de la tropine :



ALCALOÏDES DES RENONCULACÉES

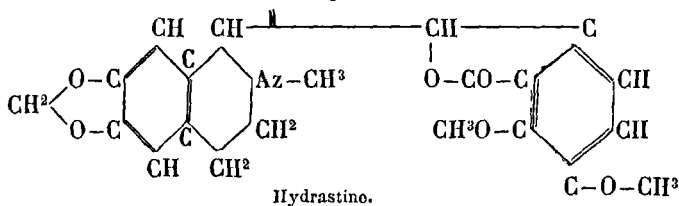
DELPHININE C²²H³⁵AzO⁶

La delphinine est contenue dans la staphysaigre (*Delphinium staphisagria*) où elle accompagne la staphysagrine. Elle fond à 120° ; elle est presque insoluble dans l'eau et très toxique. La *staphysagrine* C²²H³³AzO⁵ est amorphe, peu soluble dans l'eau, et fond à 90°.

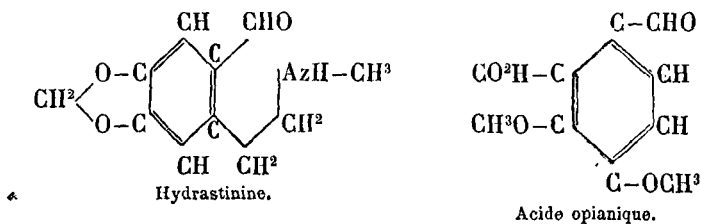
HYDRASTINE C²⁴H²⁴AzO⁶

L'hydrastine existe, à côté de la berbérine, dans la racine de l'*Hydrastis canadensis* (renonculacées). Elle a été signalée par Durand et isolée par Perrins. Elle fond à 132° ; elle est lévogyre.

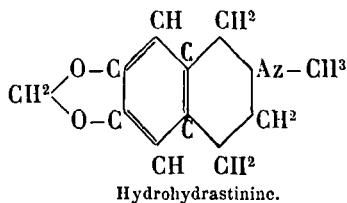
L'hydrastine, d'après les travaux de MM. Freund et Will, possède une constitution analogue à celle de la narcotine :



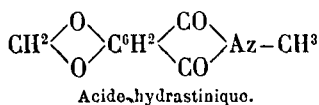
En effet, par oxydation ménagée, elle fournit de l'acide opianique et de l'hydrastinine :



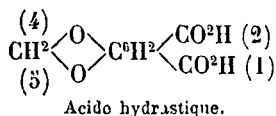
L'hydrastinine, hydrogénée, donne l'alcool correspondant qui perd de l'eau pour fermer la chaîne avec formation d'*hydrohydrastinine* :



L'hydrastinine est, comme la colarnine, un aldéhyde. Oxydé par le permanganate de potassium elle donne l'*acide hydrastinique* :

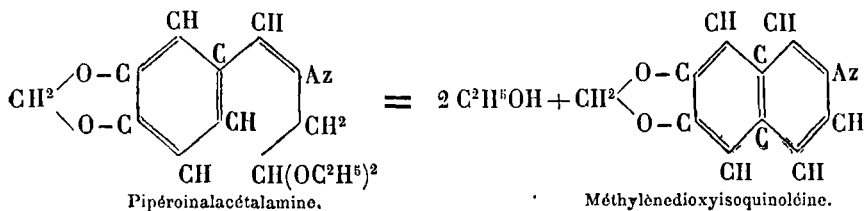


qui, par hydratation au moyen de la potasse, fournit l'*acide hydrastique* $C^6H^6O^3$, éther méthylénique correspond à l'acide métahémipinique :



L'acide azotique la transforme en acide apophyllénique. Tous ces faits cadrent bien avec la formule adoptée qui est appuyée par la synthèse de l'hydrastinine :

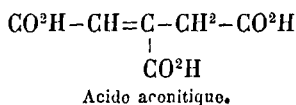
Le *pipéronalacétalamine* se condense, sous l'influence de l'acide sulfurique, pour donner la *méthylène-dioxyisoquinoléine* qui fond à 124° :



Cette isoquinoléine, combinée à l'iodure de méthyle, et hydrogénée par l'étain et l'acide chlorhydrique donne l'hydrohydrastinine, qui, oxydée par le bichromate de potassium, fournit l'hydrastinine (Fritsch).

ALCALOÏDES DES ACONITS

L'aconit napel (*Aconitum napellus*) renferme de l'aconitine, de l'aconine provenant du dédoublement de cette dernière, de la napelline et de l'homonapelline qui seraient combinées dans la plante, en partie au moins, à l'acide aconitique :



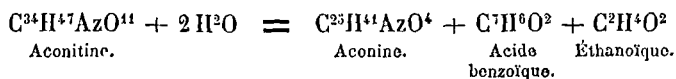
La formule de l'aconitine et de ses dérivés n'est pas encore fixée avec certitude; elle a donné lieu dans ces derniers temps, entre MM. Dunstan et Freund à une polémique, qui ne paraît pas terminée.



L'aconitine forme des prismes orthorhombiques ou des tables hexagonales. *

Elle fond à 198°,5. Elle est presque insoluble dans l'eau. Ses solutions sont lévogyres et possèdent une saveur amère et brûlante. Elle est très toxique et dilate la pupille comme l'atropine.

Chauffée avec de l'eau, à 150°, en tube scellé, elle se dédouble en acide benzoïque, en acide acétique et en aconine :



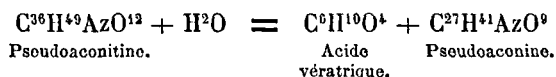
Chauffée simplement avec de l'eau à l'ébullition, l'aconitine donne naissance à de l'acide acétique, de l'acide benzoïque, de l'aconine et de l'isoaconitine (picroaconitine) qui n'est autre

chose qu'une benzoïlaconine, l'aconitine étant une benzoyl-acétylaconine.

L'*aconine* $C^{25}H^{41}AzO^9$ fond à 132° . Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool. En chauffant l'aconitine, celle-ci perd tout son acide acélique et laisse une base, la *pyraconitine*, qui se dédouble sous l'influence de l'eau à chaud en acide benzoïque et *pyraconine*, base lévogyre isomère de l'aconine (N. R. Dustan et F. H. Carr).

ALCALOÏDES DE L'ACONITUM FEROX

A côté d'un peu d'aconitine, cet aconit renferme de la *pseudoaconitine* $C^{36}H^{49}AzO^{12} + H^2O$ qui fond à 104° - 105° . Elle perd une molécule d'eau, au contact des acides minéraux ou de l'acide tartrique, et donne l'*apopseudoaconitine*. Elle fournit un dérivé monacétylé. La soude dédouble à 100° la pseudoaconitine en acide vératrique et en *pseudouaconine* :



L'*aconit du Japon* renferme un alcaloïde, la *japaconine* $C^{66}H^{88}Az^2O^{21}$ fusible à 184° - 186° . Il se dédouble par la potasse alcoolique en acide benzoïque et *japaconine*. L'aconit tue-loup (*Aconitum lycoctonum*) contient dans son rhizome et ses racines deux alcaloïdes, la *lycaconitine* $C^{27}H^{34}Az^2O^6 + 2H^2O$ fusible à 111° - 114° et la *myoconine* $C^{27}H^{34}Az^2O^6 + 5H^2O$ fusible à $143,5$ - 144° .

ALCALOÏDES DES RUBIACÉES

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS

La famille des rubiacées fournit des alcaloïdes très divers; la tribu des cofféacées fournit de la caféine qui peut être extraite du café et qui existe aussi dans le thé, le guarana, la kola et qui n'est autre chose qu'un uréide. La tribu des cinchonées fournit un grand nombre d'alcaloïdes présentant entre

eux des rapports étroits, enfin la tribu des ipécas fournit l'émétine.

Les alcaloïdes existent dans les quinquinas combinés à un tanin, l'acide quinotannique, et à un acide, l'acide quinique. Ces alcaloïdes sont en grand nombre et varient suivant les espèces qui les fournissent.

Voici la liste des principaux :

1° Alcaloïdes existant dans la plupart des quinquinas :

Cinchonine.	$C^{19}H^{22}Az^3O$
Hydrocinchonine.	$C^{19}H^{24}Az^3O$
Dicinchonine	$C^{19}H^{23}Az^3O$
Cinchonidine	$C^{19}H^{22}Az^3O$
Hydrocinchonidine.	$C^{19}H^{24}Az^3O$
Quinamine	$C^{19}H^{24}Az^3O$
Conquinamine.	$C^{19}H^{24}Az^3O$
Paricine.	$C^{16}H^{18}Az^2O$
Quinine.	$C^{20}H^{24}Az^3O^2$
Hydroquinine	$C^{20}H^{26}Az^3O^2$
Quinidine.	$C^{20}H^{24}Az^3O^2$
Hydroquinidine	$C^{20}H^{26}Az^3O^2$
Diconquinine	$C^{40}H^{46}Az^4O^3$

2° Alcaloïdes des écorces de Cusco :

Aricine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$
Cusconine	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$
Concusconine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$
Cuscamine	} formule indéterminée.
Cuscamidine	

3° Alcaloïde du remigia pedunculata :

Cupréine.	$C^{19}H^{22}Az^3O$
-------------------	---------------------

4° Alcaloïdes du remigia purdicana :

Cinchonamide.	$C^{19}H^{24}Az^2O$
Concusconine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$
Chairamine.	$C^{22}H^{26}Az^2O^4$
Conchairamine	$C^{22}H^{26}Az^2O^4$
Chairamidine	$C^{22}H^{26}Az^2O^4$
Conchairamidine	$C^{22}H^{26}Az^2O^4$

De tous ces alcaloïdes, les plus importants sont :

La quinine. $C^{20}H^{24}Az^2O^2$

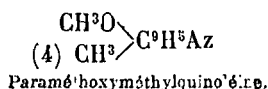
et la quinine de même formule,

La cinchonine. $C^{19}H^{23}Az^2O$

et la cinchonidine de même formule.

Ces alcaloïdes présentent le même noyau fondamental.

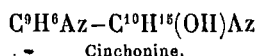
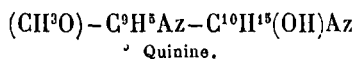
Fondue avec les alcalis, la quinine se scinde en *méthoxyquinoléine* $CH^3O-C^9H^6Az$ et en *p. méthoxylépidine* :



La cinchonine fournit de même la quinoléine C^9H^7Az et la lépidine $(4) CH^3-C^9H^6Az$ (1).

On peut, d'après cela, supposer que la quinine et la cinchonine ne diffèrent que par un groupement méthoxy- OCH^3 . Nous allons démontrer que cette supposition est fondée, en ramenant, par des transformations successives, les deux alcaloïdes à un seul et même dérivé, l'apocinchène.

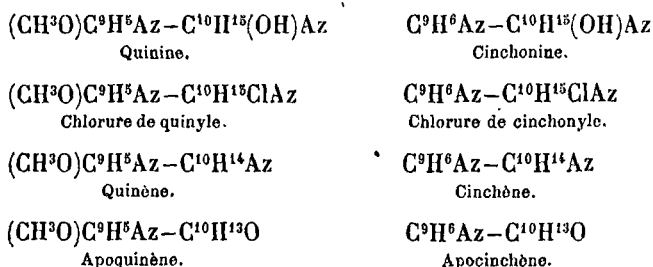
D'après l'expérience de la fusion avec les alcalis, nous pouvons supposer que la quinine renferme un groupement méthoxyquinoléique et la cinchonine un groupement quinoléique et leur donner alors les formules suivantes :



Transformation de la quinine et de la cinchonine en apocinchène. — La quinine et la cinchonine, traitées par le perchlore de phosphore, donnent naissance au remplacement de leur oxhydryle par un atome de chlore, et ces dérivés halogénés, traités par la potasse alcoolique à chaud, cèdent une molécule d'acide chlorhydrique pour donner des corps désignés sous le nom de *quinène* et de *cinchène*.

Le quinène et le cinchène, chauffés avec de l'acide chlorhy-

drique concentré ou avec de l'acide bromhydrique en tubes scellés à 190° se transforment, par perte d'ammoniaque et fixation d'eau, en apoquinène et en apocinchène. Les formules suivantes représentent ces diverses réactions :

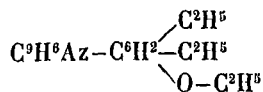


Or l'apoquinène, chauffé à 240°-250° avec du chlorure de zinc ammoniacal, remplace son groupe méthoxy par un groupement AzH^2 et donne l'amino-apocinchène :

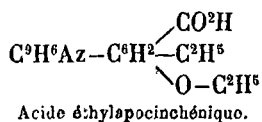


En effet, ce corps, diazoté à la façon ordinaire en présence de l'alcool, perd sa fonction amine et fournit l'apocinchène. Il s'en suit donc que la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, auxquelles il faut joindre la cupréine, possèdent le même noyau fondamental.

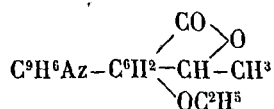
Constitution de l'apocinchène. — L'apocinchène est un phénol et donne, par sa fonction phénolique, un éther éthylique qui se transforme, par oxydation, en *acide éthylapocinchénique*. Représentons, *a priori*, l'éther éthylique de l'apocinchène par la formule suivante :



L'oxydation transforme un groupement éthyle en fonction acide et donne l'*acide éthylapocinchénique* :

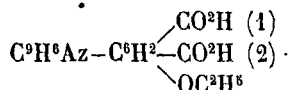


En même temps, il se forme la lactone désignée sous le nom d'*acide éthylxyapocinchénique* :



Acide éthylxyapocinchénique.

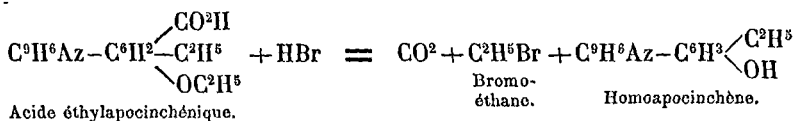
et un acide bibasique, l'*acide quinoléinephénétholdicarbonique* :



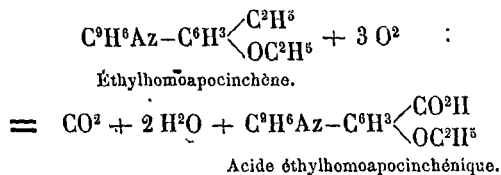
Acide quinoléinephénétholdicarbonique.

qui fournit avec facilité un anhydride et dont les deux groupements acides sont dès lors en position ortho.

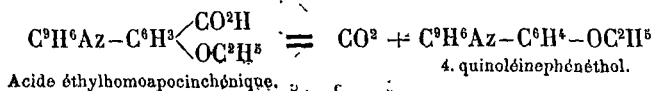
L'acide éthylapocinchénique, chauffé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, perd une molécule d'acide carbonique, saponifie sa fonction éther oxyde et donne l'*homoapocinchène* :



Transformé en éther éthylique et oxydé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'homoapocinchène fournit l'acide éthylhomoapocinchénique :

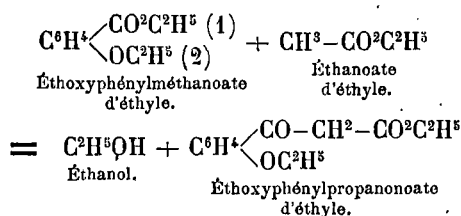


Si l'on chauffe le sel d'argent de cet acide, il perd de l'acide carbonique et fournit le 4-quinoléinephénéthol :

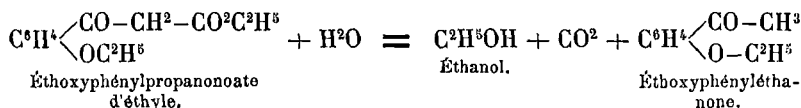


Enfin celui-ci, traité par l'acide bromhydrique à chaud, se saponifie et donne le *quinoléinephénol* ou *4-oxyphénylquinoléine* $C^9H^6Az-C^6H^4OH$ dont on a réalisé la synthèse.

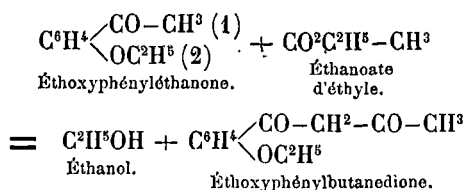
Synthèse de la 4-oxyphénylquinoléine. — On part de l'éther diéthylique de l'acide salicylique et on le traite par l'éther acétique et le sodium; on obtient ainsi, suivant la réaction normale, l'*éthoxyphénylpropanoate d'éthyle* :



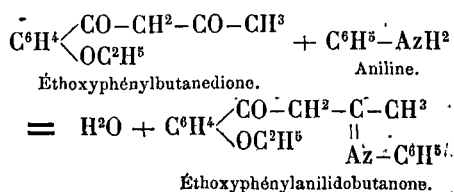
Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, cet éther fournit de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'*éthoxyphényléthanone* :



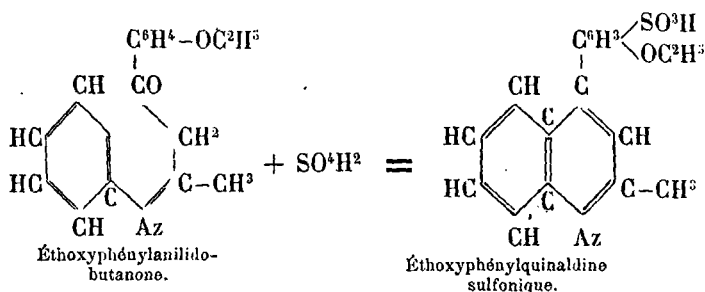
Cette cétone se condense avec l'éther acétique, en présence de l'éthylate de sodium, pour donner l'*éthoxyphénylbutanedione* :



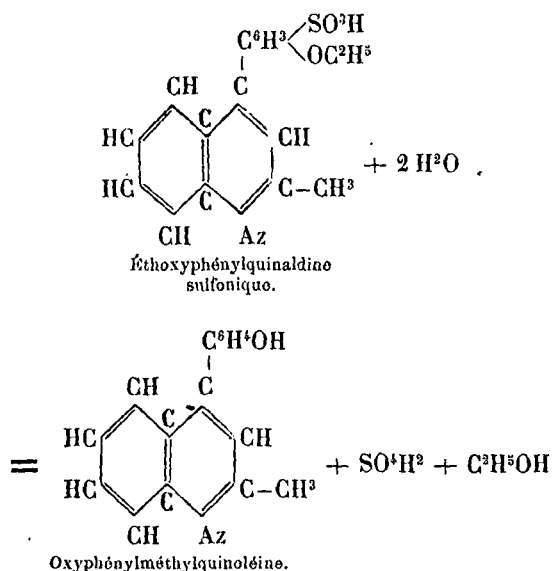
qui, chauffée avec de l'aniline en présence de l'acide acétique, donne un anilide :



Cet anilide se condense, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, en *éthoxyphénylquinaldine-sulfonique* :

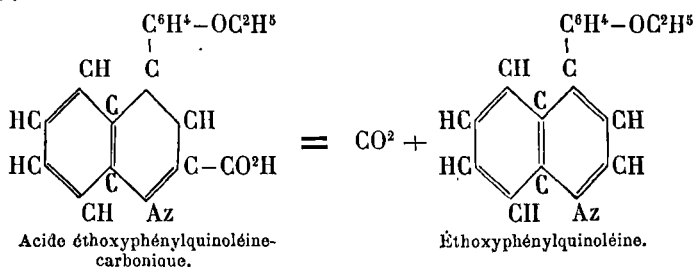


Cet acide sulfoné, chauffé avec de l'acide bromhydrique, perd son groupement sulfoné, en même temps que sa fonction éther est saponifiée, et l'on obtient la *4-oxyphénylméthylquinoléine* :

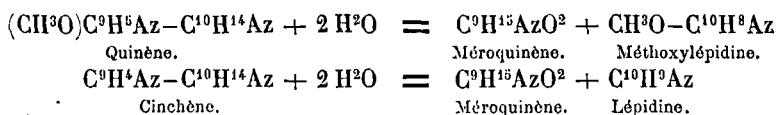


Cette oxyphénylméthylquinoléine éthylée et oxydée se transforme en *acide phénylquinoléinecarbonique* qui perd de l'acide carbonique à 250°. Il se forme ainsi de l'*orthoéthoxy-*

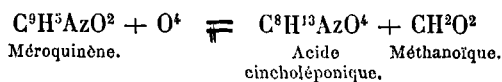
phényl-4-quinoléine qui, saponifiée, fournit une *orthoxyphényl-quinoléine* identique à celle qu'on obtient en partant de l'apocinchène :



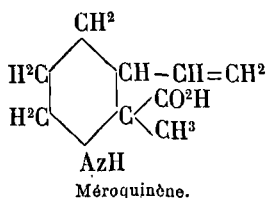
Dédoublément du quinène et du cinchène en méroquinène. — Le quinène et le cinchène, chauffés avec de l'acide phosphorique aqueux à 170°-180°, se dédoublent, en fixant deux molécules d'eau, en *méroquinène*¹ et en méthoxylépidine pour le quinène, et en lépidine pour le cinchène :



Le méroquinène donne par oxydation au moyen de l'acide chromique, l'acide cincholéponique² et de l'acide formique :



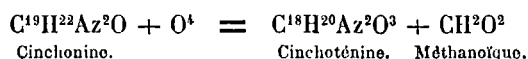
ce qui conduit M. Skraup à admettre une liaison éthylnique dans la chaîne latérale et à le représenter par la formule suivante :



Action des agents d'oxydation sur la quinine et la cincho-

1. Ce mot méroquinène vient de μέρος, qui veut dire *partie*.
 2. Λοιπον en grec veut dire *le reste*.

nine. — Le permanganate de potassium oxyde à froid la cinchonine et donne la *cinchoténine* (E. Caventou et Willm) :



A chaud, l'oxydation est plus profonde; il se forme surtout de l'*acide α -carbocinchomérique* (acide pyridinetricarbonique) $\text{C}^5\text{H}^2\text{Az}(\text{CO}^2\text{H})^3$ 2.3.4.

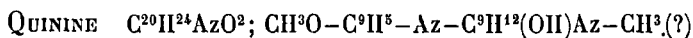
L'acide chromique oxyde la cinchonine et la cinchonidine; il se forme dans cette réaction de l'*acide cinchoninique* (γ -quinoléinecarbonique) $\text{C}^9\text{H}^6\text{Az}-\text{CO}^2\text{H}$ (4).

La quinine et la quinidine fournissent dans les mêmes conditions l'*acide quininique*¹ (6) $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^9\text{H}^5\text{Az}-\text{CO}^2\text{H}$ (4) (acide paraméthoxycinchoninique) et il se forme en même temps de l'acide cincholéponique.

Transformation de la quinine et de la cinchonine en bases toxiques. — Chauffées avec de l'acide acétique, la cinchonine et la quinine ouvrent un de leurs anneaux au point d'attache avec l'azote et la fonction phénolique qui y est attachée se transforme en fonction cétonique pendant que l'azote se transforme en groupement imine.

Les corps ainsi formés sont désignés sous les noms de *cinchotoxine* et de *quinotoxine*. Ils donnent avec la phénylhydrazine des hydrazones, sont très toxiques et ne possèdent pas de propriétés antipyrétiques.

La cinchotoxine est peut-être identique à la *cinchonicine*.



La quinine a été découverte par Pelletier et Caventou. Sa composition fut établie par Liebig. MM. Grimaux et Arnaud en ont fait une synthèse partielle en méthylant la cupréine. Les principaux faits qui ont servi jusqu'ici à établir sa constitution sont dus à M. Skraup. Elle existe surtout dans le quinquina jaune, mais le quinquina gris et le quinquina rouge en renferment une certaine quantité.

1. Il ne faut pas confondre cet acide avec l'acide quinique qui n'est pas azoté.

La quinine forme divers hydrates dont le mieux défini est celui qui renferme $3H^2O$. La quinine anhydre fond à 172° ; elle est lévogyre. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Une solution de sel de quinine additionnée d'eau de brome jusqu'à coloration jaune persistante, puis d'ammoniaque très étendue (1 p. 100), se colore en rouge (E. Blaise). Par addition d'ammoniaque concentrée, la teinte passe au vert.

La quinine est biacide et se combine successivement avec une, puis deux molécules d'iodure de méthyle; la première de ces combinaisons chauffée avec de la soude donne la méthyl-quinine.

On utilise le plus souvent comme fébrifuges le sulfate et le chlorhydrate basiques.

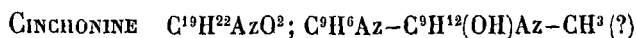
Le *sulfate basique* $(C^{20}H^{24}Az^2O^3)_2SO^4H^2 + 8H^2O$ est peu soluble dans l'eau, mais soluble en présence d'acide sulfurique avec lequel il fournit un *sulfate neutre* bien cristallisé :



C'est surtout le premier de ces sels qui est utilisé en thérapeutique.

Le sulfate neutre en solution dans l'alcool, additionné, en quantité calculée, d'acide iodhydrique en solution aqueuse et d'iode en solution alcoolique, donne naissance à un composé désigné sous le nom d'*hérapathite* $4C^{20}H^{24}Az^2O^3, 3SO^4H^2, 2HI, I^2 + 6H^2O$. Ce corps forme des tables rectangulaires de couleur verte qui polarisent la lumière comme la tourmaline.

La *quinidine* $C^{20}H^{24}Az^2O^3$ a été découverte par Henry et Delondre dans les liqueurs mères des alcaloïdes du quinquina. Anhydre, elle fond à $169^\circ 6$; elle est dextrogyre.



Elle accompagne la quinine dans l'écorce de quinquina gris (*Cinchona huanucò*) où elle a été découverte par Pelletier et Caventou. Ce fut Laurent qui établit la formule qu'on lui attri-

buc aujourd'hui. On la retire des eaux mères de la fabrication du sulfate basique de quinine.

Elle est à peu près insoluble dans l'eau, très peu soluble dans le chloroforme et peu soluble dans l'alcool absolu, moins de 1 p. 100 à la température ordinaire; elle est peu soluble dans l'éther et soluble dans environ 50 fois son poids de benzène. La cinchonine fond à 268°8. Elle se sublime dans le vide sans altération; elle est dextrogyre.

La *cinchonidine* $C^{19}H^{22}Az^2O$, découverte par Winckler, existe dans l'écorce de quinquina maracaïbo. On l'extrait des eaux mères de la fabrication du sulfate de quinine.

Elle est soluble dans l'alcool et peu dans l'éther. Elle fond à 210°5 et se sublime dans le vide; elle est lévogyre.

CUPRÉINE $C^{19}H^{22}Az^2O^2$

On extrait la cupréine du *Remigia pedunculata* où elle a été découverte par MM. Paul et Cownley.

La cupréine fond anhydre à 197°-198°; elle est lévogyre.

Chauffée en tube scellé à 100° avec un atome de sodium en solution dans l'alcool méthylique et une molécule de chlorure de méthyle, elle donne la quinine (Grimaux et Arnaud).

Les homologues du chlorure de méthyle donnent des homologues de la quinine désignés sous les noms de : *quinéthylène*, *quinopropylène*, *quino-isopropylène*.

ÉMÉTINE $C^{30}H^{40}Az^2O^5$

On retire l'émétine des racines de divers ipécas, entre autres du *Cephalis ipecacuanha*, où elle existe à côté de la *céphéline*.

L'émétine forme de fines aiguilles peu solubles dans l'eau, environ 1 pour 1 000 à froid, très solubles dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone, peu dans la ligroïne et le benzène froid. Elle fond à 60° et possède une saveur amère. L'émétine est toxique.

C'est une diamine tertiaire qui se combine à froid avec une seule molécule d'iodure de méthyle. Traitée par l'acide iodhy-

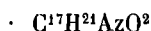
drique, elle donne quatre molécules d'iodure de méthyle. Traitée par l'acide nitrique, elle fournit des produits sentant fortement le musc.

La *céphéline* $C^{14}H^{20}O^2Az$ fond, cristallisée dans l'éther, à 96° - 98° . Elle est émétique (Paul et J. Cownley).

ALCALOÏDES DES SOLANÉES

On a isolé des solanées sept alcaloïdes différents qui sont : l'atropine, l'hyoscyamine, la pseudohyoscyamine, l'hyoscine (scopolamine), l'atropamine (apoatropine), la belladonine et la nicotine.

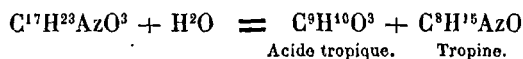
Groupe de l'atropine. — L'atropine, l'hyoscyamine et la pseudohyoscyamine sont isomériques et répondent à la formule brute $C^{17}H^{23}AzO^3$. L'atropaminé et la belladonine sont également isomériques et ont pour formule :



elles diffèrent par conséquent des précédentes par une molécule d'eau. L'hyoscine répond à la formule $C^{17}H^{21}AzO^1$.

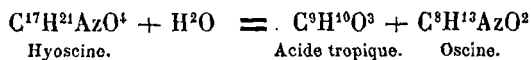
Chauffés avec de l'acide chlorhydrique ou de l'eau de baryte, ces corps sont dédoublés en une base et un acide.

L'atropine et l'hyoscyamine se dédoublent en acide tropique et en tropine :



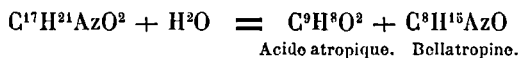
La pseudohyoscyamine se dédouble en acide tropique et en une base isomère de la tropine.

L'hyoscine se dédouble en acide tropique et en oscine $C^8H^{13}AzO^2$:

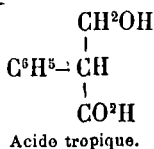


L'atropamine et la belladonine se décomposent sous l'in-

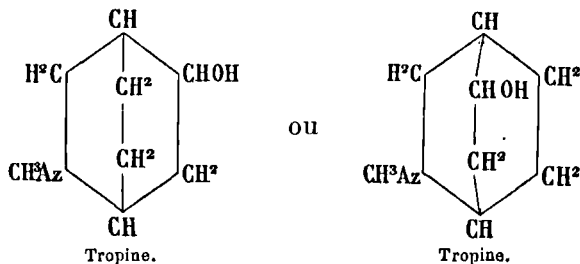
fluence de l'acide chlorhydrique bouillant en acide atropique et en bellatropine isomère de la tropine :



Constitution de l'atropine. — L'atropine se dédouble en acide tropique qui n'est autre que l'acide phénylhydracrylique :



et en tropine $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{AzO}$, dont nous allons établir la constitution. Pour cela, supposons le problème résolu et représentons la tropine par la formule de M. Merling, que l'on peut écrire de deux façons différentes :

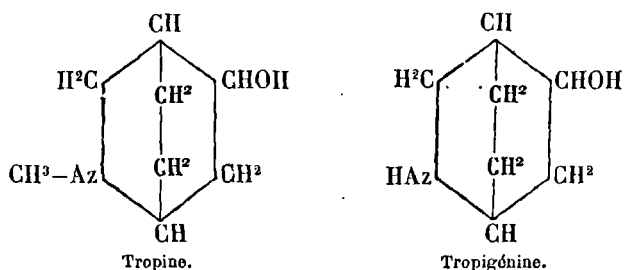


Nous voyons qu'elle représente deux noyaux, l'un pyridique et l'autre benzénique ayant quatre atomes de carbone communs.

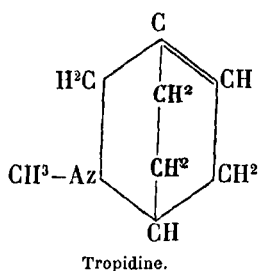
La tropine apparaît comme une base tertiaire et, en effet, elle se combine aux iodures d'alcoyles pour donner des iodures de pyridinium quaternaires.

Elle renferme un groupement méthyle fixé à l'azote ; car si l'on oxyde la tropine par le permanganate de potassium en liqueur alcaline, elle perd un groupement CH^2 et donne une base secondaire, la *tropigénine*, qui, traitée par l'iodure de méthyle et la potasse, régénère la tropine. Nous savons que les groupements méthyle, fixés à l'azote du groupement pyridique, s'oxydent avec facilité et disparaissent à l'état d'acide carbo-

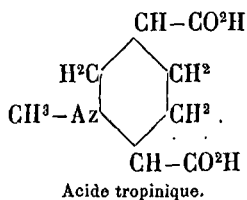
nique. Or la régénération de la tropine à partir de la tropigénine est la démonstration qu'il y a un CH^3 fixé à l'azote :



La tropine renferme une fonction alcool. Elle fournit, en effet, avec facilité des éthers et chauffée, avec l'acide chlorhydrique, elle se déshydrate en donnant un corps à fonction éthylnique, la tropidine :



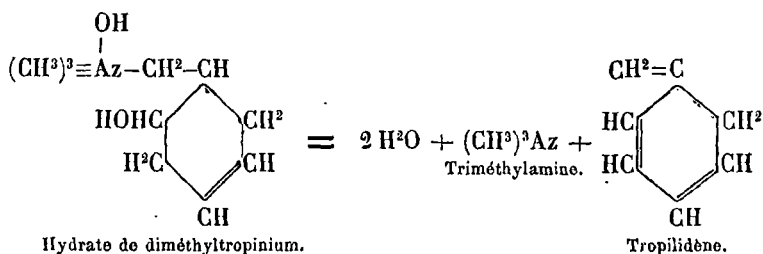
Comme nous l'avons dit, la tropine représente l'union de deux noyaux, nous allons d'abord montrer qu'elle renferme un noyau pyridique. Oxydons-la au moyen de l'acide chromique, nous obtenons, par destruction du noyau benzénique, un *acide tropinique*, corps à chaîne pyridique :



En effet, cet acide, distillé en présence de chaux, perd ses deux groupements acides et fournit la *1-méthylpipéridine* que l'on obtient facilement par méthylation de la pipéridine.

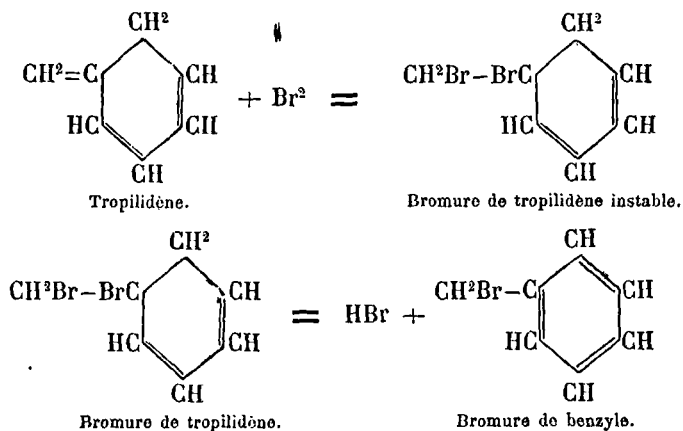
et donnent, par action de l'oxyde d'argent, des hydrates d'ammonium quaternaires.

L'hydrate de diméthyltropinium se décompose, sous l'influence de la chaleur, en donnant deux molécules d'eau, une molécule de triméthylamine et une molécule d'un carbure d'hydrogène, le *tropilidène*; c'est là une réaction tout à fait comparable à celle que donne l'hydrate de triméthylpipéridinium :



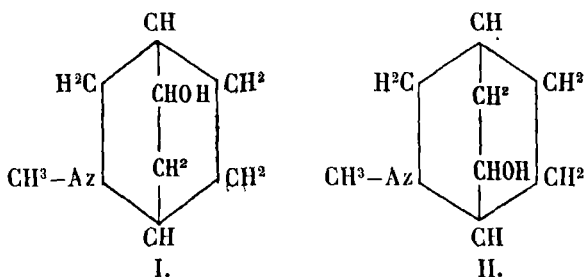
L'hydrate de diméthyltropidinium se dédouble d'une façon analogue en triméthylamine et tropilidène, mais ne fournit qu'une molécule d'eau.

Or, le tropilidène ainsi formé est bien un carbure benzénique; en effet, il fixe deux atomes de brome et fournit un dibromure instable qui perd une molécule d'acide bromhydrique en donnant le bromure de benzyle :



Voilà donc démontrée la présence du noyau benzénique dans la molécule.

Il reste maintenant à fixer la place de la fonction alcoolique dans la molécule, et la tropine peut être représentée par l'une des deux formules suivantes :

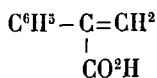


On considère sans preuves certaines que la tropine répond au schéma I.

L'atropine, comme on le verra plus loin, n'est autre chose que l'éther phénylhydracrylique de la tropine.

Synthèses et transformations réciproques. — L'acide tropique se combine à la tropine, corps à fonction basique et alcoolique, pour donner d'abord du tropate de tropine. Ce sel chauffé au bain-marie à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, se transforme en atropine (Ladenburg), la fonction acide de l'acide tropique éthérifiant cette fois la fonction alcool de la tropine.

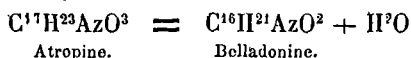
L'acide atropique :



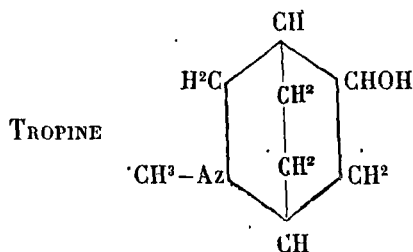
éthérifie la tropine dans les mêmes conditions pour donner de l'atropamine ou apoatropine.

L'hyoscyamine, chauffée dans le vide au-dessus de son point de fusion, se transforme lentement en atropine. Cette même transformation s'effectue en deux heures, à froid, si l'on abandonne l'hyoscyamine avec de l'alcool additionné de 10 p. 100 de lessive de soude.

L'hyoscyamine et l'atropine, en se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique fumant, se transforment, par perte d'une molécule d'eau, en belladonine :



Enfin, la belladonine se forme encore lorsqu'on maintient l'atropamine à la température de 120°-130°.



La tropine est cristallisée; elle fond à 61° et bout à 229°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool et ne possède pas le pouvoir rotatoire. Elle est fortement alcaline et fournit avec les acides des sels bien cristallisés. Chauffée avec de l'amylate de sodium, elle donne naissance à la pseudotropine, inactive sur la lumière polarisée. Elle se combine avec les acides organiques par sa fonction alcool, pour donner des éthers désignés sous le nom de *tropéines*. On les obtient le plus facilement en faisant réagir les chlorures d'acides ou les acides en présence d'acide chlorhydrique sur la tropine.

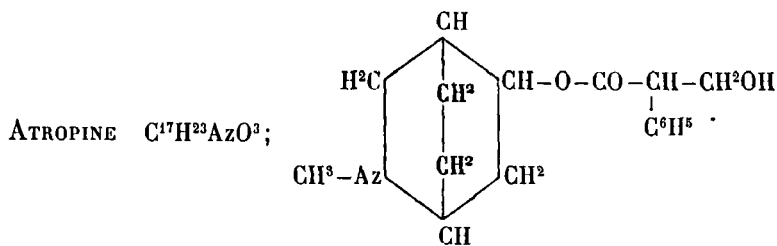
La *phénylglycolytropéine* $\text{C}^{\text{O}}\text{H}^{\text{O}} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{OC}^{\text{O}}\text{H}^{\text{O}}\text{Az}$ a été désignée sous le nom d'*homatropine*; elle est mydriatique. Telle est encore la *métoxybenzoyltropéine*. L'atropine n'est autre chose que la tropyltropéine.

La tropine oxydée fournit la cétone correspondante que l'on désigne sous le nom de *tropinone*.

La *pseudotropine*, obtenue par hydrogénation de la tropinone ou par transformation de la tropine, fond à 108°, bout à 240°-241° et donne de la tropidine par déshydratation.

Ces deux observations conduisent à considérer la pseudotropine comme un isomère stéréochimique de la tropine, l'un des dérivés étant un isomère *cis* et l'autre un isomère *trans* (Willstätter). Cette conclusion nécessite une dissymétrie particulière de la molécule. On a invoqué pour l'expliquer que le groupement méthyle fixé à l'azote n'était pas dans le plan qui contient le centre de gravité des atomes de carbone formant le double anneau. Cette conclusion n'est pas nécessaire,

car l'hypothèse la plus simple est que les centres de gravité des atomes de carbone qui forment le double anneau ne sont pas dans un même plan; en effet, on trouve, en considérant la formule stéréochimique de la tropine, que les centres de gravité primitifs des atomes de carbone qui composent la molécule sont dans trois plans se coupant suivant une même droite et faisant entre eux des angles de 120° . Dès lors, ces trois plans n'étant point semblables, l'oxyhydrile éthérifié ou non sera tantôt du côté du plan contenant l'azote, en position *cis*, par exemple, tantôt en position *trans* du côté du plan purement carboné et hydrogéné.



Syn. : Daturine.

L'atropine est l'isomère inactif, au point de vue optique, de l'hyoscyamine.

Elle existe dans la belladone, la jusquiame et le datura.

Elle fond à 114° . Elle est soluble dans trois cents parties d'eau froide, extrêmement soluble dans l'alcool et moins dans l'éther. On a préparé des atropines actives en combinant les acides tropiques droit et gauche avec la tropine. L'atropine droite ainsi obtenue fond à 110° - 120° , mais l'atropine gauche qui devrait être identique à l'hyoscyamine offre avec elle beaucoup de ressemblance sans qu'on puisse cependant les confondre. Elle constitue vraisemblablement un isomère stéréochimique facile à prévoir d'après ce que nous avons dit à propos de la pseudotropine.



Syn. : Atropamine.

On l'obtient synthétiquement en dissolvant à froid l'atropine dans l'acide sulfurique, ou par l'évaporation en solution chlor-

hydrique de l'atropate de tropine; elle fond à 60°-62°. Chauffée à 120°-130° elle se transforme en belladonine. C'est suivant toute vraisemblance un isomère stéréochimique de ce dernier alcaloïde.

BELLADONINE $C^{17}H^{21}AzO^2$

Elle existe dans l'atropine commerciale d'où on peut l'extraire par un traitement à l'eau de baryte bouillante dans laquelle elle est insoluble.

Elle se forme, comme nous l'avons vu, par l'action de l'acide sulfurique sur l'atropine et l'hyoscyamine, ou par l'action de la chaleur sur l'apatoropine. Elle est très peu soluble dans l'eau et se dédouble lorsqu'on la chauffe avec cette dernière, longtemps et à haute température, en acide atropique et en *bellatropine* qui cristallise en beaux prismes incolores et dont le chloroplatinate fond à 202°.

HYOSCYAMINE $C^{17}H^{23}AzO^3$

Elle existe dans les semences de *Hyoscyamus niger* et *albus*, dans le datura et la belladone à côté de l'atropine. Elle fond à 108°5, est lévogyre et se transforme facilement en atropine, comme nous l'avons vu.

HYOSCINE $C^{17}H^{21}AzO^4$

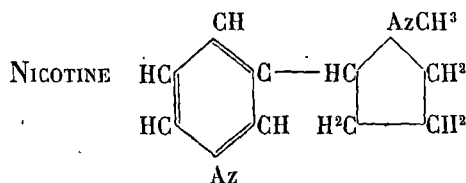
Syn. Scopolamine.

Elle existe à côté de l'hyoscyamine dans la jusquiame et dans les racines du *Scopolia atropoides*. Elle a une consistance de masse dure, fusible à 55°. Elle est mydriatique et se dédouble, par l'ébullition avec les alcalis, en acide tropique et en *oscine* qui cristallise en rhomboèdres, fond à 106° et bout à 241°-243°.

PSEUDOHYOSCYAMINE $C^{17}H^{23}AzO^3$

Elle a été découverte par Merck dans le *Duboisia myoporoïdes*. Elle cristallise dans le chloroforme éthéré en aiguilles jaunes fusibles à 133°-134°. Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, il est plus soluble dans l'alcool et le chloroforme; il est lévogyre. La pseudohyoscyamine se dédouble, sous l'in-

fluence de la soude en solution alcoolique, ou de l'eau de baryte, en acide tropique et en une base différente de la tropine et de la pseudotropine.



Syn. : Pyridylméthyltétrahydropyrrol, pyridyl-3-méthylpyrrolidine.

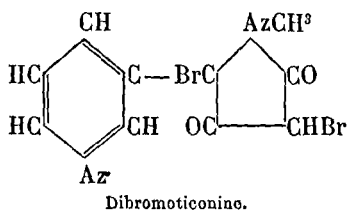
La nicotine se trouve combinée à l'acide malique dans les différentes sortes de tabac utilisées par les fumeurs. Elle est lévogyre et constitue un violent poison. Elle est soluble dans l'eau, possède une odeur spéciale et une saveur brûlante. Elle bout à 247°.

C'est une base bi-acide.

Les oxydants énergiques la transforment en acide 3-pyridine-carbonique, que l'on désigne du reste à cause de cela sous le nom d'*acide nicotique*.

Hydrogénée par le sodium en présence de l'alcool, elle fournit une *hexahydronicotine*.

Traitée par le brome, en présence de l'eau, elle donne une *dibromoticonine* $C^{10}H^8Br^2Az^2O^2$:



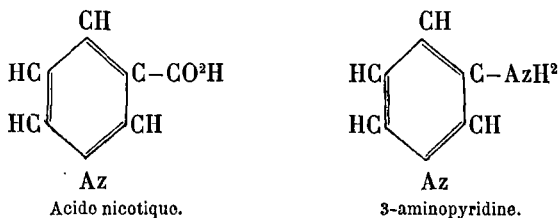
qui se décompose par l'eau de baryte en méthylamine, acide malonique et acide nicotique.

La nicotine se combine au chlorure de benzoyle, mais il y a rupture du noyau pyrrolique, car, sous l'influence de l'éthylate de sodium, on régénère une base secondaire isomère de la nicotine, la *métanicotine*, qui bout à 275°-278°.

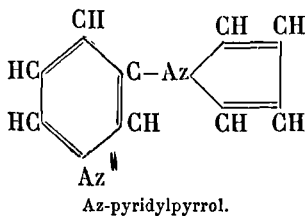
La formule de constitution de la nicotine, telle que nous

l'avons adoptée et qui a été établie par M. Pinner, a reçu une confirmation par un commencement de synthèse due à MM. A. Pictet et P. Crépieux qui ont préparé synthétiquement l'*iodométhylate de nicotine*.

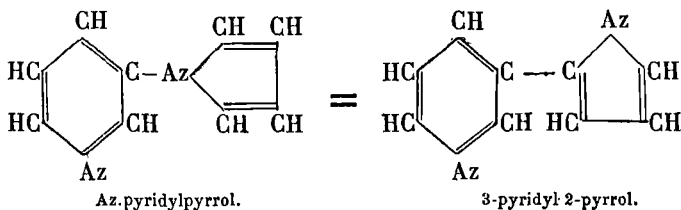
On part de l'acide nicotique que l'on transforme en amide, puis l'on traite cet amide par le brome en présence de la potasse, ce qui fournit la *3-aminopyridine* :



On combine cette amine à l'acide mucique et l'on distille ce sel au bain de sable. Il se forme ainsi de l'*Az-pyridylpyrrol*, l'acide mucique ayant créé à la façon ordinaire un groupe pyrrol sur la fonction amine primaire :

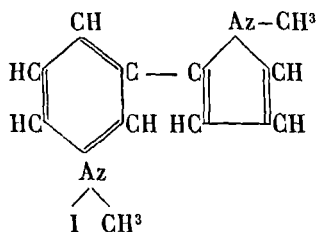


Ce pyridylpyrrol, passant dans un tube chauffé au rouge faible, subit une transposition moléculaire et le noyau pyridique se fixe par le carbone 3 en position 2 sur le noyau pyrrolique :



Ce pyridylpyrrol, transformé en dérivé potassé et chauffé avec

l'iodure de méthyle, donne l'iodométhylate d'un pyridylméthylpyrrol :



Or ce composé est identique à l'*iodométhylate de nicotine* que l'on prépare en oxydant la nicotine par le ferricyanure de potassium, ce qui enlève quatre atomes d'hydrogène au groupement pyrrolique (Cahours et Étard), et en traitant la nicotine ainsi formée par l'iodure de méthyle (Blau).

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES

Le genre *strychnos* renferme des plantes qui contiennent trois alcaloïdes différents : la strychnine, la brucine et la curarine.

La noix vomique renferme de la strychnine, 0,5 p. 100, et de la brucine, 2 p. 100. La fausse augusture, écorce du même arbre, (*Strychnos nux vomica*) renferme 2,5 p. 100 de brucine et une petite quantité de strychnine. La fève de Saint-Ignace (*Strychnos Ignatii*) contient 1,5 p. 100 de strychnine et moins de brucine. Les racines du *Strychnos colubrina* et du *Strychnos tieuté* renferment aussi ces deux alcaloïdes. Enfin le curare, extrait de diverses plantes appartenant au genre *strychnos* et en particulier du *Strychnos toxifera*, renferme de la curarine.



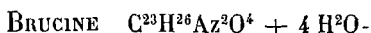
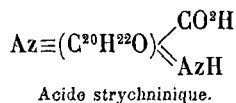
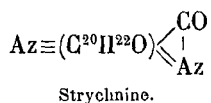
Elle a été découverte par Pelletier et Caventou dans la fève de Saint-Ignace ; c'est Regnault qui donna la formule aujourd'hui adoptée.

La strychnine fond à 285° et bout à 270° sous 5 millimètres de pression. C'est une base tertiaire monoacide, un de ses

atomes d'azote n'étant pas basique. L'acide azotique l'oxyde en donnant, entre autres produits, de l'acide picrique et un acide $C^{10}H^8Az^3O^8$ qui perd de l'acide carbonique avec facilité et laisse un corps qui paraît être une *dioxydinitroquinoléine* ou une *dioxydinitro-isoquinoléine*. L'eau oxygénée, l'acide chromique ou le permanganate de potassium l'oxydent en donnant un acide monobasique, l'*acide strychnique* $C^{11}H^{11}AzO^3 + H^2O$ (Hannriot et Plugge). Distillée avec de la poudre de zinc, elle fournit une lutidine. Distillée sur la chaux, elle donne entre autres produits de la β -picoline et du scatol.

Traitée par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, elle fournit une coloration violette remarquable.

M. Tafel considère la strychnine comme étant l'anhydride interne d'un imide acide auquel il donne le nom d'*acide strychninique* et il représente ces deux corps par les formules suivantes :



La brucine a été découverte dans l'écorce de fausse augustinure par Pelletier et Caventou; sa formule a été établie par Regnault. Elle existe aussi dans la liane appelée blay-hitam appartenant au genre *strychnos*. Elle fond à 100° dans son eau de cristallisation. Anhydre; son point de fusion est situé à 178°. Elle constitue une base monoacide tertiaire.

Chauffée avec l'acide chlorhydrique à 140°, elle dégage deux molécules de chlorure de méthyle, ce qui indique la présence de deux groupes méthoxy. Fondue avec la potasse, elle donne toute une série de bases pyridiques et la tétrahydroquinoléine. Distillée avec de la chaux, elle fournit de la β -picoline et de la β -éthylpyridine.

On sépare facilement la strychnine de la brucine qui l'accompagne au moyen de l'acide azotique. L'azotate de strychnine

crystallise facilement, l'azotate de brucine est à peu près incristallisable.

La brucine se colore en rouge intense sous l'influence de l'acide nitrique. Cette coloration disparaît quand on chauffe et devient violette par addition de chlorure d'étain.

Curarine. — La curarine a été retirée du curare par Bous-singault et Roulin.

Elle est très toxique. Sa formule n'est pas établie avec certitude, elle serait $C^{10}H^{16}Az$ ou $C^{18}H^{36}Az$.

ALCALOÏDES DIVERS

BUXINE $C^{18}H^{24}AzO^3$

Syn. : Bëbirine, pélosine.

On la trouve dans l'écorce de buis (*Buxus sempervirens*), dans la racine du *Botroyopus platyphylla* et dans l'écorce du *Nectandra Rhodiei* où elle serait accompagnée de la *parabuxine* de la *buxinidine* et de la *parabuxinidine* (Barbaglia).

La buxine est une poudre blanche, amorphe, fusible à 198°, peu soluble dans l'eau. Traitée par la potasse en fusion, elle donne de la méthylamine, de la diméthylamine, des dérivés pyrroliques et pas de quinoléine.

CYTISINE $C^{14}H^{14}Az^2O$

Syn. : Ulexine, sophorine.

On la trouve dans les semences du cytise (*Cytisus laburnum*), dans l'*ulex europæus* et le *sophora tomentosa*. C'est une base forte, fusible à 252°; elle est lévogyre et toxique. Elle fournit du pyrrol à la distillation en présence des alcalis caustiques et probablement une base pyridique.

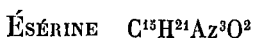
ERGOTININE $C^{36}H^{40}Az^4O^6$

L'ergotinine se retire de l'ergot de seigle, mycelium condensé du *Claviceps purpura* (Champignons).

Elle a été découverte par Tanret.

Elle forme de petites aiguilles prismatiques et se colore à la lumière, notamment en solution alcoolique. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans 200 parties d'alcool à 95° à la température de 20°. Ses solutions possèdent une forte fluorescence violette; elle est dextrogyre. C'est une base faible sans réaction alcaline, et dont les sels ont une réaction acide.

On trouve dans l'ergot, à côté de l'ergotinine cristallisée une ergotinine amorphe qui se produit vraisemblablement par transformation du composé cristallisé.

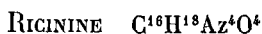


Syn. : Physostigmine.

On la retire des fèves de Calabar (*Physostigma venenosum*) où elle existe à côté de l'*éséridine* et de l'*éséramine*. Elle fond à 105°-106°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone; elle est peu soluble dans l'eau. L'*ésérine* n'a pas de saveur et est un violent poison. Elle possède une forte réaction alcaline et est monacide.

Distillée sur de la poudre de zinc, elle fournit, entre autres produits, de la méthylamine (Petit et Polonowsky).

L'*éséramine* $\text{C}^{16}\text{H}^{25}\text{Az}^4\text{O}^3$ forme des aiguilles fusibles à 238°. Elle est inactive au point de vue physiologique.

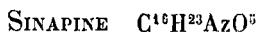


La ricinine existe dans le tourteau de ricin. Elle est surtout contenue dans le testa de la graine.

Elle forme des tables rectangulaires blanches, fusibles à 194°. Elle possède une saveur amère. Elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme, le benzène et l'éther.

La ricinine ne possède pas les propriétés des alcaloïdes car elle ne fournit pas de sels. Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit l'*acide ricininique* $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^4$ dont l'éther diméthylque constitue la ricinine. Il fond à 295°. Le sulfate ferreux fournit avec lui la coloration rouge jaunâtre des acides pyridinecarboniques.

Il ne faut pas confondre la ricinine avec la *ricine*, ferment albuminoïde contenu dans les semences de ricin et qui est très toxique.



La sinapine existe à l'état d'isosulfocyanate dans la moutarde blanche et elle provient du dédoublement de la sinalbine (voy. ce mot) sous l'influence de la myrosine en : sucre, sulfate de sinapine et en essence de moutarde de la sinalbine. Libre, elle est très instable et se dédouble par ébullition avec les alcalis en *choline* $\text{C}^3\text{H}^{15}\text{AzO}^2$ et en *acide sinapique* $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^5$.



On retire cet alcaloïde du genêt à balai (*Spartium scoparium*). Il forme un liquide bouillant à 311°. Il se comporte comme une base biacide et est utilisé comme cardiaque. Oxydé, il fournit de l'*oxyspartéine* $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}$ fusible à 83-84°, de la *dioxy-* et de la *trioxyspartéine*. Distillé sur la poudre de zinc, il donne de la diéthylméthylamine, de la pyridine, de la 2-méthylpyridine et une triméthylpyridine 2.3.6.

GLUCOSIDES

On désigne sous le nom de glucosides des composés définis qui se scindent, sous l'influence des agents d'hydratation : acides étendus, alcalis ou ferments solubles, en une ou plusieurs molécules d'un sucre et en produits divers.

Les glucosides sont très abondants dans la nature. Tantôt ils ne fournissent dans leur dédoublement par hydratation que plusieurs molécules de sucre et nous les avons étudiés (t. I. p. 582 et suivantes); tantôt, au contraire, ils se dédoublent en une ou plusieurs molécules de sucre et en substances définies, très variées. Les premiers de ces glucosides semblent constituer pour les plantes ou les animaux des réserves alimentaires et, en effet, sous l'influence de certains ferments hydra-

tants, ces glucosides reviennent à l'état de sucre, tels sont : le glycogène, les substances amylacées et les saccharoses. Les seconds, au contraire, apparaissent plutôt comme un des moyens de défense des plantes contre les animaux ou les insectes, car la plupart du temps, ces glucosides sont très actifs, constituent des poisons violents ou donnent par leur dédoublement des corps à odeur forte ou à saveur amère.

En se basant sur la nature du sucre formé et sur la présence ou l'absence de l'azote dans la molécule, on peut diviser les glucosides en trois classes :

1° Corps fournissant un glucose par dédoublement : *glucosides proprement dits*;

2° Corps fournissant par dédoublement un glucose et une substance renfermant de l'azote : *glucosides azotés*;

3° Corps fournissant par dédoublement un pentose : *pentosides*.

Nous allons les étudier dans cet ordre.

GLUCOSIDES PROPREMENT DITS

Les glucosides proprement dits ont conservé quelques-unes des propriétés de la molécule du sucre qu'ils renferment. C'est ainsi que la plupart d'entre eux, à moins que leur poids moléculaire ne soit très élevé, sont solubles dans l'eau et l'alcool et insolubles dans l'éther.

De même, le plus grand nombre des glucosides réduisent le nitrate d'argent ammoniacal ou la liqueur de Fehling, au moins à la suite d'une ébullition prolongée. Enfin, ils possèdent généralement le pouvoir rotatoire.

Presque tous ces glucosides se dédoublent, sous l'influence des acides étendus, en sucres et en phénols ou corps à fonctions phénolique; aussi donnent-ils naissance directement ou après dédoublement à des colorations plus ou moins intenses avec le perchlorure de fer.

Le dédoublement des glucosides sous l'influence de l'émulsine ou des acides étendus n'est jamais quantitatif. Il dépasse rarement 70 p. 100 de la matière mise en œuvre. Le dédouble-

ment sous l'influence des acides concentrés conduit au même résultat, mais on obtient généralement l'anhydride du sucre que donnaient les premiers. Ainsi, au lieu de glucose, on obtient le glucosane.

Chose très remarquable, certains glucosides très toxiques donnent naissance, par hydratation, à des produits tout à fait inoffensifs : ainsi l'hélléboréine, qui est un violent poison, se dédouble en glucose et helléborétine non vénéneuse.

L'émulsine n'est pas capable de dédoubler tous les glucosides, et l'action des acides étendus est plus générale, mais elle est plus brutale et altère parfois les produits formés ; c'est ainsi que la salicine, qui fournit sous l'influence de l'émulsine du glucose et de la saligénine, donne avec l'acide chlorhydrique étendu le même glucose, mais l'éther oxyde de la saligénine, la salirétine (voy. ce mot).

Les glucosides sont solides, cristallisés pour la plupart et non volatils.

Préparations. — Il n'est pas possible de donner de règles absolues pour la préparation des glucosides ; cependant on peut, d'une façon générale, les ramener à quatre types :

1° *Par insolubilité dans l'eau.* — Si le glucoside est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, on épuise primitivement la substance au moyen de l'eau, pour la priver des matières colorantes. On épuise ensuite au moyen de l'alcool qui dissout le glucoside, on précipite la solution alcoolique par l'eau et on recueille le glucoside que l'on peut purifier par un nouveau traitement. Telle est la préparation de l'apiine, de la jalapine, de la convolvuline, de la turpéthine, de la tampicine, etc.

2° *Par cristallisation dans l'eau.* — On extrait le glucoside au moyen de l'eau ou de l'alcool, on précipite les matières accessoires : tanins, gommés, matières albuminoïdes, au moyen de l'acétate de plomb. On filtre, on élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et l'on concentre la solution aqueuse d'où le glucoside cristallise, c'est ainsi que l'on prépare l'esculine, l'arbutine, la convallamarine, etc.

3° *Par combinaison plombique.* — Parfois et si le glucoside se combine avec l'acétate basique de plomb (extrait de Saturne),

on précipite la liqueur d'abord par l'acétate de plomb, on filtre, puis on précipite de nouveau par l'acétate basique. On recueille le précipité et on le lave, on le décompose par l'hydrogène sulfuré et on évapore en consistance convenable la liqueur filtrée. On prépare ainsi la caïncine, la fraxine, etc.

4° *Par insolubilisation au moyen d'un sel neutre.* — On peut profiter de ce fait qu'un certain nombre de glucosides deviennent insolubles dans l'eau quand on ajoute à cette eau un sel neutre tel que le chlorure de sodium, le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium, etc.

C'est ainsi qu'après avoir précipité les tanins et diverses matières de l'extrait de bois de fustet par l'acétate de plomb, on rend la fustine insoluble en saturant de chlorure de sodium l'eau qui la contient en dissolution.

5° *Par combinaison avec le tanin.* — Après avoir précipité les tanins et diverses matières extractives par l'acétate de plomb, on élimine l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfate neutre, puis on précipite le glucoside par le tanin. La combinaison de glucoside et de tanin est mise à digérer avec de l'oxyde de plomb qui retient le tanin et épuisée au moyen de l'alcool qui, par évaporation, abandonne le glucoside.

Nous ne citerons que rapidement les principaux glucosides, ne nous arrêtant que sur ceux dont on connaît la constitution ou qui offrent un intérêt au point de vue pratique.

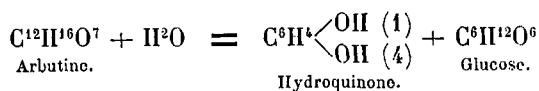
APIINE $C^{27}H^{32}O^{16}$

On l'extrait du persil (*Apium petroselinum*). Aiguilles inodores et insipides, fusibles à 228°. Ce corps est doué du pouvoir rotatoire; il se dédouble par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu en glucose et en *apigénine* $C^{15}H^{10}O^5$.

ARBUTINE $C^{12}H^{16}O^7$ et MÉTHYLARBUTINE $C^{13}H^{18}O^7$

Ces deux glucosides se trouvent dans les feuilles de la busserolle (*Arbutus uva ursi*). L'arbutine anhydre fond à 165-166° et la méthylarbutine à 175-176°. Elles se dédoublent, par ébul-

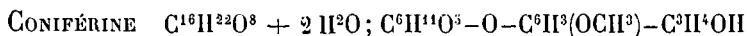
lition avec les acides, en glucose, hydroquinone ou méthylhydroquinone :



Le boldo (*Boldoa fragrans*) contient un glucoside qui se dédouble, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en chlorure de méthyle, en glucose et en un corps sirupeux $\text{C}^{19}\text{H}^{28}\text{O}^3$ insoluble dans l'eau.



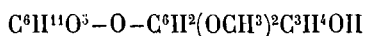
On l'extrait de la racine de bryone (*Bryonia alba*). Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Hydratée au moyen de l'acide sulfurique étendu, elle donne du glucose, de la *bryorétine* $\text{C}^{21}\text{H}^{33}\text{O}^7$ et de l'*hydrobryotine*.



La coniférine se trouve dans le cambium des conifères, dans les asperges et dans la scorsonère (*Scorzonera hispanica*). Elle s'altère au contact de l'air et fond anhydre à 185°.

En présence du phénol et de l'acide chlorhydrique, elle se colore en bleu foncé. La coniférine se dédouble, sous l'influence de l'émulsine ou des acides étendus, en glucose et alcool coniférylique. Oxydée par l'acide chromique, elle fournit la *glucovanilline* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^5 - \text{OC}^6\text{H}^3(\text{OCH}^3) - \text{CHO}$ qui fond à 192° et qui se dédouble à son tour, sous l'influence de l'émulsine ou des acides étendus, en glucose et en vanilline.

Le seringa (*Syringa vulgaris*) et le troène (*Ligustrum vulgare*) renferment un glucoside, la *méthoxyconiférine* :



que l'on a désignée sous le nom de *syringine*. Ce glucoside fond à 191° et fournit des dédoublements parallèles à ceux de la coniférine.

CONVALLAMARINE C²³H⁴⁴O²

On la trouve à côté de la convallarine dans les sommités fleuries du muguet (*Convallaria maialis*).

C'est une poudre facilement soluble dans l'eau et l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther. Ce corps en solution alcoolique est lévogyre $\alpha_D = -55$ (Tanret). Il se dédouble à chaud, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, en un sucre et en *convallamarétine* C²⁰H³⁶O⁸.

La *convallarine* C³⁴H⁶²O¹¹ est bien cristallisée, peu soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Elle se dédouble à chaud en sucre et en *convallarétine* soluble dans l'éther.

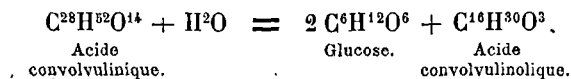
CONVOLVULINE C⁶¹H¹⁰⁸O²⁷

Syn. : Rhodéorétine.

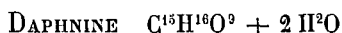
On la prépare au moyen des tubercules du jalap (*Ipomœa purga*). Ce glucoside est amorphe, gommeux et fond à 150°. Il est lévogyre, à peu près insoluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool. Il se dissout dans les alcalis et l'acide acétique. Oxydé, il fournit l'*acide ipoméique* C¹⁰H¹⁸O⁴.

Chauffé avec de l'eau de baryte, ce glucoside se dédouble en glucose, acide valérique C⁵H¹⁰O² et *acide convolvulinique* C²⁸H⁵²O¹⁴ qui fond entre 100° et 120° et se décompose au delà.

L'acide convolvulinique se comporte comme un acide fort; il est insoluble dans l'éther et soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Il est lévogyre. L'acide convolvulinique se dédouble, sous l'influence des acides étendus ou de l'émulsine, en glucose et *acide convolvulinolique* C¹⁶H³⁰O³ :



L'acide convolvulinolique fond à 42°-42°5.

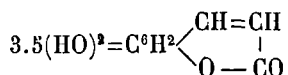


La daphnine se trouve dans l'écorce de mezereum (*Daphne mezereum*), dans celle du *daphne alpina* et dans le garou (*Daphne gnidium*).

Elle cristallise en prismes rectangulaires, perd de l'eau à 100° et fond anhydre à 200°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau chaude. Elle est soluble dans l'alcool chaud et insoluble dans l'éther. Le perchlorure de fer colore en bleu sa solution aqueuse

Elle se décompose sous l'influence des acides étendus ou de l'émulsine en un sucre et en *daphnétine*.

La daphnétine n'est autre chose que la *dioxycoumarine 3.5* :



qui fond à 253°-256° en se décomposant.

GLUCOSIDES DE LA DIGITALE

La digitale (*Digitalis purpurea*, Scrophulariacées) et le *digitalis lutea* renferment trois glucosides. Deux insolubles dans l'eau, la *digitaline* et la *digitoxine*, et un soluble dans l'eau, la *digitonine*.

Les deux premiers corps se distinguent facilement l'un de l'autre en ce que la digitoxine est très soluble dans le chloroforme, la digitaline, au contraire, l'est très peu.



Syn. : Digitalino française, digitaline cristallisée.

La digitoxine s'extrait des feuilles de la digitale pourprée. Elle forme des lamelles blanches brillantes et fond à 243°. Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool absolu et très soluble dans le chloroforme. Chauffée en tubes scellés à 180° avec de l'eau de baryte, elle donne un sel de baryum bien cristallisé, mais qui ne régénère pas la digitoxine lorsqu'on le traite par un acide (Arnaud).

Chauffée avec l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, la digitoxine se dédouble en *digitoxigénine*, en un sucre réducteur, le *digitoxose*, et probablement en un produit facilement volatil (Kiliani).

La *digitoxigénine* se ramollit à 225° et fond à 230° en se colorant, elle répond à la formule $C^{22}H^{32}O^4$ et donne avec la potasse en solution alcoolique un dérivé potassé.

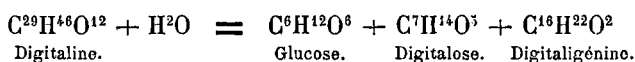
Le *digitoxose* $C^9H^{18}O^5$ est un sucre qui se combine à l'acide cyanhydrique et à la phénylhydrazine; il est dextrogyre, $\alpha_D = + 46^\circ$.

DIGITALINE ALLEMANDE $C^{29}H^{46}O^{12}$

Syn. : Digitalinum verum, digitaline amorphe.

La digitaline allemande est très peu soluble dans l'eau et dans le chloroforme. Elle cristallise dans l'alcool méthylique à 35 p. 100, maintenu à la température de 45°, mais elle reprend l'état amorphe quand elle est séparée des liqueurs mères.

La digitaline est hydratée sous l'influence de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Il se fait du dextrose, un sucre particulier nommé *digitalose* et de la *digitaligénine* :



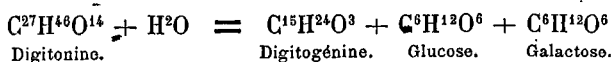
La *digitaligénine* $C^{16}H^{22}O^3$ cristallise en aiguilles blanches; elle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther pur et facilement dans l'alcool surtout à chaud; elle fond à 210°-212° et n'a pas d'activité physiologique.

Le *digitalose* $C^7H^{14}O^3$ est un heptose et donne, sous l'influence du brome, un olide cristallisé $C^7H^{12}O^3$ dont l'acide correspondant est l'*acide digitalonique* $C^7H^{14}O^5$ (Kiliani).

DIGITONINE $C^{27}H^{46}O^{14}$

Syn. : Digitaléine.

La digitonine est cristallisée et soluble dans l'eau. Elle se scinde sous l'influence de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique en dextrose, galactose et *digitogénine* :



La *digitogénine* est cristallisée; oxydée par l'acide chromique, elle fournit l'*acide digitogénique* $C^{14}H^{22}O^4$, acide monobasique. L'oxydation au moyen du permanganate de potassium fournit l'*acide digitique* $C^{10}H^{16}O^4$, également monobasique. La digitonine est le plus abondant des glucosides de la digitale; elle est inactive au point de vue thérapeutique.

DULCAMARINE $C^{23}H^{34}O^{10}$

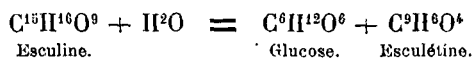
Glucoside amorphe extrait de la douce amère (*Solanum dulcamara*). Il est soluble dans l'alcool et l'éther acétique. Il se dédouble en un sucre et en une résine, la *dulcamarétine*, sous l'influence des acides étendus.

ESCULINE $C^{15}H^{16}O^9 + 1\frac{1}{2}H^2O$

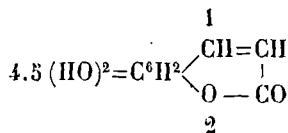
On la trouve dans l'écorce du marronnier d'Inde (*Aesculus hypocastanum*) principalement au mois de mars, au moment de la floraison, dans les racines du jasmin jaune (*Gelsemium sempervirens*). C'est un isomère de la daphnine. L'esculine forme de petits prismes qui perdent leur eau de cristallisation à 120°-130° et qui fondent à 160° en se décomposant.

Elle possède une saveur légèrement amère. Sa solution dans l'eau (1 p. 672 à 10°) est fluorescente en bleu. Les acides font disparaître la fluorescence qui reparait par addition d'alcali.

Elle se dédouble sous l'influence de l'émulsine ou des acides étendus en glucose et en *esculétine* :



L'*esculétine* n'est autre chose que la *dioxycoumarine* 4.5.



Elle forme de belles aiguilles fusibles au-dessus de 270° en se décomposant.

FRAXINE $C^{16}H^{18}O^{10}$

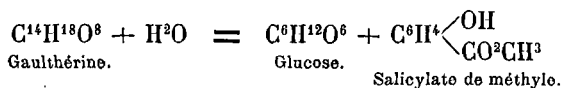
On la trouve dans l'écorce du *fraxinus excelsior* et dans celle du marronnier d'Inde où elle accompagne l'esculine. La fraxine cristallise en aiguilles, perd son eau vers 110° et fond au-dessus de 200° . Elle est peu soluble dans l'eau froide et facilement dans l'eau chaude. Ses solutions très étendues deviennent fluorescentes en bleu sous l'influence d'une trace d'alcali. Elle se dédouble en *fraxétine* $C^{10}H^{8}O^5$ et en glucose lorsqu'on la chauffe avec les acides étendus.

FUSTINE $C^{58}H^{46}O^{23}$

Ce glucoside existe, combiné à un tanin, dans le bois de fustet (*Rhus cotinus*). Il forme de fines aiguilles solubles dans l'eau et fusibles en se décomposant à 218° - 219° . Il se dédouble en glucose et en *fisétine* $C^{23}H^{16}O^9$ (voy. ce mot).

GAULTHÉRINE $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$

On l'extrait du *betula lenta*. Ce glucoside est soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone et le benzène. Il est lévogyre et se décompose vers 100° . Les acides étendus et chauds le dédoublent en glucose et en salicylate de méthyle :



Ni la diastase, ni l'émulsine n'effectuent ce dédoublement. C'est probablement ce même glucoside qui se trouve dans la racine de divers polygala, entre autres celui de Virginie (Bourquelot).

GENTIOPICRIN $C^{20}H^{30}O^{12}$

On l'a isolé de la racine de gentiane (*Gentiana lutea*). Ce sont des aiguilles à saveur très amère, fondant à 120° - 125° . Il est soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther. Il se dédouble sous l'influence des

acides étendus en un sucre fermentescible et en *gentiogénin* $C^{14}H^{16}O^8$, poudre jaune amorphe.

HELLÉBORINE $C^{36}H^{42}O^6$

Ce glucoside se trouve à l'état de trace dans l'hellébore noir (*Helleborus niger*) et en quantité notable dans l'hellébore vert (*Helleborus viridis*).

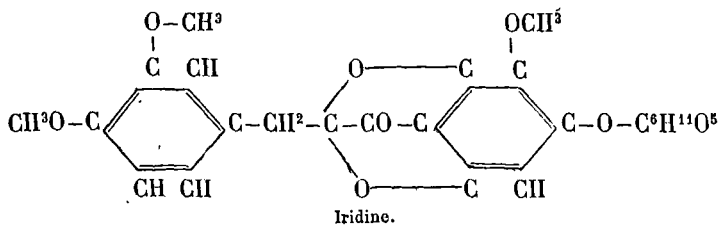
Il forme des aiguilles brillantes, fusibles au-dessus de 250° , insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles dans l'éther et facilement dans l'alcool et le chloroforme bouillant.

Il se dédouble en glucose et en *helléborésine* $C^{30}H^{38}O^4$.

L'*helléboréine* $C^{26}H^{44}O^{15}$, qui accompagne l'helléborine, forme des aiguilles microscopiques qui brunissent à 220° - 230° . Ce glucoside est très soluble dans l'eau. Il est très toxique. Il se dédouble, par hydratation, en glucose et en *helléborétine* $C^{14}H^{20}O^3$ fusible au-dessus de 200° et non toxique.

IRIDINE $C^{24}H^{26}O^{13}$

On la trouve dans la racine d'iris (*Iris florentina*). Elle fond à 208° et se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en glucose et en *irigénine* $C^{18}H^{16}O^8$. Cette irigénine fond à 186° et se décompose, quand on la chauffe avec un alcali, en acide formique, *acide iridique* $C^{10}H^{12}O^5$ qui fond à 118° , et en *irétol* $C^7H^8O^4$, fusible à 186° , et qui n'est autre qu'une *méthoxyphloroglucine* $C^6H^2(OCH^3)(OH)^3$. L'acide iridique a pour formule $C^7H^4(OCH^3)^2(OH)(CO^2H)$ et la constitution de l'iridine est représentée par le schéma suivant :



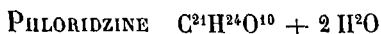
(F. Tiemann et G. de Laire.)



Ce glucoside est extrait des différentes parties de l'ouabaïo, arbre de la famille des apocynées appartenant au genre cavissa et aussi du strophantus glabre. Il cristallise en lames rectangulaires. Il est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude; l'alcool le dissout très bien, mais il est insoluble dans l'éther et le chloroforme. Il fond vers 200° en se décomposant. Il est lévogyre $\alpha_D = -34^\circ$.

Le tannin le précipite de ses solutions aqueuses. Chauffé avec de l'eau de baryte, il fixe une molécule d'eau en donnant un dérivé barytique ($\text{C}^{39}\text{H}^{47}\text{O}^{13}$) Ba.

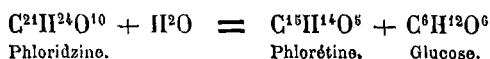
C'est un poison cardiaque très actif (Arnaud).



On la trouve dans l'écorce de la racine des pommiers, des cerisiers et des pruniers.

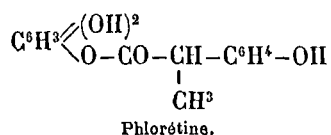
Elle forme de fines aiguilles qui fondent à 108°-109° en perdant de l'eau et qui, anhydres, fondent à 158°-160°. Elle est lévogyre.

Elle se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en glucose et en *phlorétine* :



L'émulsine ne la décompose pas.

La phlorétine fond en s'altérant à 253°-255° et se dédouble, par ébullition avec les alcalis, en *acide phlorétinique* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$ et en phloroglucine. La phlorétine fournit un dérivé triacétylé. Ces divers résultats conduisent à attribuer à la phlorétine la formule de constitution suivante :

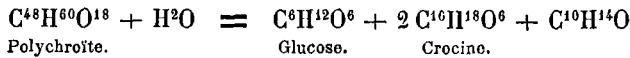


qui en fait l'éther oxyhydratropique de la phloroglucine.

POLYCHROÏTE $C^{48}H^{68}O^{18}$

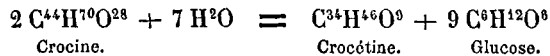
Ce glucoside est extrait des stigmates du safran (*Crocus sativus*). On l'obtient sous forme de masse d'un rouge orangé et d'une consistance de miel.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu, très peu dans l'alcool concentré; il se dédouble, sous l'influence des acides étendus et chauds, en glucose, en une huile éthérée et en *crocine* :



La *crocine* se présente sous forme d'une poudre rouge peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Elle est très soluble dans les alcalis étendus.

On a donné aussi le nom de *crocine* à une substance extraite du safran et qui possède les caractères de la polychroïte, mais se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une coloration bleue qui passe au violet, puis au brun. Elle se décompose, par l'action des acides étendus, en glucose et en *crocétine* $C^{34}H^{46}O^9$:

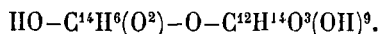


La *crocine* forme une poudre rouge, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis étendus, à peu près insoluble dans l'eau.

La *crocine* est probablement identique à la polychroïte.

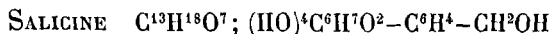
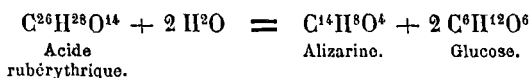
ACIDE RUBÉRYTHRIQUE $C^{26}H^{28}O^{14}$

Ce glucoside résulte de la combinaison de l'alizarine avec deux molécules d'un sucre en C^6 :



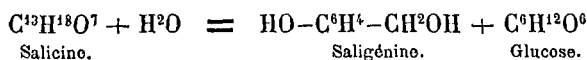
On l'extrait de la garance (*Rubia tinctorum*). Il cristallise dans l'eau en prismes jaunes à éclat soyeux. Il fond à 258°-260°. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble à chaud dans ce véhicule. Il est très peu soluble dans l'alcool absolu et l'éther, insoluble dans le benzène, mais soluble dans les alcalis

en rouge brun. Il se dédouble, par ébullition avec les acides étendus, en glucose et en *alizarine* :



Ce glucoside est contenu dans les écorces de divers saules (*Salix helix, pentandra, precox*) et dans les boutons floraux de l'ulmaire (*Spirea ulmaria*) qui, à l'état de floraison, contiennent de l'aldéhyde salicylique.

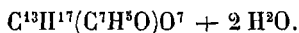
Il cristallise dans le système rhombique, sous forme d'aiguilles, de lamelles ou de prismes, fusibles à 198°. Il est soluble à froid dans environ trente fois son poids d'eau et lévogyre. L'émulsine ou la ptyaline le dédoublent en glucose et en *saligénine* :



Les acides étendus, au contraire, fournissent du glucose et de la *salirétine*, éther oxyde de la saligénine.

Oxydée par l'acide chromique, la salicine se transforme en *hélicine* $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^7$ par perte de H^2 . C'est la fonction alcool de la saligénine qui s'est oxydée, car ce corps se dédouble sous l'influence de l'émulsine en glucose et aldéhyde salicylique.

L'écorce, les feuilles et les bourgeons de peuplier (*Populus tremula*) renferment un glucoside, la *populine*, qui n'est autre chose que le dérivé benzoylé de la salicine :

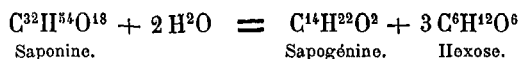


La populine se présente sous forme de fines aiguilles, très peu solubles dans l'eau à froid, environ 1 p. 2 000 et solubles dans environ 40 parties d'eau à 100°. Elle est lévogyre et possède une saveur sucrée analogue à celle de la réglisse. Elle n'est pas dédoublée par l'émulsine, mais se décompose sous l'influence des acides en glucose, acide benzoïque et *salirétine*.

SAPONINE C¹⁹H³⁰O¹⁰

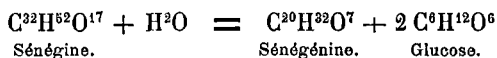
La saponine se trouve dans un grand nombre de plantes, dans la saponaire (*Saponaria officinalis*), dans la saponaire d'Égypte (*Gypsophila struthium*), dans les semences de la nielle des blés (*Agrostemma githago*), dans les silènes et dans le bois de Panama (*Quillaya saponaria*). On l'obtient sous forme de poudre amorphe soluble en toutes proportions dans l'eau. Ses solutions aqueuses étendues moussent beaucoup par agitation. Elle brunit à 195°.

Les acides étendus la dédoublent à chaud en un sucre et en *sapogénine* :



La sapogénine C¹⁴H²²O³ cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool froid et solubles dans l'éther. Elle se dissout dans les solutions alcalines étendues. Fondue avec les alcalis, elle donne de l'acide acétique, de l'acide butyrique et un isomère de la sapogénine, fusible à 128°.

La *sénéGINE*, que l'on a confondue avec la saponine, existe dans le polygala de Virginie; elle répond à la formule C³²H⁵²O¹⁷ et se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en *sénéGINE* et en glucose (A. Funaro) :



SCILLAÏNE

On a isolé de la scille un précipité très amer, difficilement soluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme et l'éther acétique, mais soluble dans l'alcool et auquel on a donné le nom de scillaïne. Il se dédouble sous l'influence des acides étendus et chauds en un sucre et une résine.

Ce corps agit sur l'organisme animal à la façon de la digitaline.

STROPHANTINE $C^{31}H^{43}O^{12}$

La strophantine est un glucoside existant dans divers strophantus, entre autres le *strophantus hispidus* de la famille des Apocynées.

La strophantine forme des paillettes cristallines, fond d'abord au-dessous de 100° dans son eau de cristallisation, puis est anhydre vers 165° . Elle est dextrogyre et soluble dans environ 50 fois son poids d'eau à la température ordinaire. Elle est plus soluble dans l'alcool; le tanin la précipite de ses solutions aqueuses (Arnaud).

C'est un poison cardiaque.

TANGHININE $C^{27}H^{40}O^8$

Ce corps, qui n'est probablement pas un glucoside, est le principe toxique du poison judiciaire des Malgaches: le tanghin. On l'extrait des amandes du fruit du *tanghinia venenifera* de la famille des Apocynées.

C'est un poison cardiaque doué d'une grande toxicité et se rapprochant par son action de l'ouabaïne, de la strophantine et de la digitaline.

Il se présente en rhombes incolores, fusibles à 182° .

Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et le chloroforme et est lévogyre, $\alpha_D = -67^{\circ}$.

Les acides étendus donnent naissance à un produit résineux incristallisable dans l'alcool, mais il ne se forme pas de glucose dans cette action.

Chauffé avec de l'eau de baryte à 180° , il forme des sels en s'hydratant. Le sel obtenu répond à la formule $C^{27}H^{42}O^{10}Ba$; c'est donc un dérivé d'un acide bibasique et la tanghinine est à rapprocher dans ce cas de la digitaline.

TANINS

A côté des tanins, éthers de l'acide gallique, il existe dans les plantes toute une série de composés qui possèdent les pro-

priétés générales du tanin de la noix de galle et qui se rattachent à la classe des glucosides, car ils se dédoublent sous l'influence des acides en fournissant du glucose. Tels sont l'acide quinotannique $C^{14}H^{18}O^8$, plusieurs tanins extraits de l'écorce de chêne, l'acide filicotannique extrait de l'*Aspidium filix mas*, l'acide granatotannique $C^{20}H^{16}O^{13}$ extrait de l'écorce de racine de grenadier, l'acide cafétanique $C^{18}H^{18}O^8$ extrait des feuilles du caféier et de la racine de caïnca (*Chiococcaracemosa*), le tanin du ratanhia, etc.

La plupart de ces tanins sont mal définis au point de vue chimique, ne sont pas cristallisés, donnent des colorations variant du vert au noir avec le perchlorure de fer, et se scindent généralement, par fusion avec les alcalis, en donnant des acides à fonctions phénoliques; ainsi, dans ces conditions, l'acide cafétanique donne de l'acide protocatéchique. Ils précipitent à la façon du tanin de la noix de galle les matières albuminoïdes, la gélatine, les alcaloïdes et l'émétique, mais ce n'est pas là une propriété absolument générale, car le tanin du ratanhia ne précipite pas ce dernier réactif.

Préparations. — Les tanins s'écartent de la plupart des autres glucosides parce qu'ils précipitent l'acétate neutre de plomb. C'est sur cette propriété qu'est basée leur préparation. On précipite le liquide qui contient le tanin en dissolution par l'acétate de plomb, le précipité est lavé, décomposé par l'hydrogène sulfuré et repris par un solvant convenablement choisi.

ACIDE CAFÉTANIQUE $C^{18}H^{18}O^8$

On le trouve dans le café et la racine de caïnca.

Masse d'apparence gommeuse, se dédoublant par ébullition avec les alcalis en un sucre et en acide caféique. Il se colore en vert foncé par le perchlorure de fer, et, fondu avec les alcalis, donne de l'acide protocatéchique.

ACIDE FILICOTANIQUE

On le trouve dans les rhizomes de la fougère mâle (*Aspidium filix mas*). Il est amorphe, peu soluble dans l'alcool absolu,

soluble dans l'alcool étendu. Il se colore en vert olive par le perchlorure de fer. Il se dédouble par ébullition avec l'acide sulfurique étendu en un sucre et en *rouge de filix* qui, fondu avec un alcali, donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique.

ACIDE GRANATOTANIQUE $C^{20}H^{16}O^{13}$

On le trouve dans l'écorce de la racine de grenadier. Poudre amorphe jaune, insoluble dans l'alcool et l'éther, se dédoublant par ébullition avec l'acide sulfurique étendu en un sucre et en acide ellagique.

ACIDE QUINOTANIQUE

Il existe en très petite quantité dans l'écorce du quinquina calisaya.

On précipite le décocté par la magnésie, puis par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré.

C'est une masse jaune, très hygroscopique, s'oxydant à l'air, surtout en présence des alcalis. Cet acide se dédouble, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu, en sucre et *rouge de quinquina* $C^{28}H^{22}O^{14}$, poudre brun rouge qui, par fusion avec les alcalis, donne de l'acide acétique et de l'acide protocatéchique. Le quinquina nova contient un tanin voisin de celui du quinquina jaune.

TANIN DE L'ÉCORCE DE CHÊNE

Le chêne renferme dans son écorce un tanin différent de celui fourni par la noix de galle et que l'on a retrouvé dans le thé. On n'est pas d'accord sur sa formule.

C'est une poudre rougeâtre, qui se transforme à 130°-140° en anhydride. Il est peu soluble dans l'eau : 0,6 p. 100, soluble dans l'alcool étendu et insoluble dans le benzène. Il se dédouble, par ébullition avec les acides étendus ou les alcalis, mais non au moyen de l'émulsine, en glucose et en *rouge de chêne* ou *phlobaphène*.

Fondu avec un alcali, il donne de l'acide protocatéchique, de la pyrocatechine et une trace de phloroglucine.

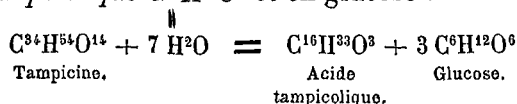
TANIN DU RATANHIA

Le ratanhia (*Krameria triandra*) contient dans l'écorce de sa racine un tanin qui se colore en vert foncé par le perchlorure de fer et réduit la liqueur de Fehling. Par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en un sucre et en *rouge de ratanhia* $C^{28}H^{22}O^{11}$, poudre rouge brun, amorphe, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque et donnant, par fusion avec les alcalis, de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine.

TAMPICINE $C^{34}H^{54}O^{14}$

On l'extrait de la racine du jalap de Tampico (*Ipomea simulans*). Ce glucoside est résineux, soluble dans l'alcool et l'éther et fond à 130° . Il est transformé par les alcalis en *acide tampicique* $C^{34}H^{60}O^{17}$.

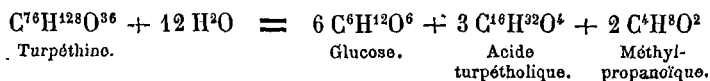
L'ébullition avec les acides étendus transforme la tampicine en *acide tampicolique* $C^{16}H^{12}O^3$ et en glucose :



L'acide tampicolique est insoluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool aqueux en petites aiguilles, est acide au tournesol et se dissout facilement dans les alcalis en solution aqueuse.

TURPÉTHINE $C^{76}H^{128}O^{38}$

On extrait la turpéthine de la racine de turbith (*Ipomea turpethum*). Ce glucoside est amorphe, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et le benzène. Il est soluble dans l'alcool. Il fond à 154° et est lévogyre. Il se dédouble par ébullition avec les acides étendus et chauds en glucose, acide isobutyrique et *acide turpétholique* $C^{16}H^{32}O^4$:



L'acide turpétholique forme des aiguilles cristallines, fusibles à 87°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et beaucoup moins dans l'éther. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau.

La turpéthine, chauffée avec de l'eau de baryte, se transforme par action ultérieure des acides en *acide turpéthique* $C^{54}H^{60}O^{18}$, masse amorphe, jaune, soluble dans l'eau et l'alcool et se comportant comme un acide bibasique.

On a trouvé dans la racine de l'*Ipomea pandurata* un glucoside de formule $C^{78}H^{132}O^{36}$, désigné sous le nom d'*ipoméine* qui se dédouble par ébullition, avec les alcalis, en deux acides, l'un $C^5H^8O^3$ volatil (acide méthylcrotonique), et l'autre $C^{34}H^{62}O^{16}$ désigné sous le nom d'*acide ipoméique*. Ce dernier se dédouble lui-même par ébullition avec les acides étendus en un sucre, en *acide ipoméolique* et en un acide volatil $C^5H^8O^3$.

VINCÉTOXINE $C^{16}H^{12}O^6$

On la trouve dans la racine d'asclépiade (*Asclepias vincetoxicum*) sous deux modifications qui possèdent les mêmes propriétés; une est soluble dans l'eau et l'autre insoluble.

Ce glucoside se présente sous forme d'une poudre jaune amorphe, fusible à 59°. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther et est lévogyre. Les acides le dédoublent à chaud avec formation d'un sucre amorphe inactif et non fermentescible (Tanret).

GLUCOSIDES AZOTÉS

Les glucosides azotés offrent entre eux les plus grandes ressemblances et semblent n'avoir de commun que la propriété de donner du glucose dans leur dédoublement.

AMYGDALINE $C^{20}H^{27}AzO^{11} + 3H^2O$

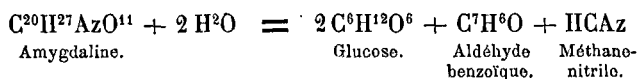
L'amygdaline existe dans les amandes amères, dans les feuilles, les fleurs et l'écorce du *prunus padus*, dans les bourgeons du *pyrus malus*, du *sorbus aucuparia* et de beaucoup

d'autres plantes. On la trouve encore dans les pépins de pomme, dans les amandes des noyaux de cerises, de pêche, d'abricot et de la plupart des fruits à noyau.

Ce glucoside se rencontre, comme nous venons de le voir, dans divers organes d'un certain nombre de plantes du groupe des Amygdalées. Il est particulièrement abondant dans les amandes amères où il est localisé dans le parenchyme cotylédonaire (Guignard).

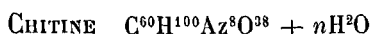
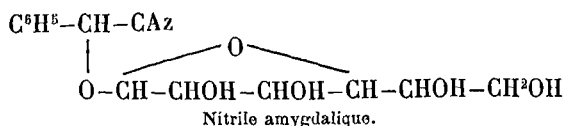
L'amygdaline cristallise en prismes rhombiques. Elle est soluble dans environ douze fois son poids d'eau à la température ordinaire et insoluble dans l'éther. Elle possède le pouvoir rotatoire gauche.

Elle se dédouble sous l'influence de l'émulsine ou des acides étendus, en : glucose, aldéhyde benzoïque et méthanenitrile :



Chauffée avec les alcalis, l'amygdaline dégage de l'ammoniaque et fournit l'acide amygdalique $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^{13}$ qui, chauffé avec les acides étendus, se décompose en glucose et en acide phénylglycolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHOH-CO}^2\text{H}$.

Sous l'influence de la levure, l'amygdaline se dédouble en une molécule de glucose et en nitrile amygdalique qui fond à $147^\circ\text{-}149^\circ$ et se dédouble sous l'influence de l'émulsine en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique. On attribue au nitrile amygdalique la formule suivante :



La chitine constitue la partie organique qui forme l'enveloppe externe des animaux articulés.

C'est une masse amorphe blanche, insoluble dans l'eau,

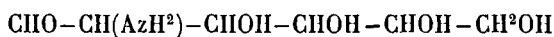
l'alcool, l'éther, les alcalis et les acides étendus, soluble dans les acides concentrés.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se dédouble en glucose et en glucosamine :



On observe en même temps la production d'acide formique et d'acide butyrique qui sont dus à la destruction d'une partie de l'hydrate de carbone.

La *glucosamine* :



crystallise dans l'alcool en aiguilles. Elle est soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool. Sa solution aqueuse est neutre.

Elle ne fermente pas avec la levure.



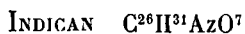
Elle existe combinée à l'ammoniaque dans les racines de diverses réglisses (*Glycyrrhiza glabra*, *glandulifera*) et aussi dans quelques fougères.

La glycyrrhizine rougit le tournesol et se comporte comme un acide tribasique.

Chauffée avec les acides étendus elle se dédouble en acide parasaccharique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ et en *glycyrrhétine* $\text{C}^{32}\text{H}^{47}\text{AzO}^4$.

Le sel d'ammonium de la glycyrrhizine, mélangé à quelques matières gommeuses constitue la majeure partie du suc de réglisse et possède une saveur sucrée intense.

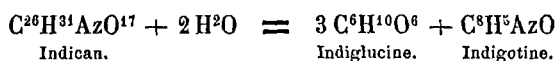
La glycyrrhétine forme une poudre cristallisée, fusible à 200°. Elle est insipide, insoluble dans l'eau, les alcalis et l'éther, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acide sulfurique.



Syn. : Indican des plantes.

On l'obtient au moyen du pastel (*Isatis tinctoria*). Il se présente sous forme d'un sirop à saveur amère, soluble dans l'eau

et l'alcool. Il se dédouble à chaud sous l'influence des acides étendus en indigluçine et en indigotine :



LINAMARINE

On a isolé ce glucoside des grains de lin (*Linum usitatissimum*) soumises à la germination. Il fond à 134° et se dédouble sous l'influence de la poudre de graines de lin en acide cyanhydrique, en glucose et en un corps volatil paraissant être une cétone. Les acides produisent le même dédoublement, mais l'émulsine reste inactive.

LUPANINE C¹⁵H²⁵Az²O

On l'a isolée des semences du lupin bleu (*Lupinus angustifolius*).

Elle se présente sous forme d'une liqueur sirupeuse, possède une saveur amère intense et ses solutions étendues sont fortement fluorescentes en vert. Elle est fortement basique et donne un chlorhydrate fusible à 127° et un iodométhylate fusible en se décomposant à 215°.

ACIDE MYRONIQUE C¹⁰H¹⁰AzS²O¹⁰

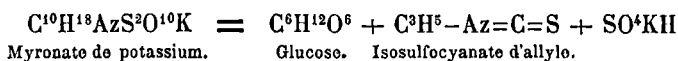
Il existe, combiné à la potasse, dans les semences de moutarde noire (*Sinapis nigra*), de *Brassica rapa* et dans toutes les cellules de réserve du parenchyme cortical, libérien, ligneux, médullaire (Raifort) et dans les cellules analogues d'un certain nombre d'autres graines de crucifères (Guignard).

Le myronate de potassium cristallise dans l'alcool en petites aiguilles brillantes et dans l'eau en prismes rhombiques courts. Il est très soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

L'acide myronique ne paraît pas pouvoir exister à l'état de liberté ; en tous cas il est très instable.

Le myronate de potassium se dédouble sous l'influence de

la myrosine en glucose, essence de moutarde et sulfate acide de potassium :

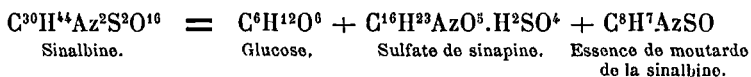


SINALBINE $\text{C}^{30}\text{H}^{44}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^{16}$

Elle existe dans les semences de moutarde blanche (*Sinapis alba*), à côté du sulfocyanate de sinapine $\text{C}^{16}\text{H}^{23}\text{AzO}^5$.

Elle forme de petites aiguilles brillantes insolubles dans le sulfure de carbone et l'éther, presque insolubles dans l'alcool absolu froid, mais solubles dans environ trente fois leur poids d'alcool à 85° bouillant.

Elle se dédouble, sous l'influence de l'émulsine, en glucose, sulfate de sinapine et sénévol de la sinalbine :



La *sinapine* est un alcaloïde qui se dédouble, lorsqu'on le chauffe avec les alcalis, en choline $\text{C}^3\text{H}^{15}\text{AzO}^2$ et en *acide sinapique* $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^5$.

SOLANINE $\text{C}^{42}\text{H}^{73}\text{AzO}^{15}$ ou $\text{C}^{62}\text{H}^{93}\text{AzO}^{18}$

On la trouve dans la morelle (*Solanum nigrum*), la douce-amère (*Solanum dulcamara*) dans les baies du *Verbascum verbascifolium*, dans les pousses de pommes de terre (*Solanum tuberosum*), dans la tige et les feuilles du *Solanum tuberosum*.

Elle forme de fines aiguilles fusibles à 244°, presque insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans l'alcool froid, mais solubles dans l'alcool chaud.

L'ébullition avec les acides étendus la décompose en un sucre et en *solanidine* $\text{C}^{40}\text{H}^{61}\text{AzO}^2$ qui forme de longues et fines aiguilles fusibles à 191°. La solanidine se sublime en se décomposant légèrement (R. Firbas).

La solanine, chauffée avec les acides concentrés, se dédouble en sucre et *solanicine* $\text{C}^{26}\text{H}^{39}\text{AzO}$, masse amorphe, fusible au-

dessus de 250°. Ce corps est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est une base forte donnant des sels résineux.

La solanine et la solanidine, traitées par un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'alcool, se colorent en rose rouge.

La solanine est accompagnée dans les pommes de terre d'un glucoside amorphe, la *solanéine*, qui fond à 208°.

PENTOSIDES

Les pentosides possèdent les propriétés générales des glucosides proprement dits; ils ne s'en distinguent que parce qu'ils fournissent dans leurs dédoublements un pentose qui est presque toujours le rhamnose.

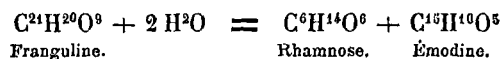
FRANGULINE $C^{21}H^{20}O^9$

Syn. : Avornine.

On l'extrait de l'écorce de bourdaine (*Rhamnus frangula*).

Ce glucoside se présente sous forme d'une masse cristalline jaune fusible à 226°.

Il est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'éther froid, soluble dans l'alcool et le benzène bouillant. Il est soluble dans les alcalis en donnant une coloration rouge assez intense. Il se décompose, par ébullition avec les acides étendus, en rhamnose et en émodine (voy. ce mot) :



HESPÉRIDINE $C^{50}H^{60}O^{27}$

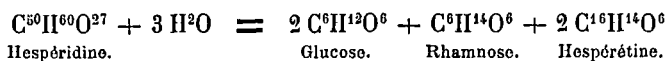
Ce glucoside existe dans le zeste des fruits d'un certain nombre d'aurantiacées (*Citrus aurantium*, *C. limonum*, *C. medicu*).

Il cristallise en fines aiguilles microscopiques et fond en se décomposant à 251°.

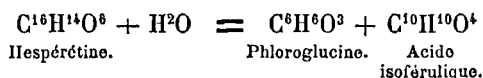
Il est insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et

l'acétone. Il est soluble seulement dans 5000 parties d'eau à froid, mais est soluble à chaud dans l'eau, l'alcool, l'éther acétique et les alcalis en solution aqueuse.

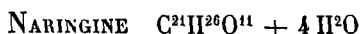
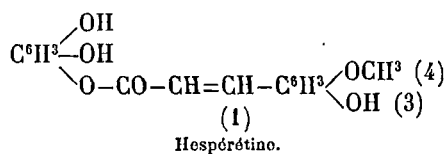
Il est lévogyre. Fondu avec les alcalis, il fournit de l'acide protocatéchique et se dédouble, par ébullition avec les acides étendus, en glucose, isodulcite et *hespérétine* $C^{16}H^{14}O^6$:



L'hespérétine possède une saveur sucrée intense et fond en se décomposant à 226°. Elle se dédouble, lorsqu'on la chauffe à 100° avec une solution aqueuse de potasse, en phloroglucine et acide isoféruleique :



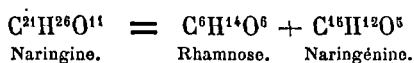
L'hespérétine est donc un éther isoféruleique de la phloroglucine; elle est représentée par la formule suivante :



On la trouve dans les fleurs ou dans les autres parties d'un arbre, le *citrus decumana*.

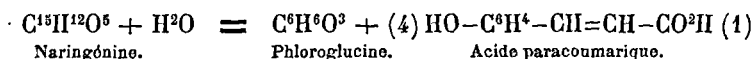
Ce pentoside fond anhydre à 170°.

Chauffé avec les acides étendus, il se dédouble en rhamnose et en *naringénine* :



La naringénine fond à 230°. Elle n'est autre chose que l'éther paracoumarique de la phloroglucine; en effet, chauffée avec les

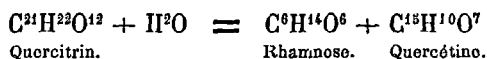
alcalis, elle se dédouble en phloroglucine et en acide paracoumarique :



QUERCITRIN $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{O}^{12}$

On le trouve dans les écorces du *quercus infectoria* et on le désigne, comme matière colorante jaune, sous le nom de quercitron.

Il forme de petites aiguilles ou de petites lamelles jaunes et il fond à 160° en se décomposant. Chauffé avec les acides étendus, il se dédouble en rhamnose et en quercétine :



La quercétine n'est autre chose qu'un dérivé d'une phénylphénopyrone (voy. Quercétine).

QUINOVINE $\text{C}^{30}\text{H}^{48}\text{O}^8$ ou $\text{C}^{28}\text{H}^{62}\text{O}^{11}$

On trouve dans les écorces des faux quinquinas, *quina nova*, et aussi dans la plupart des écorces de quinquinas vrais un glucoside désigné sous le nom d' α -quinovine. Il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dextrogyre. Il se dédouble, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en *acide quinovique* et en un sucre $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$ désigné sous le nom de *quinovite* ou de *quinovose* et qui est un isomère du rhamnose. Son osazone fond à 193°-194°.

Les remigia renferment un isomère de la quinovine, désigné sous le nom de β -quinovine qui fond à 235° en se décomposant. Il est dextrogyre et se comporte comme la quinovine α .

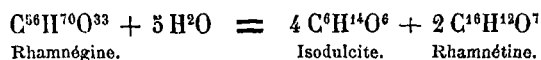
RHAMNÉGINE α $\text{C}^{56}\text{H}^{70}\text{O}^{33} + \text{H}^2\text{O}$

Syn. : Xanthorhamnine, rhamnioxanthine.

On l'extrait des graines d'Avignon ou des graines de Perse (*Rhamnus infectoria* et *Rhamnus tinctoria*). Ce pentoside cris-

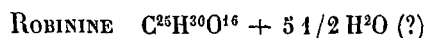
tallise dans l'alcool avec deux molécules de ce dernier. Il forme de petites aiguilles microscopiques jaune d'or et perd son alcool à 120°.

Très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, il est insoluble dans l'éther et le benzène; il se dédouble, sous l'influence des acides, en isodulcite et en *rhamnétine* :



La *rhamnétine* $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^5$ n'est autre chose que la *diméthylquercétine*. Elle existe dans l'écorce de cascara sagrada (*Rhamnus prushiana*) (voy. Rhamnétine). C'est une poudre d'un jaune citron intense, qui cristallise très bien dans le phénol.

Rhamnine. — A côté de la rhamnégine α , les graines d'Avignon et de Perse renferment un autre glucoside, la rhamnine (rhamnégine α . Schutzenberger), qui se décompose avec facilité en glucose et en β -*rhamnétine*; ce n'est pas un isomère de la rhamnétine α .

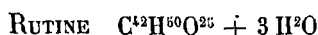


La robinine se trouve dans les fleurs de l'acacia (*Robinia pseudo acacia*).

Elle forme des aiguilles jaunes fusibles à 195°. Peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool et insoluble dans l'éther, elle est soluble dans les liqueurs alcalines.

Soumis à l'ébullition avec les alcalis, ce glucoside se dédouble facilement en quercétine et en un sucre cristallisé qui est probablement le rhamnose.

La robinine ne précipite pas par l'acétate de plomb, ce qui le distingue de la rhamnégine.



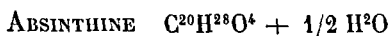
C'est un corps très abondant dans la nature. On le rencontre dans la rue (*Ruta graveolens*), dans les câpres, dans beaucoup de fleurs, la rose, par exemple, et dans les feuilles du *Polygonum convolvulus*.

Ce pentoside cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes. Il perd son eau à 100° et fond alors au-dessus de 190°. Il est soluble dans l'eau froide et dans les alcalis étendus. Il se colore en vert intense sous l'influence du perchlorure de fer. Il se dédouble à chaud sous l'influence de l'acide chlorhydrique en dissolution dans l'alcool en quercétine et isodulcite.

L'émulsine ne le dédouble pas.

CORPS NEUTRES ET AMERS NON AZOTÉS

On range dans ce groupe des substances non azotées extraites des plantes ou des animaux et qui possèdent généralement une saveur amère. Ce n'est pas là un groupe nettement défini, car il renferme les corps qui ne rentrent dans aucun chapitre déterminé et dont la constitution n'est pas connue, au moins pour la plupart d'entre eux.



Elle existe dans l'absinthe (*Artemisia absinthium*). Elle forme des aiguilles microscopiques jaunes, fusibles à 120°-125°. L'absinthine est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther, et possède une saveur amère intense.

On a désigné sous le nom d'*absinthénine* un glucoside fusible à 65°, soluble dans l'eau et répondant à la formule empirique $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}^4$.



Elle se trouve dans l'aloès des Barbades et aussi dans l'aloès de Socotra et dans celui de Curaçao. Elle forme de fines aiguilles à saveur amère et à propriétés purgatives. Elle fond à 147°. Oxydée au moyen de l'acide azotique, elle fournit de l'*acide aloétique* qui n'est autre chose que la tétranitro-anthraquinone $\text{C}^{14}\text{H}^4(\text{AzO}^2)^4\text{O}^2$ et de l'*acide chrysamique* qui est la dioxydinitroanthraquinone $\text{C}^{14}\text{H}^2\text{O}^2(\text{AzO}^2)^4(\text{OH})^2$.

Fondue avec un alcali, elle donne l'*acide alorcinique* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$ qui se dédouble ensuite en acide acétique et

orcine. Chauffée avec l'anhydride acétique, elle donne un dérivé triacétylé.

L'aloès des Barbades renferme de la *barbaloïne* $C^{10}H^{16}O^7$, l'aloès du Natal la *nataloïne* $C^{24}H^{28}O^{10}$ qui donne un dérivé pentacétylé et l'aloès de Socotra, la *socotrinaloïne* $C^{15}H^{16}O^7$. Ces corps possèdent les mêmes propriétés organoleptiques; la socotrinaloïne, la barbaloïne donnent de l'acide chrysamique par action de l'acide nitrique; la nataloïne fournit de l'acide picrique.

CANTHARIDINE $C^{10}H^{12}O^4$

La cantharidine se trouve en partie libre, en partie combinée à la magnésie dans la cantharide (*Lytta vesicatoria*), et dans les mylabres (*Milabris cichorii*).

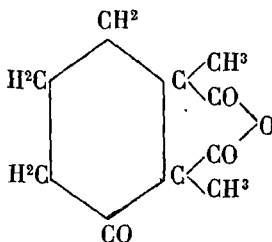
Elle fond à 218° , se sublime avec facilité et possède une action vésicante.

Chauffée avec les alcalis, elle se dissout en fournissant, par hydratation, les sels de l'acide *cantharidique* $C^{10}H^{14}O^5$ qui se comporte comme un acide bibasique, donnant des diéthers.

La cantharidine se combine avec l'hydroxylamine pour donner une oxime; elle forme de même une hydrazone.

Chauffée avec l'acide iodhydrique, elle fournit un isomère de la cantharidine, l'acide *cantharique* $C^{10}H^{12}O^4$ qui, distillé avec de la chaux, donne le *cantharène* ou dihydro-orthoxyène.

On peut d'après cela représenter la cantharidine par la formule suivante :



qui est d'accord avec toutes les réactions de la cantharidine, mais qui n'est pas démontrée.

COTOÏNE

L'écorce de coto renferme un certain nombre de principes définis dont on connaît la constitution et qui sont des dérivés de la benzophénone.

La *cotoïne* $C^6H^5-CO-C^6H^2(OH)^2(OCH^3)$ fond à 130° .

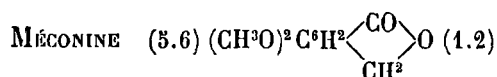
L'*hydrocotoïne* $C^6H^5-CO-C^6H^2(OH)(OCH^3)^2$ fond à 98° .

La *méthylhydrocotoïne* $C^6H^5-CO-C^6H^2(OCH^3)^3$ fond à 113° .

La *protocotoïne* $(CH^3O)^2(HO)-C^6H^2-CO-C^6H^2(O^2CH^2)$ fond à 141° .

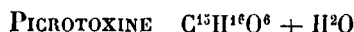
La *méthylprotocotoïne* $(CH^3O)^3-C^6H^2-CO-C^6H^2(O^2CH^2)$ fond à 134° .

La constitution de ces corps a été établie par MM. Ciamician et Silber, Jobst et Hesse.

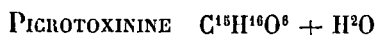


La méconine a été extraite de l'opium par Dublanc. C'est une lactone, on l'obtient en réduisant l'acide opianique ou la narcotine.

Elle fond à $102^\circ-102^\circ 5$ et distille sans décomposition. C'est le diméthoxyphthalide.



On la trouve dans la coque du Levant (*Menispermum cocculus*) en même temps que la *picrotoxine* et l'*anamyritine*. Elle fond à 201° , possède une saveur amère et est très toxique. Elle agit comme poison stupéfiant sur les poissons. La picrotoxine se colore en rouge orange au contact de l'acide sulfurique.



La picrotoxine, chauffée avec l'acide iodhydrique, se transforme en *acide picrotoxique* $C^{15}H^{16}O^4$ fusible à 134° .

QUASSINE $C^{32}H^{40}O^{10}$ (?)

On l'extrait du bois de quassia (*Quassia amara* et *Quassia excelsa*), qui renferme en même temps du *quassol*.

Elle fond à 210°-211°, est très amère et possède le pouvoir rotatoire droit $\alpha_D = + 37^{\circ}.8$. Elle est peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans les alcalis d'où elle est précipitée inaltérée par les acides.

La quassine, par perte d'eau, donne un anhydride, le *quasside*. Elle fournit une dihydrazone et perd deux groupements méthyle sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La quassine paraît être un mélange de divers corps très voisins, car on peut, par des cristallisations fractionnées, la séparer en quatre portions fusibles à des températures différentes, de 210°-211° à 239°-246.

Le *quassol* $C^{40}H^{70}O$ est obtenu par traitement de la quassine à l'éther où il est plus soluble que cette dernière. Il fond à 149°-151°, est lévogyre et n'est pas amer (Merck).

SANTONINE $C^{13}H^{18}O^3$

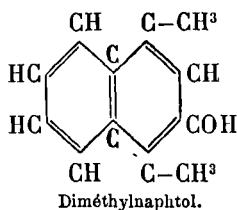
La santonine s'extrait du *semen contra* (*Artemisia cina*, *Synanthérées*). Elle fond à 170° et est lévogyre.

Elle se dissout dans les alcalis en donnant naissance aux sels de l'*acide santoninique* $C^{15}H^{20}O^6$ qui perd de l'eau vers 100° pour régénérer la santonine.

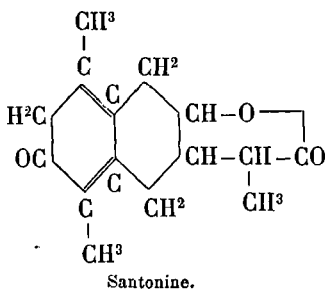
Au soleil, la santonine se transforme en solution acétique, en *acide photosantonique* $C^{15}H^{22}O^5$ et, en solution alcoolique, en *photosantonate d'éthyle*.

Chauffé avec de l'eau de baryte, l'acide santoninique se transforme en un isomère, l'*acide santonique* $C^{15}H^{20}O^4$, fusible à 171°. La santonine contient une fonction cétonique, car elle donne une oxime et une hydrazone. Chauffée avec l'acide iodhydrique ou traitée par le chlorure d'étain, elle se transforme en *acide santoneux* $C^{15}H^{20}O^3$, qui existe sous quatre formes isomériques. Fondus avec les alcalis, ces acides fournissent du propanoïque, un *diméthyl-β-naphtol* et de l'hydrogène.

D'après MM. Cannizzaro et Andreocci, le naphтол formé dans cette réaction répondrait à la formule suivante :



et la santonine serait représentée par le schéma :



MATIÈRES COLORANTES NATURELLES DE CONSTITUTION PEU CONNUE

ALCANNINE $C^{15}H^{14}O^4$

Elle existe dans la racine de l'orcanette (*Alcanna tinctoria*, Borraginées). C'est une matière colorante rouge insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles et les corps gras, se ramollissant au-dessous de 100°. Ses solutions alcalines sont bleues.

On la prépare en épuisant la racine d'orcanette par la ligroïne chaude. On agite le produit déposé de la ligroïne avec de la soude en solution aqueuse, qui dissout l'alcannine. On lave la solution alcaline avec de l'éther et on précipite l'alcannine par un courant d'acide carbonique. Ce serait, d'après les recherches de MM. Liebermann et Römer, une *dioxyméthylan-thraquinone*. Elle fournit en effet un dérivé diacétylé, et, distillée sur de la poudre de zinc, elle donne du méthylantracène.

BIXINE $C^{28}H^{34}O^6$

La bixine forme la matière colorante du *rocou*, fourni par les fruits du *Bixa orellana*. On la prépare de la façon suivante : on fait digérer vers 80° le rocou avec de l'alcool à 80° et une certaine quantité de carbonate de sodium. Il se dégage de l'acide carbonique et le rocou se délaie en une bouillie homogène brune. On filtre à chaud et on épuise de nouveau le résidu par l'alcool. Les liqueurs alcooliques sont additionnées de leur volume d'eau et il se dépose à l'état cristallin le sel de sodium de la bixine ; on le décompose par un acide.

La bixine forme des lamelles quadrangulaires rouges, fusibles à 175° - 176° .

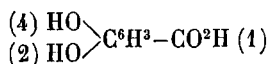
Elle est insoluble[¶] dans l'eau, mais soluble dans le chloroforme et l'alcool bouillant.

Distillée sur de la poudre de zinc, elle fournit du métaxylyène et un liquide huileux bouillant entre 270° et 280° et répondant à la formule $C^{14}H^{14}$.

BRÉSILINE $C^{16}H^{14}O^5$

On la trouve dans le bois du Brésil, désigné encore sous les noms de bois de Pernambouc ou de bois rouge (*Cæsalpinia echinata*). Elle cristallise en aiguilles blanches avec une molécule et demie d'eau. En solution alcaline, elle absorbe l'oxygène de l'air en se colorant en rouge et les acides en précipitent alors la *brésiléine* $C^{16}H^{12}O^5 + H^2O$ que la réduction ramène à l'état de brésiline. Distillée, elle fournit beaucoup de résorcine.

Oxydée, elle donne naissance à de l'acide β -résorcylique :



Elle forme des éthers mono- bi- tri- ou tétra-alcoylés ou tétra-acidylés, montrant ainsi qu'elle renferme quatre oxydryles.

CAROTINE $C^{20}H^{28}$

La carotine constitue la matière colorante de la carotte, qui en renferme environ 5 grammes pour 100 kilos. Les feuilles de tous les végétaux en contiennent.

Pour l'extraire de ces dernières, on sèche les feuilles à froid dans le vide sec, on les pulvérise et on les traite par l'éther de pétrole. On évapore à froid, on reprend par un peu d'éther de pétrole qui dissout les cires et les graisses. On dissout le résidu dans le sulfure de carbone et on précipite par l'alcool absolu.

Elle cristallise en lamelles fusibles à 168°. Fondue ou soumise à l'action de l'oxygène de l'air, elle ne cristallise plus.

Elle est soluble dans le sulfure de carbone et le benzène, très peu soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther et insoluble dans l'eau.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en se colorant en bleu indigo (Arnaud).

. CARTHAMINE $C^{14}H^{16}O^7$

On l'isole des fleurs de carthame (*Carthamus tinctorius*). C'est une masse d'un brun rouge, soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les carbonates alcalins avec une coloration jaune rouge foncée. Fondue avec les alcalis, elle donne de l'acide oxalique et de l'acide paraoxybenzoïque.

CHLOROPHYLLES

On désigne sous le nom de chlorophylle la matière colorante verte des feuilles. On sait depuis longtemps que cette substance est l'agent d'une fonction importante de la feuille, l'assimilation du carbone. Sous l'influence de la lumière solaire et particulièrement des rayons jaunes, la chlorophylle décompose l'acide carbonique de l'air, en fixe le carbone et met l'oxygène en liberté. Cette substance a été considérée longtemps comme un principe immédiat. Frémy, le premier, a démontré que ce

principe pouvait être décomposé en deux substances, l'une jaune (*phylloxanthine*), l'autre bleue (*phyllocyanine*).

Aujourd'hui on admet que les feuilles renferment deux matières colorantes, l'une jaune ou *chrysophylle*, qui est sans doute identique à la phylloxanthine de Frémy, l'autre verte, à laquelle on réserve le nom de chlorophylle. De ces deux substances, qui ont été l'une et l'autre obtenues à l'état cristallisé, la chlorophylle seule jouit de la propriété de décomposer l'acide carbonique en présence de la lumière.

CHRYSOPHYLLE

Pour extraire des feuilles la chrysophylle, on les épuise par l'alcool pour les priver d'eau, puis on les fait digérer avec de l'alcool éthéré. La liqueur ainsi obtenue est filtrée, puis évaporée à basse température, il se dépose un mélange de chrysophylle et de chlorophylle qu'on sépare au moyen du pétrole ou de la potasse bouillante qui dissolvent la chlorophylle seule. On purifie la chrysophylle en la faisant recristalliser dans l'éther (Harsten).

Cette substance se présente sous forme de cristaux jaunes, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, le benzène et les corps gras. On l'a rencontrée chez de nombreuses angiospermes; il est vraisemblable qu'elle est le produit d'oxydation de la chlorophylle.

CHLOROPHYLLE PROPREMENT DITE

On a cru longtemps que la chlorophylle de tous les végétaux était identique, mais il est reconnu aujourd'hui que les plantes des différents groupes de la série végétale renferment des chlorophylles essentiellement distinctes. Pour n'en citer qu'un exemple, les fougères possèdent une chlorophylle éminemment altérable et qui s'oxyde avec la plus grande rapidité.

C'est grâce à cette extrême sensibilité de leur chlorophylle à la lumière que les fougères peuvent vivre dans des lieux relativement peu éclairés.

Bien plus, M. Étard a montré qu'il peut exister dans une même plante plusieurs chlorophylles distinctes, c'est ainsi qu'il a isolé de la luzerne (*Medicago sativa*) quatre chlorophylles très différentes par leurs propriétés; il a étudié deux d'entre elles, la *médicagophylle* α $C^{28}H^{45}AzO^4$ et la *médicagophylle* β $C^{42}H^{63}AzO^4$.

M. A. Gautier a, le premier, obtenu une chlorophylle cristallisée, qu'il a isolée de l'épinard. Pour obtenir cette substance, on neutralise le suc des feuilles par du carbonate de sodium et on exprime le magma à la presse. Le marc est ensuite traité par l'alcool à 55°, exprimé, puis de nouveau mis à digérer dans l'alcool à 83°. Dans ces conditions, la chlorophylle se dissout, ainsi qu'une certaine quantité de matières étrangères (cire, graisses, résines). Cette solution, traitée par le noir animal, lui abandonne la chrysophylle et la chlorophylle. On épuise successivement par l'alcool à 65° qui enlève la chrysophylle, puis par l'éther ou le chloroforme qui, évaporés, abandonnent la chlorophylle cristallisée.

Cette substance répond à la composition $C^{30}H^{48}Az^2O^3$, se présente sous forme de cristaux mous, d'un vert foncé.

Hoppe-Seyler a de même extrait de différentes graminées un principe cristallisé, la *chlorophyllane* $C^{30}H^{46}Az^2O^3$ qu'il considérerait comme une chlorophylle.

M. Étard a montré que cette chlorophyllane n'est pas azotée et est formée suivant les végétaux d'où on l'extrait par des corps bien différents : carbures, alcools, glycérines, etc., à poids moléculaires élevés et qui sont souillés par un peu de chlorophylle, mais qu'on peut obtenir incolores par des traitements au noir animal.

Les chlorophylles renferment, outre le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, de petites quantités de phosphore et de magnésium, mais elles sont absolument exemptes de fer, contrairement à une opinion ancienne qui rapportait à la présence de cet élément la coloration et les propriétés chlorophylliennes.

La chlorophylle possède un spectre d'absorption caractérisé par sept bandes dont la plus nette se trouve dans le rouge.

Traitée à chaud par la potasse alcoolique, elle fournit de l'acide chlorophanique, de l'acide glycérophosphorique et de la névrine (Hoppe-Seyler).

Réduite par le zinc et l'acide acétique, elle se transforme en *protophylline* qui présente un spectre d'absorption particulier et qui régénère la chlorophylle par oxydation ou par l'action de l'anhydride carbonique en présence des rayons solaires. C'est cette substance qui existe du reste dans les végétaux et en particulier dans les plantes étiolées qu'on doit, d'après Timuriatzeff, considérer comme l'agent direct de la décomposition de l'acide carbonique en présence de la lumière.

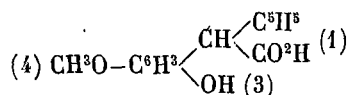
CURCUMINE $C^{14}H^{14}O^4$.

On la retire de la racine de divers curcumas (*Curcuma longa* et *C. viridiflora*).

Pour la préparer, on épuise le curcuma par la ligroïne qui enlève le curcumol. On épuise le résidu par l'éther et, après évaporation de la dissolution éthérée, on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

La curcumine forme des prismes orangés à reflets bleus fusibles à 178°.

Sa constitution probable est exprimée par le schéma suivant :



Elle est insoluble dans l'eau et la ligroïne et soluble dans l'alcool, l'éther et les dissolutions alcalines. Elle donne un peu de vanilline par oxydation au moyen du permanganate de potassium, ce qui fixe la position d'une partie de la molécule. Elle se combine à quatre atomes de brome.

HÉMATOXYLINE $C^{16}H^{14}O^6 + 3 \text{H}^2\text{O}$

On l'extrait du bois de Campêche (*Hematoxylon campechianum*). On épuise au moyen de l'éther l'extrait du bois de Campêche et on reprend par l'eau le résidu de l'évaporation de l'éther.

L'hématoxyline forme des prismes incolores qui fondent entre 100° et 120° en perdant de l'eau. Elle se colore en rouge au soleil. Elle possède une saveur sucrée; elle est dextrogyre. Elle est soluble dans les alcalis avec une couleur bleu violet. Fondue avec un alcali, elle donne du pyrogallol et de la résorcine.

Abandonnée à l'air, au contact de l'ammoniaque, elle donne de l'hématéine-ammoniaque $C^{16}H^{11}(AzH^3)O^6$ qui, traitée par l'acide acétique, donne l'hématéine $C^{16}H^{12}O^6$. L'hématoxyline donne un dérivé pentaéthylé et pentacétylé.

HÉMOGLOBINE

Syn. : Hématoglobuline, hématocristalline.

On donne le nom d'hémoglobine (ou hémoglobine réduite) à la matière colorante des globules rouges du sang veineux, et le nom d'oxyhémoglobine (ou hémoglobine) à la matière colorante du sang artériel.

L'hémoglobine existe non seulement dans le sang et les muscles des vertébrés, mais encore chez un grand nombre d'invertébrés.

Pour la préparer, on délaie dans l'eau de l'oxyhémoglobine cristallisée et l'on expose le liquide à basse température, dans le vide de la pompe à mercure; on remplace de temps en temps l'eau évaporée et on renouvelle l'action du vide jusqu'à ce que les cristaux soient complètement dissous et que le liquide ne présente plus le spectre d'absorption de l'oxyhémoglobine.

On prépare du reste rapidement une solution d'hémoglobine, en traitant une solution de sang ou d'oxyhémoglobine par des agents réducteurs comme l'amalgame de sodium, le sulfure d'ammonium, ou mieux l'hydrosulfite de sodium neutralisé par le carbonate de sodium.

Cette solution présente un spectre d'absorption caractérisé par la présence d'une large bande obscure.

L'hémoglobine a pu être obtenue cristallisée. Sa composition est variable suivant les animaux; elle renferme du car-

bonc, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre, du fer et quelquefois du phosphore (hémoglobine du sang de l'oie).

L'hémoglobine absorbe avec énergie l'oxygène de l'air, en donnant l'*oxyhémoglobine* peu stable; elle fixe plus facilement encore l'oxyde de carbone en donnant une combinaison assez stable que Hoppe Seyler a obtenue à l'état cristallisé et à laquelle il a donné le nom d'*hémoglobine oxycarbonée*.

Lorsqu'on fait passer dans l'hémoglobine oxycarbonée un courant de bioxyde d'azote, on obtient l'hémoglobine oxyazotée, dont la forme cristalline et le spectre sont semblables à ceux du dérivé oxycarboné.

Les spectres de l'oxyhémoglobine, de l'hémoglobine oxycarbonée, et de l'hémoglobine oxyazotée sont caractérisés par deux bandes qui occupent des positions un peu différentes. Mais l'oxyhémoglobine est ramenée facilement par les réducteurs à l'état d'hémoglobine dont le spectre est caractéristique, tandis que l'hémoglobine oxycarbonée n'est pas réduite par les mêmes agents et conserve par conséquent son spectre propre.

OXYHÉMOGLOBINE

L'oxyhémoglobine, encore appelée simplement hémoglobine, se retire facilement de certains sangs (cobaye, souris, rat) à l'état cristallisé.

Pour cela, on sépare les globules du plasma par centrifugation, et on les lave avec une solution de chlorure de sodium aussi longtemps que cette solution entraîne des matières albuminoïdes. On délaie alors les globules dans l'eau et on y ajoute un peu d'éther qui provoque leur distension et leur rupture; l'hémoglobine entre alors en solution. Cette solution, additionnée d'alcool et refroidie, abandonne des cristaux d'hémoglobine.

Les cristaux d'oxyhémoglobine varient suivant l'origine.

Ceux de l'oxyhémoglobine du sang d'écureuil appartiennent au système hexagonal, ceux de l'homme, du cobaye, du chien, du lapin appartiennent au système rhombique.

Les diverses hémoglobines diffèrent en outre par la proportion d'eau de cristallisation, la solubilité et la proportion de

fer. Mais toutes se dédoublent sous l'influence de la chaleur, par action prolongée de l'alcool ou par action du suc gastrique, en une matière albuminoïde variable (globine) et en une même *hématine*. Cette dernière est une substance ferrugineuse; ses solutions alcalines sont caractérisées par un spectre à une seule bande, tandis que le spectre de ses solutions acides présente quatre bandes d'absorption. On obtient le chlorhydrate d'hématine, ou *hémine*, en chauffant au bain-marie une solution d'hémoglobine additionnée de chlorure de sodium et d'acide acétique.

Lorsqu'on chauffe à 160° l'hématine avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un dérivé qui ne renferme plus de fer: l'*hémato-porphyrine* isomère de la bilirubine; l'hémoglobine fournit des dérivés analogues: l'*hémochromogène* et l'*hématoline*, transformables respectivement en hématine et hémato-porphyrine par oxydation.

Enfin l'oxydation de l'hémoglobine par différents agents: permanganate ou ferricyanure, conduit à la *méthémoglobine* dont le spectre présente trois bandes d'absorption.

Nous avons vu plus haut que l'oxyhémoglobine perd facilement tout son oxygène dans le vide, ou par l'action des réducteurs. Elle est également décomposée facilement par l'oxyde de carbone.

L'oxyhémoglobine aisément dissociable en hémoglobine et oxygène a le rôle physiologique important de porter aux tissus l'oxygène nécessaire à la combustion des déchets cellulaires.

ŒNOLINES

Syn. : Acides œnoliques.

On désigne sous le nom d'acides œnoliques une série de matières colorantes rouges, roses ou mauves que l'on retire des vins rouges fournis par les divers cépages (A. Gautier). Ces corps appartiennent à la famille des tanins, déplacent l'acide carbonique de ses sels et l'acide acétique de ses sels de plomb et de zinc. Comme les tanins ils sont astringents au goût, pré-

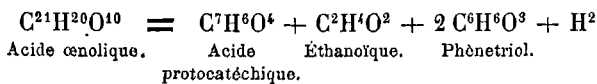
cipitent l'émétique, les alcaloïdes et la gélatine, donnent avec les sels ferreux des précipités fortement colorés et enfin s'oxydent rapidement en liqueur alcaline au contact de l'air.

On les prépare en précipitant les vins par le sous-acétate de plomb tant que le précipité qui se forme est peu coloré; on filtre alors et l'on ajoute de nouveau du sous-acétate de plomb qui précipite cette fois la matière colorante. On recueille le précipité, on le sèche à basse température et on l'épuise par de l'éther chargé d'acide chlorhydrique qui ne dissout pas la matière colorante, mais enlève du tanin, une catéchine, diverses matières grasses et des acides. On lave le résidu insoluble au moyen de l'éther et on épuise au moyen de l'alcool à 80 degrés centésimaux. On concentre dans le vide la solution alcoolique et on la précipite par l'eau. Le précipité est séché dans le vide et lavé à l'éther. Les acides ainsi obtenus varient avec chaque cépage. La matière colorante fournie par ceux de Carignan et de Gamay a pour formule $C^{21}H^{20}O^{10}$; celle du Grenache $C^{43}H^{44}O^{20}$; celle d'Aramon $C^{46}H^{34}O^{30}$.

On trouve à côté de ces acides, matières colorantes insolubles dans l'eau, des acides analogues existant en petite quantité et solubles dans l'eau.

Les acides œnoliques forment des sels insolubles avec les oxydes de calcium, de baryum, de magnésium, de fer, d'étain, de plomb, de mercure et d'argent.

Fondus avec les alcalis, ils donnent de l'acide acétique ou un homologue, de l'acide hydroprotocatéchnique $C^7H^8O^4$, de l'acide protocatéchnique et de la phloroglucine. Le dédoublement de l'acide œnolique du cépage de Carignan peut être représenté par l'équation suivante :



On peut rapprocher ce dédoublement de celui des matières colorantes du cachou (A. Gautier).

ORSEILLE

On l'obtient dans la fermentation de divers lichens appartenant au genre *Rocella* (*Rocella tinctoria* et *fusiformis*). On les épuise par de l'eau additionnée d'ammoniaque et on concentre le liquide d'épuisement, puis on l'abandonne pendant quelques semaines à la fermentation en agitant fréquemment. La liqueur colorée est portée à l'ébullition quand la matière colorante a pris son entier développement, puis elle est précipitée par le chlorure de calcium. Il se dépose une laque calcaire qu'on décompose par l'acide oxalique et qu'on épuise ensuite par l'alcool.

On a isolé de l'orseille diverses matières colorantes, l'*orcéine* $C^{20}H^{24}Az^2O^7$, l'*azoérythrine* et l'*acide érythroléique*.

Le tournesol est préparé d'une façon analogue et avec les mêmes lichens, seulement on laisse la fermentation durer plus longtemps et l'on évapore la masse avec de la craie ou du plâtre et on la divise en petits cubes. On y a trouvé toute une série de matières colorantes : l'*érythroléine*, l'*érythrolithmine*, l'*azolithmine* et la *spaniolithmine*. On obtient, d'après M. de Luynes, un tournesol sensible en laissant au contact de l'air, pendant quatre à cinq jours, de l'orcine pure avec de l'ammoniaque et un carbonate alcalin.

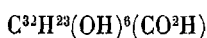
ROTLÉRINE $C^{33}H^{30}O^9$

Syn. : Mallotoxine.

On la retire du kamala, mélange des poils et des glandes obtenu en brossant les fruits du kamala (*Rottlera tinctoria*). Celui-ci renferme deux principes résineux, dont l'un est fusible à 200° et donne un dérivé acétylé. La matière colorante du kamala est utilisée pour la teinture de la soie, et le kamala lui-même est préconisé contre le ver solitaire.

La rottlérine donne des dérivés métalliques répondant à la formule $C^{33}H^{29}O^9M$.

Traitée par l'acide azotique en présence de l'acide acétique, elle fournit les acides paranitro-cinnamique, orthonitrocinnamique, paranitrobenzoïque et de l'aldéhyde paranitrobenzoïque. La rottlérine donne avec facilité un dérivé hexacétylé et elle est acide. On peut donc représenter ce que l'on sait de sa constitution par la formule suivante :



(A. C. Perkin).



Syn. : Acide santalique.

La santaline s'extrait du santal rouge (*Pterocarpus indicus*) qui contient de la *ptérocarpine*, de l'*homoptérocarpine*, une matière cristallisée désignée sous le nom de *santal* $C^8H^6O^3 + 1/2 H^2O$, de la *santalidine*, produit d'oxydation de la santaline, et un principe amer.

Le bois de Caliatour fournit les mêmes principes.

La santaline fond à 104°-105°, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool et les alcalis. Fondue avec les alcalis elle fournit de l'acide acétique et de la résorcine. L'acide chlorhydrique la déméthyle à chaud.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle donne de l'acide acétique et de la vanilline.



On l'extrait du santal rouge.

On épuise le santal, humecté d'un lait de chaux et desséché, avec l'éther qui, par évaporation, abandonne la *ptérocarpine* et l'*homoptérocarpine* que l'on reprend par l'alcool bouillant (Cazeneuve). On épuise le résidu par le sulfure de carbone qui dissout l'*homoptérocarpine* et laisse indissoute la *ptérocarpine*. Elle forme des houppes soyeuses, insolubles dans l'eau,

peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans le chloroforme. Elle fond à 152° et est lévogyre. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge et l'acide nitrique avec une coloration vert émeraude.

L'*homoptérocarpine* $C^{12}H^{12}O^3$ fond à 86°. Elle est lévogyre et se dédouble, par fusion avec les alcalis, en phloroglucine et acide carbonique. Traitée par l'acide chlorhydrique à 200°, elle fournit du chlorure de méthyle (Cazeneuve et Hugounenq).

FIN DU TOME SECOND

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME SECOND

TROISIÈME PARTIE

SÉRIE CYCLIQUE

	Pages.
INTRODUCTION.	1
Utilité de la division de la chimie en séries acyclique et cyclique.	4
Plan	4

NOYAUX CARBONÉS

Carbures benzéniques.

Constitution du benzène.	
Union des atomes de carbone.	6
Chaîne cyclique.	6
Démonstration expérimentale de l'équivalence des six atomes d'hydrogène du benzène.	10
Démonstration expérimentale de la position des dérivés bisub- stitués du benzène	14
Établissement expérimental de la série des trois isomères des dérivés bisubstitués du benzène	15
Établissement expérimental de la série para.	17
— méta.	18
— ortho	19
Démonstration expérimentale des liaisons éthyléniques.	19
Nombre des isomères des dérivés polysubstitués du benzène.	19
Division des carbures benzéniques.	20

Groupe du benzène.

Nomenclature.	22
Préparations	23
Méthodes de séparation et de purification des carbures benzéni- ques.	31

	Pages.
Choix judicieux de la méthode à employer pour la préparation de l'un quelconque de ces carbures	32
Propriétés physiques.	33
— chimiques.	33
Réactifs minéraux	33
Réactifs organiques.	42
Extraction des carbures benzéniques du goudron de houille.	
Composition du goudron.	43
Benzène.	46
Toluène.	47
Ethylbenzène	48
Xylènes.	48
Orthoxylène.	49
Métaxylène	49
Paraxylène	49
Mésitylène	50
Pseudocumène	50
Hémimellitène	51
Cymène.	51
Carbures benzéniques à chaîne latérale possédant une fonction éthylénique.	
Phényléthylène	52
Carbures benzéniques à fonction acétylénique dans les chaînes latérales.	
Phénylacétylène.	53
Carbures possédant plusieurs restes benzéniques.	
Phénylbenzène.	54
Triphénylbenzène	55
Carbures benzéniques renfermant plusieurs noyaux benzéniques unis par un reste de carbure gras.	
Diphénylméthane	59
Benzyltoluènes.	60
Diphényléthanes.	60
Triphénylméthane.	60
Diphényltolylméthane	61
Carbures à deux noyaux benzéniques ayant une chaîne grasse à fonction éthylénique ou acétylénique.	
Stilbène.	61
Tolane.	62
Groupe du naphthalène.	
Constitution du naphthalène.	62
Démonstration expérimentale de la présence de deux noyaux benzéniques dans le naphthalène.	64

TABLE DES MATIÈRES.

969

	Pages.
Prévision du nombre d'isomères.	66
Détermination expérimentale des positions α et β	67
Détermination de la position α par synthèse.	68
Synthèses de corps à noyau naphthalénique.	69
Préparation du naphthalène.	71
Propriétés.	72
Méthyl-naphthalènes.	
α -méthyl-naphthalène.	74
β -méthyl-naphthalène.	74
Carbures naphthaléniques possédant une fonction carbure non saturé dans la chaîne latérale.	
α -naphtylacétylène.	75
β -naphtylacétylène.	76
Groupe de l'anthracène.	
Anthracène.	
Démonstration de la constitution de l'anthracène par sa synthèse.	76
Anthracène.	80
Préparation.	80
Propriétés chimiques.	81
Méthylanthracènes.	
Méthylanthracène α	82
— β	83
— γ	83
Rhénanthrène.	
Constitution.	83
Préparation.	84
Propriétés.	85
Fluorène.	
Préparation.	86
Acénaphène.	
Préparation.	86
Pyrène.	86
Chrysène.	86

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES BENZENIQUES

Dérivés monohalogénés de substitution du noyau.

Dérivés du noyau.	87
Mono-chlorobenzène.	91
Mono-bromobenzène.	91
Mono-iodobenzène.	91
Dérivés monohalogénés du toluène.	91

	Pages.
Dérivés monohalogénés de substitution du noyau naphthalénique.	
Chloronaphtalène α	93
— β	93
Bromonaphtalène α	93
— β	93
Iodonaphtalène α	94
— β	94
Dérivés monohalogénés de substitution de la série anthracénique.	
Dérivés polyhalogénés du noyau.	
Dichlorobenzènes	94
Trichlorobenzènes	95
Tétrachlorobenzènes	95
Pentachlorobenzène	95
Hexachlorobenzène	96
Dérivés halogénés dans les chaînes latérales.	
Dérivés monohalogénés	96
Dérivés dihalogénés	97
Dérivés trihalogénés	98
Chlorure de benzyle	98
Chlorure de benzyldène	99
Chlorure de benzényle	99
Dérivés halogénés d'addition.	
Hexachlorures de benzène	101
Dérivés iodosés, iodylés et bases iodonium.	
Dérivés iodosés	103
Préparations, propriétés physiques, propriétés chimiques	103
Dérivés iodylés	105
Préparations, propriétés physiques, propriétés chimiques	105
Bases iodonium	106
Dérivés nitrés du noyau.	
Préparations	108
Propriétés physiques	109
Propriétés chimiques	110
Nitrobenzène	110
Nitrotoluène	110
† Trinitropseudobutyltoluène	111
Nitronaphtalène α	112
— β	112

FONCTIONS DÉRIVÉES DU NOYAU

Fonction phénolique.

	Pages.
Nomenclature	115
Préparations	116
Réactions de la fonction phénolique	119
Réactifs détruisant la fonction phénolique	121
Réactions des divers agents dont l'action porte sur le noyau	123
Phénol	128
Crésylols	130
Thymol	131
Carvacrol	133

Phénols du groupe naphthalénique.

Naphtol α	134
Naphtol β	135

Phénols du groupe anthracénique.

Anthrol α	136
Anthrol β	136

Fonction amine phénolique.

Nécessité de la création du terme amine phénolique	137
Division des amines	138

Amines phénoliques primaires.

Préparations	140
Propriétés physiques	146
Propriétés chimiques	146

Amines secondaires phénoliques.

Amines secondaires phénoliques renfermant deux résidus aromatiques	150
Préparations	150
Propriétés physiques et chimiques	151

Amines phénoliques tertiaires.**Amines phénoliques mixtes secondaires et tertiaires.**

Diagnose des amines primaires secondaires ou tertiaires phénoliques ou à fonction mixte	154
---	-----

Amines primaires à fonction simple.

Affline	155
Toluidines	156
Naphtylamines	157
Anthramines	158

	Pages.
Amines secondaires.	
Diphénylamine	158
Phénylnaphtylamines	158
Dinaphtylamines.	159
Amines secondaires mixtes.	
Phénylméthylamine	159
Amines tertiaires phénoliques.	
Triphénylamine	160
Amines tertiaires mixtes.	
Phényldiméthylamine	160
Amines phénoliques nitrosées.	
Nitrosamines primaires.	
Phénylnitrosamine.	165
Naphtylnitrosamine	165
Nitrosamines secondaires.	
Phénylméthylnitrosamine	166
Phényléthylnitrosamine	166
Diphénylnitrosamine.	166
Dérivés nitrosés du noyau des amines.	
P.nitrosoaniline	167
P.nitrosométhylaniline.	167
P.nitrosodiméthylaniline.	167
Nitramines.	
Préparations	168
Propriétés.	169
Acide diazobenzénique	170
Acide diazoorthotoluïque.	170
Dérivés azoïques.	
Nomenclature.	172
Composés diazoïques.	
Préparations	173
Propriétés physiques et chimiques	173
Diazobenzène	182
Dérivés diazoaminés.	
Préparations.	182
Propriétés physiques et chimiques	183

Composés azoïques.

Azoïques phénoliques.	185
Préparations	185
Propriétés physiques.	187
Propriétés chimiques.	188

Azoïques mixtes.**Matières colorantes azoïques.**

Benzène-azobenzène	189
------------------------------	-----

Couleurs pour cotons.**Hydrazines.**

Préparations	194
Propriétés physiques.	195
Propriétés chimiques.	196
Phénylhydrazine.	203
Phénylméthylhydrazine	204
Diphénylhydrazine.	204

Fonctions dérivées de la fonction phénolique.**Éthers-oxydes phénoliques.**

Préparations	206
Propriétés physiques et chimiques.	207
Oxyde de phényle	207
— de métacrésyle	208
— de paracrésyle.	208
— de naphthyle α	208
— β	208

Éthers-oxydes phénoliques mixtes.

Préparations	208
Anisol	210
Phénéthol.	211
Naphtanisol α	211
— β	211
Anthranisol α	212
Ethoxyanthracène	212

Éthers-sels phénoliques.

Préparations	212
Propriétés physiques et chimiques	213
Formiate de phényle.	213
Éthanoate de phényle	213
Benzoate de phényle.	213
Salicylate de phényle.	214

	Pages.
Acétates de naphthyle	213
Benzoates de naphthyle	213
Salicylate de naphthyle	213

FONCTIONS GRASSES SIMPLES

Fonctions oxygénées.

Alcools.

Préparations	216
Propriétés physiques et chimiques	218
Alcool benzylique	218
Alcool phényléthylique	220
Alcools tolyliques	220
Diphénylcarbinol	220
Triphénylcarbinol	221
Naphtylméthanol β	221

Aldéhydes.

Préparations	222
Propriétés physiques et chimiques	224
Aldéhyde benzoïque	226
Aldéhydes tolyliques	227
Aldéhyde cuminique	228
Aldéhydes naphtoiques	228

Cétones.

Préparations	228
Propriétés physiques et chimiques	231
Acétophénone	233
Propiophénone	233
Benzophénone	233
α -acétonaphtone	234

Acides aromatiques.

Préparations	234
Propriétés	239
Acide benzoïque	240
Acides tolyliques	242
Acides naphtaléniques	242
Acides anthracènegarboniques	243

Fonctions azotées dans les chaînes latérales.

Amines.

Benzylamine	245
Dibenzylamine	245
Tribenzylamine	246

Nitriles.

Benzonitrile	294
Tolunitriles	250
Phényléthanenitriles	250
Naphtonitriles	250

Amides.

Benzamide	251
Thiobenzamide	251
Dibenzamide	251

Oximes.

Benzaldoxime α	268
— β	269
Benzilemonoximes	270
Benziledioxime α	272
— β	273
— γ	273

FONCTIONS MULTIPLES DÉRIVÉES DU NOYAU**Composés renfermant plusieurs fonctions phénoliques.**

Préparations	275
Propriétés physiques et chimiques	277

Phénols bivalents dérivés du benzène et de ses homologues.

Pyrocatechine	279
Gayacol	280
Vératrol	283
Homopyrocatechine	284
Créosol	284
Éthylpyrocatechine	284
Homocréosol	285
Résorcine	285
Orcine	286
Hydroquinone	287

Phénols bivalents ayant pour support plusieurs noyaux benzéniques.

Orthobiphényldiol	287
-----------------------------	-----

Phénols bivalents dérivés du naphthalène.

α -dioxynaphthalène	288
β -dioxynaphthalène	288
α -hydronaphtoquinone	288

	Pages.
Phénols bivalents dérivés de l'anthracène.	
α -dioxanthracène	288
β -dioxyanthracène	288
Rufol	288
Phénols bivalents dérivés du benzène à fonction carbure non saturé.	
Hespérétol	289
Eugénol	289
Chavibétol	291
Safrol	291
Triphénols benzéniques.	
Pyrogallol	293
Phloroglucine	294
Oxyhydroquinone	295
Phénols trivalents à fonction carbure non saturé.	
Asasone	295
Phénols quadrivalents.	
Tétraoxybenzène	295
Phénols sexvalents.	
Hexaoxybenzène	296
 Corps possédant plusieurs fonctions amine phénolique.	
Préparations	297
Propriétés physiques	397
Orthophénylènediamine	300
Métaphénylènediamine	301
Paraphénylènediamine	301
Naphtylènediamines	30
 Quinones.	
Constitution	302
Préparations	306
Propriétés physiques et chimiques	307
Quinone	309
Chloranile	310
Tétrachloro-orthoquinone	310
Toluquinone	311
Naphtoquinones	311
Quinones à fonction phénolique.	
Monoxyquinone	312
Dioxyquinone	312
Trioxyquinone	313

TABLE DES MATIÈRES.

	977
	Pages.
Tétraoxyquinone.	313
Oxynaphtoquinone.	314
Dioxynaphtoquinone.	315
Corps renfermant plusieurs fonctions quinone.	
Acide rhodizonique	315
Perquinone	316
Acide croconique	316
Anthraquinone	317
Anthraquinones à fonction phénolique.	
Oxyanthraquinone α	320
Oxyanthraquinone β	321
Dioxyanthraquinones.	321
Alizarine	322
Purpurine.	323
Hexaoxyanthraquinone.	323
Acide chrysophanique	324
Chrysarobine	324
Méthylalizarine.	325
Emodine	325
Phénanthrènequinone	325
Retènequinone	326

CORPS RENFERMANT DES FONCTIONS PHÉNOLIQUES
ET DES FONCTIONS GRASSES

Corps à fonction phénolique et à fonction carbure éthylénique.	
Ethénylphénol	328
Propénylphénols.	328
Anéthol.	328
Estragol	329
Corps à fonction phénolique et à fonction alcoolique primaire.	
Propriétés physiques et chimiques.	333
Saligénine	333
Alcool méta-oxybenzylique.	324
— para-oxybenzylique	335
Corps possédant une fonction alcool et deux fonctions phénol.	
Alcool vanillique.	335
— pipéronylique	335
Alcools phénols à fonction carbure non saturé.	
Alcool coniférylique.	336
Dérivés à fonction alcoolique tertiaire et à fonction phénolique.	
Benzaurine	342
Naphtolbenzaurine.	342
Aurine	343
Acide rosolique.	343

Corps à fonction phénolique et à fonction aldéhydique.

Aldéhyde orthoxybenzylique.	347
— méta-oxybenzylique.	347
— para-oxybenzylique	348
— oxynaphtoïque.	349

Corps possédant deux fonctions phénol et une fonction aldéhyde.

Aldéhyde dioxybenzylique	349
— dioxybenzylique.	350
— dioxybenzylique.	350
Vanilline	351
Isovanilline	353
Pipéronal.	354

Phénols à fonction acide.

Préparations	355
Propriétés physiques et chimiques	359

Corps monophénoliques et monoacides. Éthers des acides phénols.

Acide salicylique	362
Salicylate de méthyle	363
Acide méta-oxybenzoïque	364
— para-oxybenzoïque.	364
Para-oxybenzoate de méthyle	364
Acide anisique.	365
— oxytoluïque.	365
Acide métilotique	365
Tyrosine	366

Phénols à fonction éthylénique et à fonction acide.

Acide coumarique.	368
Coumarine.	369

Groupe naphtalénique.

Acides naphtolcarboniques.	370
------------------------------------	-----

Polyphénols à fonction acide.

Acide orthodioxibenzoïque.	371
— dioxibenzoïque 1.3.4.	371
— vanillique.	372
— isovanillique	372
— vétratrique.	372
— pipéronylique	373
— hydrocaféique.	373

Polyphénols à fonction acide et à fonction carbure non saturé.

Acide caféique.	373
-------------------------	-----

Triphénols à fonction acide.

Acide pyrogallolcarbonique	375
— oxyhydroquinonecarbonique	375

TABLE DES MATIÈRES.

979

	Pages.
Acide phloroglucinecarbonique.	375
— gallique.	376
Tanins	377
Acide ellagique	380
Corps à fonction phénolique et à fonction lactonique.	
PHTALÉINES	
Constitution.	381
Propriétés	383
Phtalophénone	388
Phtaléine du phénol.	389
— de la résorcine	389
— du pyrogallol	391
Corps à fonction amine phénolique et à fonction alcool.	
Constitutions	392
Propriétés.	397
Verts malachites.	399
Dérivés du triaminotriphénylméthane et homologues.	
Pararosaniline	404
Fuchsine	405
Violetés	406
Verts.	409

CORPS A FONCTION IMINE SIMPLE
ET A FONCTION IMINE COMPLEXE

Imines primaires.

Benzylidèneméthylamine	413
Benzylidène-aniline	413
Benzylidènenaphtylamine α	413
— β	414

Imines secondaires.

Auramines	415
Phénylauramine.	416

Imines quïnoniques.

Chloriminoquïnonnes.

Chloriminoquïnone	417
Dichloriminoquïnone	418
Phényliminophénone	418

Indophénols.

Préparations et propriétés.	410
Indophénol	420

Indoanilines.

Préparations	420
Propriétés	421
Bleu de phénol	422
— de naphтол	422

Indamines.

Préparations et propriétés	423
Bleu de phénylène	424
Vert de diméthylphénylène	424

**DÉRIVÉS POSSÉDANT UN NOYAU CARBONÉ
ET PLUSIEURS FONCTIONS DE LA SÉRIE GRASSE**

Corps possédant une fonction alcool et une fonction carbure éthylénique.

Alcool cinnamique	452
-----------------------------	-----

**Corps à noyau carboné possédant plusieurs fonctions
alcool.**

Préparations	426
Propriétés	427

Corps possédant deux fonctions alcool.

Alcool orthotolylénique	427
— styrolénique	428
Phénylpropanediol	428
Phénylbutylèneglycol	428
Hydrobenzoïne	428
Acétophénonepinacone	429

Corps possédant trois fonctions alcool.

Stycérine	429
Mésicérine	430

Aldéhydes à fonction éthylénique.

Aldéhyde cinnamique	430
-------------------------------	-----

Corps à fonction aldéhyde et à fonction alcool.**Corps renfermant plusieurs fonctions aldéhydes.**

Aldéhyde orthophtalique	434
— métaphtalique	432
— paraphtalique	432

Corps possédant une fonction cétone et une fonction carbure éthylénique.

Préparations	432
Phénylvinylicétone	434

TABLE DES MATIÈRES.

981

	Pages.
Méthylcinnamylcétone	435
Allylacétophénone	435
Corps possédant une fonction cétone et une fonction alcool.	
Benzoylcarbinol	435
Benzoïne	436
Corps possédant une fonction cétone et une fonction aldéhyde.	
Aldéhyde benzoylformique	437
— paratoluylformique	437
Corps possédant deux fonctions cétone.	
DICÉTONES α	
Préparations	438
Phénylpropanedione	440
Benzile	440
DICÉTONES β	
Benzoylacétone	441
Dibenzoylméthane	441
Ditoluylméthane	441
DICÉTONES γ	
Phénacylacétone	441
Diphénylbutanedione	442
DICÉTONES NON CLASSÉES	
Isophthalophénone	447
Téréphtalophénone	442
Tricétone.	
Triacétylbenzène	443
Tribenzoylméthane	443
Acides à fonctions multiples.	
Corps possédant une fonction acide et une fonction carbure	
éthylénique.	
Préparations	444
Acide cinnamique	448
— cinnamique ordinaire	450
— isocinnamique	451
— atropique	551
Acides à fonction acétylénique.	
Acide phénylpropionique	452

Acides alcools α .

Acide phénylglycolique	453
Acide phényllactique	454

Acides alcools β .

Acide tropique.	454
Acide phénylhydracrylique β	455

Acides alcools γ .

Acide γ -phényloxybutyrique.	455
---	-----

Acides renfermant plusieurs fonctions alcool.

Acide atroglycérique.	456
-------------------------------	-----

Acides aldéhydes.

Formylphénylacétate d'éthyle.	456
Acide aldéhyde orthophtalique	457
— métaphtalique	457
— paraphtalique.	457

Acides cétones.**Acides α -cétoniques.**

Acide benzoylformique.	460
Acide phénylpyruvique.	460

Acides β -cétoniques.

Acide benzoylacétique	461
---------------------------------	-----

Acides γ -cétoniques.

Acide benzoylpropionique	461
Acide α -phényllévulique	461
Acide ortho-acétylbenzoïque	462

Corps possédant plusieurs fonctions acide.**Corps possédant deux fonctions acide en position β .**

Acide phénylmalonique.	464
Acide benzylmalonique	465

Corps possédant deux fonctions acide en position γ .

Acide phénylsuccinique	465
Acide orthophtalique.	466

Acides bibasiques dont les deux fonctions sont séparées par plus de deux atomes de carbone.

Acide métaphtalique.. . . .	467
— uvitique.	467
— paraphtalique.	468
— naphthalique	468
— diphénique	469

Corps renfermant trois groupements fonctionnels acide.

Acide trimésique.	469
— trimellique	470
— hémimellique	470

Corps possédant quatre groupements fonctionnels acide.	
Acide pyromellique	470
— mellophanique	471
— préhnitique	471
— naphthalénetétracarbonique	471
Corps possédant cinq fonctions acide.	
Acide benzènepentacarbonique	471
Corps renfermant six fonctions acide.	
Acide mellique	472

FONCTIONS AZOTÉES MIXTES

Corps possédant une fonction amine et une fonction cétone.	
Aminoacétophénone	473
Corps à fonction amine et à fonction acide.	
Phénylalanine.	473
Corps possédant deux fonctions amine.	
Orthoxylylènediamine	474
Corps possédant une fonction nitrile et une fonction carbure éthylénique.	
Nitrile cinnamique.	474
Corps possédant une fonction nitrile et une fonction alcool.	
Phényléthanolnitrile.	475
Corps renfermant une fonction nitrile et une fonction aldéhyde.	
Métacyanobenzaldéhyde	475
Paracyanobenzaldéhyde.	475
Corps renfermant une fonction nitrile et une fonction cétone.	
Benzoylacétonitrile.	476
Corps possédant une fonction nitrile et une fonction acide.	
Acide cyanobenzoïque	477
Corps possédant une fonction nitrile et une fonction amine.	
Phényléthanaminenitrile	477
Corps possédant plusieurs fonctions nitrile.	
Dicyanobenzène	478
Corps possédant une fonction amide et une fonction carbure éthylénique.	
Amide cinnamique.	478
Corps possédant une fonction amide et une fonction alcool.	
Phényléthanolamide	479

Corps possédant une fonction amide et une fonction aldéhyde.	
Corps possédant une fonction amide et une fonction cétone.	
Phényléthanonamide.	479
Corps possédant une fonction amide et une fonction acide.	
Acide phtalamidique.	480
Corps possédant une fonction amide et une fonction amine.	
Corps possédant plusieurs fonctions amide.	
Orthophtalamides	480
Isophtalamide.	481
Téréphtalamide	482
Corps possédant une fonction imide.	
Phtalimides	482
Homophtalimide.	484
Diméthylhomophtalimide.	484
Corps possédant trois fonctions imide.	
Mellimide.	484
Sulfimides.	
Saccharine	484

QUATRIÈME PARTIE

NOYAUX SATURÉS D'HYDROGÈNE

SÉRIE POLYMÉTHYLÉNIQUE

Cyclanes.

Carbures saturés cycliques.	
Préparations.	489
Propriétés physiques et chimiques.	491
Groupe triméthylénique.	
Triméthylène	492
Groupe tétraméthylénique.	
Cyclobutanes	492
Groupe pentaméthylénique.	
Pentaméthylène.	492
Groupe hexaméthylénique.	
Hexaméthylène	493
Métylhexaméthylène	493
Menthonaphène.	495
Groupe heptaméthylénique.	
Heptaméthylène	495

CORPS A FONCTION ALCOOL

Cyclanols.

	Pages.
Groupe du tétraméthylène.	
Cyclobutanol	496
Tétraméthylèneméthylcarbinol	497
Groupe du pentaméthylène.	
Cyclopentanol.	497
Groupe de l'hexaméthylène.	
Cyclohexanol	498
Diéthyl-2.6-cyclohexanol	498
Menthol.	499
Tétrahydrocarvéol.	499
Thuyamenthol.	500
Menthol tertiaire.	500
Carvomenthol tertiaire	500
Cyclanediols.	
Quinite	500
Terpine.	501
Cinéol	502
Cyclanetriols.	
Phloroglucite	503
Trioxyhexahydrocymène.	503
Cyclanetétrols.	
Limonénérythrite	504
Cyclanepentols.	
Quercite	504
Cyclanehexols.	
Inosite	506
Bornésite	507
Dambonite	507
Pinite.	508

Cyclanones.

Préparations et propriétés	509
Série triméthylénique.	
Acetyltriméthylène.	509
Série pentaméthylénique.	
Cyclopentanone	510
Méthycyclopentanone	510
Méthyléthylonecyclopentane	510

Série hexaméthylénique.

Cyclohexanone	510
Méthylcyclohexanone.	511
Menthone.	511
Tétrahydrocarvone.	512
Thuyamenthone.	512

Série heptaméthylénique.

Subérone	512
--------------------	-----

Cyclanediones.

Dihydrorésorcine	513
Tétrahydroquinone.	514

Cyclanetriones.

Généralités	514
-----------------------	-----

Cyclanoïques.

Préparations.	514
Propriétés.	515
Cyclopropaneméthylloïque.	516
Cyclobutaneméthylloïque	516
Ethylcyclopentaneméthylloïque	516
Cyclohexaneméthylloïque.	516
Méthylcyclohexaneméthylloïque	517
Acide subéronecarbonique	517

Cyclanedioïques.**Groupe triméthylénique.**

Acide triméthylènedicarbonique.	520
---	-----

Groupe du tétraméthylène.

Acides tétraméthylènedicarboniques.	520
---	-----

Groupe pentaméthylénique.

Cyclopentanediméthylloïque.	520
Méthyl 2-cyclopentane-diméthylloïque	520

Groupe hexaméthylénique.

Acide hexaméthylènedicarbonique.	522
Acides hexahydro-ortho-phtaliques	522
— -iso-phtaliques	522
— -téréphtaliques	523

Cyclanetrioiques.

Acide triméthylènetricarbonique	524
---	-----

Cyclanetéroïques.

	Pages.
Acides triméthylènetétracarboniques	525
Acides hexaméthylènetétracarboniques	525

Cyclanamines.

Préparations.	525
Cyclobutanamine	527
Cyclopentanamine	527
Cyclohexanamine	527
Menthylamines.	528
Caromenthylamine.	529
Cycloheptanamine.	529

Cyclanediamines.

Cyclohexanediamine.	529
-----------------------------	-----

CORPS A FONCTIONS COMPLEXES DÉRIVÉS DES CYCLANES**Cétones acides.**

Acide acétyltriméthylènegarbonique.	531
Cétopentaméthylènegarbonate d'éthyle.	531

Cyclènes et cyclanediènes.**Terpènes.**

‡

Classification	533
Caractères généraux.	536

Terpènes quadrivalents.

Sylvestrène	539
Limonènes et dipentène	540
Terpinolène.	545
Terpinène.	546
Carvestrène.	546
Phellandrène	547
Thuyène	547
Tentatives de synthèse des terpènes quadrivalents.	547
Homologues des terpènes quadrivalents	550

Terpènes bivalents.

Térébenthène ou pinène	551
Camphène.	560
Fenolène	562

	Pages.
Sesquiterpènes.	
Cadinène	562
Caryophyllène	563
Clovène	563
Humulène	563
Cédrène	564
Patchoulène	564
Gayacène	564
Ledène	564
Cubebène	564
Polyterpènes.	
Colophène	565
Diterpilène	565
Amyrylènes	565
Métatérébenthène	565
Diterpène	565
Tétratérebenthène	565
Caoutchouc	566
Gutta-percha	566
Camphres.	
Constitution	568
Camphre droit	578
Propriétés chimiques	579
Camphoroxime	580
Camphoroquinone	581
Camphre isonitrosé	581
Azo-camphre	582
Acide campholique	582
Acides camphoriques	583
Acides iso-camphoriques	585
Acides mésocamphoriques	585
Acide camphanique	586
Acide camphoronique	586
Acide campho-carbonique	587
Camphols.	
Camphols	590
Isocamphols.	
Isocamphol	592
Camphol droit	593
Camphols mésoracémiques.	
Isocamphénols.	
Terpinols.	
Terpinol fusible à 35°	594
Terpinol fondant à 69°-70°	596

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Pinol	597
Hydrates de pinol	597
Alcools terpéniques C¹⁰H²⁰O.	
Rhodinol	599
Citronellol	601
Citronellal	601
Alcools terpéniques C¹⁰H¹⁸O.	
Lémonol	602
Licaréol	604
Coriandrol	604
Licarhodol	605
Lémonal	606
Acide lémonique.	607
Pseudoionone et ionone	610

CINQUIÈME PARTIE

CHAINES FERMÉES HÉTÉROGÈNES

CORPS DONT LA CHAÎNE FERMÉE RENFERME COMME MAILLES
UN OU PLUSIEURS
ATOMES D'ÉLÉMENTS AUTRES QUE LE CARBONE

Généralités et stéréochimie. 613

Chaines renfermant un atome d'oxygène comme maille.

Groupe du furfurane.

Nomenclature.	617
Préparations	618
Furfurane.	619
Méthylfurfuranes	620
Phénylméthylfurfurane.	621
Alcool furfurolique	621
Furfurol	622
Méthylfurfurol.	622
Acide pyromucique	623
Acide méthylpyromucique.	624
Acide pyrottritique.	624
Acide diméthyl 1,3, furfanecarbonique	624
Acide déhydromucique.	626
Acide carbopyrottritique	625

Dérivés du furfurane ayant une partie commune avec un ou plusieurs noyaux carbonés.	
Groupe de la coumarone.	626
Coumarone.	628
Acide coumarilique	629
Oxyde de diphénylène.	629
Oxydes de dinaphtylène.	630
Groupe de la pyrone.	
Pyrone	632
Oxypyronne	633
Acide comanique	633
Acide chélidonique	633
Acide coménique	635
Acide méconique	635
Acide déhydracétique.	636
Dérivés du pyrane ayant une partie commune avec un ou plusieurs noyaux carbonés.	
Dérivés de la phénopyrone	637
Chryisine	638
Fiséline.	638
Quercétine.	638
Rhamnétine	638
Lutéoline.	639
Morin.	639
Dérivés du pyrane ayant deux parties communes avec deux noyaux carbonés.	
Xanthène.	641
Xanthidrol.	642
Xanthone	642
Euxanthone.	643
Trioxyxanthone.	643
Chaines fermées possédant comme maille un atome de soufre.	
Dérivés thiophéniques.	
Préparations	646
Propriétés	647
Thiophène.	648
Méthylthiophènes	649
Diméthylthiophènes.	649
Phénols thiophéniques.	
Oxythiitolène.	650
Alcools thiophéniques.	
Alcool thiénylique.	650

TABLE DES MATIÈRES.

991
Pages.

Aldéhydes thiophéniques.	
Aldéhyde thiophénique.	650
Cétones thiophéniques.	
Thiophénéthylone.	651
Thiénone.	651
Acides thiophéniques.	
Acide β thiophèncarbonique.	652
Acide thiophènedicarbonique 1.2	652
Dérivés thiophéniques dont le noyau a une partie commune avec un ou plusieurs noyaux carbonés.	
Phénothiophène.	653
Dérivés thiophéniques ayant deux parties communes avec d'autres noyaux.	
Diphénothiophène.	654
Dinaphthothiophène	655
Dérivés dithiophéniques ayant une partie de leur chaîne cyclique commune.	
Thiophène	655
Groupe du penthiophène.	
Méthylpenthiophène β	654
Dérivés du penthiophène ayant une partie de la chaîne cyclique commune avec d'autres noyaux.	
Thioxanthène	656
Thioxanthone	656
Chaînes fermées possédant comme maille un atome d'azote.	
Généralités.	657
Chaînes fermées triatomiques possédant comme maille un atome d'azote.	
Iminoéthane.	658
Chaînes tétratomiques possédant comme maille un atome d'azote.	
Iminopropane.	658
Chaînes fermées pentatomiques possédant comme maille un atome d'azote.	
Groupe du pyrrol.	
Préparations	659
Propriétés	661
Pyrrol	664

	Pages.
Dérivés du pyrrol substitués à l'azote.	
Méthylpyrrol	666
Éthylpyrrol	666
Homologues du pyrrol.	
Méthylpyrrol	666
Diméthylpyrrol	666
Acides du groupe du pyrrol.	
Pyrrolméthylolique.	667
Méthylpyrrolméthylolique.	667
Dérivés hydrogénés du pyrrol.	
Pyrroline.	668
Pyrrolidine.	668
Dérivés du pyrrol ayant une partie commune avec un autre noyau.	
Groupe de l'indol.	
Préparations	670
Propriétés	673
Indol	674
Homologues de l'indol où le reste carboné est fixé à l'azote.	
Méthylindol.	675
Éthylindol.	675
Homologues de l'indol.	
Méthylindol.	676
Acides indolcarboniques.	
Acide indolcarbonique.	677
Dérivés oxygénés de l'indol.	
Indoxyle.	677
Acide indoxylique	678
Dérivés pseudo-indoxyliques.	679
Dérivés hydrogénés du groupe de l'indol.	
Dihydrométhylindol	680
Oxindol.	681
Dioxindol.	681
Isatine.	682
Indigotine.	683
Indigo blanc.	680
Indigopurpurine.	688
Naphtylindigo.	689
Dérivés du pyrrol ayant deux parties communes avec deux autres noyaux.	
Carbazol	689

Chaînes fermées hexatomiques possédant comme maille un atome d'azote.	
Groupe de la pyridine.	
Constitution.	692
Nomenclature.	695
Synthèse du noyau pyridique	696
Bases pyridiques à fonction simple.	
Propriétés physiques.	701
Propriétés chimiques	702
Pyridine	703
Oxypyridines.	
Pyridone α	706
Oxypyridine β	706
Pyridone γ	706
Acides pyridino-carboniques.	
Préparations	707
Acide picolique	708
Acide nicotianique.	708
Acide isonicotianique	709
Acide quinoléique.	709
Acide cinchoméronique.	709
Alcaloïdes se rattachant à la pyridine.	
Trigonelline.	710
Pilocarpinè.	711
Dérivés hydrogénés de la pyridine.	
Chaîne pipéridique	712
Préparations	712
Nomenclature.	716
Iminopentane.	717
Conicine	718
Méthylconicine	720
Conhydrine.	720
Pseudoconhydrine.	720
Eucaine.	720
Groupe de la quinoléine.	
Constitution.	721
Nomenclature.	722
Synthèse du noyau quinoléique.	723
Quinoléine	727
Méthylquinoléines	729
Oxyquinoléines.	
Oxyquinoléine.	730

	Pages.
Acides quinoléinecarboniques.	
Acide quinoléinecarbonique.	732
Acide cinchoninique.	732
Dérivés hydrogénés des quinoléines.	
Dérivés dihydrogénés.	732
Dérivés tétrahydrogénés	733
Tétrahydroquinoléine	733
Groupe de l'isoquinoléine.	
Préparations	735
Isoquinoléine.	736
Isoquinolone.	736
Dérivés hydrogénés de l'isoquinoléine.	
Tétrahydroisoquinoléine.	737
Pyridines ayant comme partie commune un noyau autre que le benzène.	
Naphtopyridines.	738
Anthrapyridines	739
Dérivés pyridiques ayant deux parties communes avec deux autres noyaux.	
Groupe de l'acridine.	
Nomenclature.	741
Préparations	741
Acridine	743
Acridone	744
Phénanthridine	744
 CHAINES FERMÉES HÉTÉROGÈNES AYANT COMME MAILLES PLUSIEURS ATOMES D'ÉLÉMENTS AUTRES QUE LE CARBONE 	
Chaines fermées ayant comme mailles deux atomes d'azote.	
Généralités	746
Chaines fermées triatomiques renfermant deux atomes d'azote.	
Préparations	748
Propriétés.	749
Diazoïques cycliques à fonction éther sel.	
Propriétés	751
Diazoéthanoate d'éthyle	752

Chaînes fermées tétratomiques renfermant deux atomes d'azote.	
Généralités.	753
Chaînes fermées pentatomiques renfermant deux atomes d'azote.	
Diazols 1, 2.	754
Pyrrazol	757
Acides pyrrazolcarboniques.	
Acide pyrrazolcarbonique.	758
Produits d'hydrogénation des pyrrazols.	
Dérivés dihydrogénés.	759
Propriétés	759
Pyrrazoline	760
Acides pyrrazolinecarboniques.	
Propriétés	761
Pyrrazolones.	
Préparations	761
Propriétés.	763
Pyrrazolone.	764
Phényldiméthylpyrrazolone.	764
— pyrrazolone	765
Dérivés tétrahydrogénés.	
Pyrrazolidines.	
Phénylpyrrazolidine.	768
Pyrrazolidones.	
Préparations	769
Propriétés.	769
Pyrrazolidone.	770
Chaînes fermées pentatomiques contenant deux atomes d'azote côte à côte, et dont une partie de la chaîne est commune avec un autre noyau.	
Indazols.	
Nomenclature.	771
Préparations	771
Indazol.	773
Indazolone.	773
Isindazols.	
Préparations	774
Propriétés	774
Diméthylisindazol.	774

Chaines fermées pentatomiques possédant deux atomes d'azote en position 1.3.		Pages.
Diazols 1.3.		
Préparations		775
Propriétés		777
Glyoxaline		778
Dérivés dihydrogénés des diazols 1.3.		
Préparations		759
Propriétés		779
Méthyl 2 glyoxalidine		780
Triphényldihydroglyoxaline.		780
Dérivés tétrahydrogénés des diazols 1.3.		
Généralités		780
Diazols 1.3 ayant une partie du noyau commune avec d'autres noyaux.		
Généralités		781
Phénoglyoxaline.		783
Dérivés hydrogénés de la phénoglyoxaline.		
Généralités		783
Chaines fermées hexatomiques possédant comme mailles deux atomes d'azote.		
Généralités		784
Orthodiazines.		
Orthodiazine		786
Dérivés hydrogénés de l'orthodiazine.		
Pyridazinone		787
Phénylpipérazone		788
Orthodiazines ayant une partie commune avec un noyau carboné.		
Cinnoline		788
Phtalazine		789
Phtalazone		790
Orthodiazines ayant deux parties communes avec deux noyaux benzéniques.		
Phénazones.		791
Métadiazines.		
Phényldiméthylmétadiazine		793
Dérivés hydrogénés des métadiazines.		
Préparations et propriétés		793

Métadiazines ayant une partie du noyau commune avec un autre noyau.	
Méthyl 2 phénométadiazine.	795
Dérivés hydrogénés des phénométadiazines.	
Préparations et propriétés	795
Dihydroquinazoline	796
Paradiazines.	
Préparations	797
Propriétés	798
Paradiazine	798
Diméthylparadiazine.	799
Dérivés hydrogénés de la paradiazine.	
Préparations et propriétés	799
Dérivés de la paradiazine ayant une partie commune avec un autre noyau.	
Préparations.	800
Propriétés	802
Phénoparadiazine	802
Dérivés hydrogénés de la phénoparadiazine.	
Préparations et propriétés.	803
Dérivés de la paradiazine ayant deux parties communes avec deux noyaux carbonés.	
Préparations	804
Propriétés	805
Phénazine	805
Dérivés de la paradiazine possédant des fonctions amine ou des fonctions phénol.	
Préparations	806
Propriétés	807
Aminophénazine	808
Phénazines à fonction phénolique.	
Eurhodols.	808
β-oxyphénazine.	808
Indulines et indulones.	
Benzinduline	810
Isorosinduline.	811
Rosinduline.	811
Naptinduline.	811
Benzindulone	812
Naptindulone.	812
Diméthyldiaminotoluphénazine	813
Safranines.	
Chlorure de phénosafranine	815
Tolusafranine	815

Safranols ou safranones.

Préparations 815

Fluorindines.

Préparations et propriétés. 816

**Chaînes fermées octatomiques ayant comme mailles
deux atomes d'azote.**

Préparations. 816

Diphénylènehomazine 817

CHAÎNES FERMÉES AYANT COMME MAILLES TROIS ATOMES D'AZOTE**Chaînes pentatomiques.****Triazols 1.2.5.**

Préparations 818

Propriétés 819

Triazol 1.2.5 820

Triazols 1.2.4.

Préparations 820

Propriétés. 821

Triazols 1.2.3.

Préparations 823

**Triazols 1.2.3. ayant une partie commune avec un autre
noyau.**

Propriétés 824

Phénotriazol 825

**Chaînes fermées hexatomiques ayant comme mailles
trois atomes d'azote.****Triazines 1.2.3.**

Préparations et propriétés 825

Triazines 1.2.4.

Préparations et propriétés. 826

**Dérivés de la triazine 1.2.4. ayant une partie commune
avec un noyau.**

Préparations et propriétés. 827

Phénotriazine 1.2.4 827

Dérivés dihydrogénés de la phénotriazine 1.2.4.**Triazines 1.3.5.**

Préparations 830

Propriétés 831

Diphénylméthyltriazine 1.3.5. 831

Triphényltriazine 1.3.5 831

**CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES
QUATRE ATOMES D'AZOTE**

**Chaines fermées pentatomiques ayant comme mailles
quatre atomes d'azote.**

	Pages.
Tétrazols 1.2.3.5.	
Préparations	833
Propriétés	834
Tétrazols 1.2.3.5.	834
Phényltétrazol	835
Aminotétrazol.	835

**Chaines fermées hexatomiques ayant comme mailles
quatre atomes d'azote.**

Tétrazines 1.2.3.4.	
Diphényltétrazine. #	837
Dérivés de la tétrazine 1.2.3.6 ayant une partie commune avec un noyau carboné.	
Tétrazines 1.2.4.5.	
Diphényltétrazine 1.2.4.5.	837

**CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES
DE L'AZOTE ET D'AUTRES ÉLÉMENTS**

CHAINES FERMÉES AZOTÉES ET OXYGÉNÉES

**Chaines triatomiques ayant comme mailles un atome
d'azote et un atome d'oxygène.**

Généralités	840
-----------------------	-----

**Chaines tétratomiques ayant comme mailles
un atome d'oxygène et un atome d'azote**

Généralités	840
-----------------------	-----

**Chaines pentatomiques ayant comme mailles
un atome d'azote et un atome d'oxygène.**

Oxazols 1.3.	
Préparations	841
Propriétés	842
Phényloxazol.	843

Dérivés dihydrogénés de l'oxazol 1.3.**Dérivés de l'oxazol 1.3. ayant une partie de la chaîne fermée commune avec un autre noyau.**

Phénoxazols. 844

Dérivés oxygénés, sulfurés et azotés des phénoxazols.

Oxyphénoxazol. 845

Oxazols 1.2.

Préparations. 845

Propriétés 846

Méthylisoxazol. 846

Dérivés de l'oxazol 1.2 ayant une partie commune avec une autre chaîne fermée.

Phénoxazols 1.2. 847

Phénylindoxazène. 847

Chaînes fermées hexatomiques ayant comme mailles un atome d'azote et un atome d'oxygène.**Orthoxazines.**

Généralités 848

Métoxazines.

Généralités 849

Dérivés de la métoxazine ayant une partie de la chaîne commune avec un noyau carboné.**Paroxazines.**

Préparations 852

Tétrahydroparoxazine 852

Dérivés de la paroxazine ayant une partie de la chaîne commune avec un noyau carboné.

Généralités 853

Dérivés de la paroxazine ayant deux parties de la chaîne communes avec deux noyaux carbonés.

Oxydiphénoxazone. 855

Chaînes fermées ayant comme mailles deux atomes d'azote et un atome d'oxygène.**Oxydiazols 1.2.3.**

Généralités. 857

Oxydiazols 1.2.4.

Généralités 857

TABLE DES MATIÈRES.

1001
Pages.

Oxydiazols 1.3.5.	
Préparations et propriétés.	858

Oxydiazols 1.4.5.	
Préparations et propriétés.	859

**Chaines fermées hexatomiques ayant comme mailles
deux atomes d'azote et un atome d'oxygène.**

Généralités	860
-----------------------	-----

**Chaines hexatomiques renfermant comme mailles
deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène.**

Diméthylodioxydiazine	861
Éthylméthylodioxydiazine	862
Diphényldioxydiazine	862

**CHAINES FERMÉES AYANT COMME MAILLES
DE L'AZOTE ET DU SOUFRE**

Généralités	862
-----------------------	-----

Dérivés de la parathiazine.

Thiodiphénylamine.	865
----------------------------	-----

ALCALOÏDES

Propriétés physiques et chimiques	868
Procédés généraux de préparation des alcaloïdes solides.	869
Procédés généraux de préparation des alcaloïdes liquides	870

Alcaloïdes des berbéridées.

Berbérine.	871
--------------------	-----

Alcaloïdes de la coca.

Cocaïne	876
Ecgonine	876
Hygrine.	876

Alcaloïdes des colchicacées.

Cévadine	877
Vératine	878
Sabadine	878
Sabadinine	878
Alcaloïdes de la colchique.	878

Alcaloïdes des papavéracées.

Morphine	880
Pseudomorphine.	884

	Pages.
Thébaïne	884
Papavérine	884
Narcotine	886
Narcéine	889
Alcaloïdes de la chélideine.	
Sanguinarine	889
Chélérythrine	890
Alcaloïdes des myrtacées.	
Pelletiérine	890
Isopelletiérine	890
Méthylpelletjérine	890
Pseudopelletiérine	890
Alcaloïdes des renonculacées.	
Delphinine	891
Hydrastine	891
Alcaloïdes des aconits.	
Aconitine	893
Pseudoaconifine	894
Alcaloïdes des rubiacées.	
Constitution de la quinine	896
Transformation de la quinine et de la cinchonine en apocinchène	896
Constitution de l'apocinchène	897
Synthèse de l'oxyphénylquinoléine	899
Dédoublément du quinène et du cinchène en méroquinène	901
Action des agents d'oxydation sur la quinine et la cinchonine	902
Transformation de la quinine et de la cinchonine en bases toxiques	902
Quinine	902
Cinchonine	903
Cupréine	904
Émétine	905
Alcaloïdes des solanées.	
Groupe de l'atropine	905
Constitution de l'atropine	906
Tropine	911
Atropine	912
Apoatropine	912
Belladonine	913
Hyoscyamine	913
Hyoscine	913
Pseudohyoscyamine	913
Nicotine	914

TABLE DES MATIÈRES.

1003
Pages.

Alcaloïdes des strychnées.

Strychnine	916
Brucine	917
Curarine	918

Alcaloïdes divers.

Buxine	918
Cytisine	918
Ergotinine	918
Ésérine	919
Ricinine	919
Sinapine	920
Spartéine	920

Glucosides.

Glucosides proprement dits.

Préparations	922
Apiine	923
Arbutine et méthylarbutine	923
Boldine	924
Bryonine	924
Coniférine	924
Convallamarine	925
Convolvuliné	925
Daphnine	926

Glucosides de la digitale.

Digitoxine	926
Digitaline allemande	927
Digitonine	927
Dulcamarine	928
Esculine	928
Fraxine	929
Fustine	929
Gaulthérine	929
Gentiopierin	929
Hélléborine	930
Iridine	930
Jalapine	931
Lupinine	931
Ményanthine	932
Ouabaine	932
Phloridzine	932
Polychroïte	933
Acide rubérythrique	933
Salicine	934
Saponiné	935

	Pages.
Scillaïne	935
Strophantine	936
Tanghinine	936
Tanins.	
Préparations	937
Acide cafétanique	937
Acide filicotanique	937
Acide granatotanique	938
Acide quinotanique	938
Tanin de l'écorce de chêne	938
Tanin du ratanhia	939
Tampicine	939
Turpéthine	939
Vincétoxine	940
Glucosides azotés.	
Amygdaline	940
Chitine	941
Glycyrrhizine	942
Indican	942
Linamarine	943
Lupanine	943
Acide myronique	943
Sinalbine	944
Solanine	944
Pentosides.	
Franguline	945
Hespéridine	945
Naringine	946
Quercétine	947
Quinovine	947
Rhamnégine α	947
Robinine	948
Rutine	948
Corps neutres et amers non azotés.	
Absinthine	950
Aloïne	951
Cantharidiné	951
Cotoïne	952
Méconine	952
Picrotoxine	952
Picrotoxinine	952
Quassine	953
Santonine	953

Matières colorantes naturelles de constitution peu connue.

	Pages.
Alcannine.	954
Bixine	955
Brésiline	955
Carotine	956
Carthamine	956
Chlorophylles.	
Chrysophylle.	957
Chlorophylle proprement dite.	957
Curcumine	959
Hématoxyline	959
Hémoglobine.	960
Oxyhémoglobine.	961
Œnolines.	962
Orseille.	964
Rottlérine.	964
Santaline	965
Ptérocarpine	965

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

- Abrastol, II, 435.
 Abramus brama, I, 906.
 Absinthine, II, 950.
 Absinthénine, II, 950.
 Acénaphène, II, 86, 468.
 Acétaldoxime, I, 422.
 Acétals, I, p. 299; 322.
 Acétamide, I, 416.
 Acétanilide, II, 156.
 Acétate de butyle, I, 437.
 — d'isoamyle, I, 437.
 — de naphthyle, II, 215.
 — de phényle, II, 213.
 — de propyle, I, 437.
 — de pseudobutyle.
 Acétoacétate d'éthyle, I, 689.
 Acétocinnamone, II, 435.
 Acétonaphtone, II, 234.
 Acétone, I, 349.
 Acétonediéthylsulfone, I, 466.
 Acétones, I, 336.
 Acétone glycérique, I, 571.
 — sulfurée, I, 454.
 Acétonitrile, I, 406.
 Acétonylacétone, I, 610.
 Acétonylurée, I, 889.
 Acéto-oxycoumarone, II, 628.
 Acétophénone, II, 233.
 Acétophénone-acétone, II, 441.
 — alcool, II, 435.
 — pinacone, II, 427, 429.
 Acétoxime, I, 423.
 Acétoximes, I, 345, 346, 423.
 Acétylbenzène, II, 233.
 Acétylbutyryle, I, 605.
 Acétylène, I, 238.
 Acétylglycocolle, I, 819.
 Acétylisobutyryle, I, 605.
 Acétylméthyléthylcétone, I, 609.
 Acétylméthylpropylacétone, I, 610.
 Acétylnaphtaline, II, 234.
 Acétylpropionyle, I, 604.
 Acétylthébaol, II, 884.
 Acétylthio-urée, I, 913.
 Acétyltriméthylène, II, 509.
 Acétylurée, I, 886.
 Acétyluréide, I, 886.
 Acétylure cuivreux, I, 238.
 Achroodextrine, I, 591.
 Acides, I, 127.
 — alcools, I, 634.
 Acide acétacétique, I, 688.
 — acétique, I, 364.
 — acétobutyrique, I, 692, 693.
 — acétonique, I, 651.
 — acéturique, I, 819.
 — acétylacétique, I, 688.
 — acétylacétylacétique, I, 695.
 — β -acétylacrylique, I, 694.
 — O-acétylbenzoïque, II, 462.
 — acétylbutyrique, I, 692, 693.
 — acétylcarbonique, I, 681.
 — acétylènedicarbonique, I, 743.
 — acétylènetétracarbonique, I, 790.
 — acétylformique, I, 681.
 — acétylglutarique, I, 777.
 — acétylisobutyrique, I, 692.
 — acétylisoféruleique, II, 353.
 — acétylmalonique, I, 775.
 — acétylpropionique, I, 690.
 — acétylpyruvique, I, 695.
 — acétylsuccinique, I, 776.
 — acétyltriméthylènedicarbonique,
 II, 531.
 — acronitique, I, 782.
 — acrylique, I, 622.
 — adipique, I, 724.
 — à fonction éthylénique, I, 614.
 — aldéhyde métaphthalique, II, 457.

Acide aldéhyde-orthophtalique 1.2, II, 457.	Acides anthracènegarboniques, II, 243.
— aldéhydeparaphthalique, II, 457.	— aromatiques, II, 234.
— allantoïque, I, 896.	— bibasiques en position 1.7, I, 726.
— allocinnamique, II, 439, 450.	— bibasiques α , I, 703.
— allomucique, I, 561, 767.	— biphényldicarbonique, II, 469.
— allophanique, I, 880.	Acide brassidique, I, 631.
— allylacétique, I, 618.	— butanehexacarbonique, I, 793.
— allylènegarbonique, I, 632.	— butanepentacarbonique, I, 792.
— aloétiqne, II, 950.	— butylglycérique, I, 663.
— alorcinique, II, 950.	— butyllactique, I, 651.
— amalique, I, 898.	— butyrique, I, 366.
— α -amidobutyrique, I, 821.	— butyrique normal, I, 366.
— β -amidobutyrique, I, 821.	— butyrofuronique, I, 727.
— γ -amidobutyrique, I, 821.	— — β , I, 709.
— amidocaproïque, I, 822.	— — γ , I, 745.
— amido-iséthionique, I, 471.	— — δ , I, 723.
— amidopropionique- β , I, 821.	— butyrylformique, I, 683.
— α -aminopropionique, I, 820.	— cacodylique, I, 479.
— amino-acétique, I, 815.	— caféique, II, 373.
— amino-barbiturique, I, 893.	— cafétanique, II, 937.
— amygdalique, II, 941.	— camphanique, II, 584, 586.
— angélique, I, 627; II, 877.	— camphoïque, II, 561.
— aniluvitonique, II, 732.	— camphocarbonique, II, 587.
— anisique, II, 210, 365.	— camphoglycuronique, I, 678.
— anthraflavique, II, 321.	— campholéniqne, II, 572.
— apophyllénique, II, 709, 740, 838.	— campholique, II, 572, 582.
— apophyllique, II, 740.	Acides camphoriques, II, 583.
— arachique, I, 634.	Acide camphorique, II, 574.
— arabonique, I, 573, 666,	— camphoronique, II, 584, 586.
— asaronique, II, 375.	— cantharidique, II, 931.
— atroglycérique, II, 456.	— cantharique, II, 931.
— atropique, II, 451.	— carbamique, I, 857.
— azélaïque, I, 727.	— carbocinchoméronique, II, 902
— barbiturique, I, 892.	— carbolique, II.
— béhénolique, I, 633.	— carbonique, I, 699.
— benzène-hexacarbonique, II, 472.	Acides carboxypyridiques, II, 706.
— — penta-carbonique, II, 471.	Acide carbopyrotritarique, I, 779; II, 621, 625.
— — tétracarbonique 1.2.3.4, II, 471.	— carboxylglutarique, I, 781.
— — tétracarbonique 1.2.3.5, II, 471.	— carboxymésaconique, I, 784.
— — tétracarbonique 1.2.4.5, II, 470.	— cétipinique, I, 778.
— — tricarbonique 1.2.3, II, 470.	— cétobutyrique, I, 688.
— — tricarbonique 1.2.4, II, 470.	Acides α cétoniques, I, 681.
— benzoïque, II, 240.	— β -cétoniques, I, 684.
— benzoylacétique, II, 461.	— γ -cétoniques, I, 690.
— benzényltétrazotique, II, 835.	— δ -cétoniques, I, 693.
— benzoylbenzoïque, II, 317.	Acide γ -cétovalérique, I, 690.
— benzoylformique, II, 460.	— chélidamique, II, 634, 703.
— benzoylpropionique, II, 461.	— chélidonique, II, 633.
— benzylidènemalonique, II, 449.	— chlorophanique, II, 959.
— benzylmalonique, II, 465.	— chrysamique, II, 950.
— berbéronique, II, 871.	— chrysophanique, II, 324.
	— cincholéponique, II, 901.
	— cinchoméronique, II, 709.
	— cinchoninique, II, 732, 902.
	— cinéolique, II, 503.
	— cinnamique, II, 448, 449, 450.
	— citraconique, I, 738, 739, 741.
	— citramalique, I, 750.

- Acide citrique, I, 783, 785.
 — cocayloxyacétique, II, 874.
 — colchicique, II, 879.
 — comanique, II, 632, 633.
 — coménique, II, 635.
 — convolvulinique, II, 925.
 — convolvulinolique, II, 925.
 — coumarilique, II, 626, 629.
 — coumarique, II, 368.
 Acides coumaroniques, II, 850.
 Acide crésotinique α , II, 365.
 — croconique, II, 316.
 — crotonique, I, 623, 624.
 — crotonique β , I, 625.
 — cyanacétique, I, 837.
 — α -cyanacétoacétique, I, 841.
 — cyanacétoacétique- γ , I, 842.
 — α -cyanallylacétique, I, 840.
 — cyanhydrique, I, 403.
 — cyanique, I, 919.
 — cyanique vrai, I, 923.
 — cyanobenzoïque, II, 477.
 — cyanobutyrique, I, 838.
 — cyanocarbonique, I, 836.
 — α -cyanocrotonique, II, 840.
 — β -cyanocrotonique, I, 840.
 — cyanoformique, I, 836.
 — α -cyano-isobutylacétique, I, 839.
 — α -cyano-isovalérique, I, 839.
 — cyanomalonique, I, 843.
 — α -cyanopalmitique, I, 839.
 — α -cyanopropionique, I, 838.
 — β -cyanopropionique, I, 838.
 — α -cyanopropionylacétique, I, 842.
 — cyanopyruvique, I, 841.
 — α -cyanostéarique, I, 839.
 — cyanosuccinique, I, 843.
 — α -cyanovalérique, I, 838.
 — γ -cyanovalérique, I, 838.
 — cyanurique, II, 829, 920, 924.
 — déhydracétique, II, 632, 636.
 — déhydromucique, II, 625.
 — désoxalique, I, 789.
 — diacétique, I, 688.
 — diacétylacétique, I, 695.
 — diacétyladipique, I, 779.
 — diacétylédicarbonique, I, 744.
 — diacétylmalonique, I, 778.
 — diacétylsuccinique, I, 779.
 — dialurique, I, 893, 897.
 — diatérpénylique, II, 545.
 — diatérébique, I, 751.
 — γ -diazobenzènesulfonique, I, 328.
 — diazobenzénique, II, 168.
 — diazotoluénique, P. II, 170.
 — diazotoluénique, O. II, 170.
 — dicarbinetétracarbone, I, 791.
 — dicarboxylglutaconique, I, 791.
 — dicarboxylglutarique, I, 790.
 Acide digallique, II.
 — digitalonique, II, 927.
 — digitique, II, 928.
 — digitogépique, II, 928.
 — diglycolique, I, 645.
 — dilactique, I, 647.
 — dilitrique, I, 892.
 — dimalonylmaléique, I, 793.
 — diméthophénylacétique, II, 572.
 — diméthoxybenzoïque, II, 372.
 — diméthoxyisoquinoléinecarbonique, II, 883.
 — diméthyladipique, I, 726.
 — diméthylfurfuranecarbonique, II, 624.
 — diméthylfurfuranedicarbonique, II, 625.
 — diméthylhomophthalique, II, 612.
 — diméthylglutarique, II, 576.
 — diméthylmaléique, I, 742.
 — diméthylmalonamique, I, 855.
 — diméthylmalonique, I, 713.
 — diméthylloxysuccinique α, β , I, 751.
 — diméthylloxalique, I, 651.
 — diméthylparabanique, I, 891.
 — diméthylphosphinique, I, 477.
 Acides diméthylsucciniques, I, 720.
 — diméthylsuccinique dissymétrique, (I, 723.
 — diméthyltartrique, I, 763.
 — diméthyltricarballoylique, II, 550.
 — dinicotique, II, 710.
 — dinitrocaproïque, II, 584.
 — dinitrotartrique, I, 746.
 — dioxyadipique, I, 762.
 — dioxybenzoïque 1.2.4., II, 371.
 — dioxybutyrique β, γ , I, 663.
 — dioxybutyrique α, β , I, 663.
 — dioxycinnamique (voy. *Acide caféique*).
 — dioxyglutarique β, γ , I, 762.
 — dioxyglutarique α, γ , I, 762.
 — dioxyisobutyrique, I, 664.
 — dioxypropylmalonique, I, 762.
 — dioxyquinone-téréphthalique, II, 312.
 — dioxystéarique, I, 664.
 — dioxytartrique, I, 777.
 Acides dioxytétrazotiques, II, 834.
 Acide diphénique, II, 469.
 — dipicolique, II, 710.
 — élaïdique, I, 630.
 — ellagique, II, 380, 932.
 — érucique, I, 630.
 — érythrique, I, 665.
 — érythroglucique, I, 665.
 — érythroléique, II, 964.
 — esculétinique, II, 375.
 — éthanetétracarbone, I, 790.

- Acide éthanoylamidobenzoïque, II, 676.
 — éthényltricarbonique, I, 780.
 — α -éthyl- γ -acétopropionique, I, 692.
 — éthylacétylacétique, I, 690.
 — γ -éthylacétylbutyrique, I, 993.
 — éthylacétylsuccinique, I, 777.
 — éthylapocinchénique, II, 897.
 — éthylèneanthranilique, II, 687.
 — éthylènedimalonique, I, 790.
 — éthylènelactique, I, 649.
 — éthylènesuccinique, I, 715.
 — éthylglutarique, I, 724.
 — éthylidèneacétique, I, 524.
 — éthylidènemalonique, I, 738.
 — éthylidènesuccinique, I, 714.
 — éthylmalonique, I, 714.
 — éthylloxalacétique, I, 777.
 — éthylxyapocinchénique, I, 898.
 — éthylpentaméthylènedicarbonique II, 516.
 — éthylsulfonique, I, 471.
 — éthylsulfureux, I, 471.
 — éthyltartronique, I, 750.
 — euxanthique, I, 678.
 — ferrocyanhydrique, I, 405.
 — ferricyanhydrique, I, 405.
 — férulique, II, 374.
 — filicotanique, II, 937.
 — formique, I, 361.
 — formylacétique, I, 677.
 — formyltricarbonique, I, 780.
 — frangulique, II, 321.
 — fructosecarbonique, I, 770.
 — fumarique, I, 735.
 — furfural- β -lévulique, II, 628.
 — furfuraneméthylolique, II, 629.
 — furfuranecarbonique, II, 623.
 — fulminique, I, 301.
 — galactonique, I, 562, 671.
 — galactosecarbonique, I, 675.
 — gallique, II, 293, 323, 376.
 — géranique, II, 607.
 — glucoheptonique α , I, 674.
 — glucoheptonique β , I, 673.
 — gluconique, I, 339, 545, 669.
 — glutaconique, I, 738.
 — glutarique, I, 723.
 — glutarénique, I, 738.
 — glutinique, I, 744.
 — glycérique, I, 662.
 — glycocholique, I, 813.
 — glycogénique, I, 672.
 — glycolique, I, 644.
 — glycuronique, I, 671, 678.
 — glyoxylique, I, 676.
 — granatotanique, II, 938.
 — guanidylacétique, I, 940.
 — gulonique, I, 671.
 — hémimellique, II, 470.
- Acide heptadécyclique, I, 370.
 — heptanaphénique, II, 240.
 — heptylique normal, I, 370.
 — hespérétinique, II, 374.
 — hexadécylmalonamique, I, 856.
 — hexahydrobenzoïque, II, 516.
 Acides hexahydro-isophtaliques, II, 522.
 Acides hexahydro-orthophtaliques, II, 522.
 Acides hexahydro-téréphtaliques, II, 525.
 Acide hexaméthylènedicarbonique 1.1, II, 522.
 — hexaméthylènetétracarbonique, II, 525.
 — hippurique, I, 816, 819, II, 240.
 — homocamphorique, II, 587.
 — hydantoïque, I, 881.
 — hydracrylique, I, 649.
 — hydrastinique, II, 892.
 — hydrastique, II, 892.
 — hydratropique, II, 432.
 — hydrazinocinnamique, II, 771.
 — hyrdindique, II, 681.
 — hydrocaféique, II, 373.
 — hydrochélidonique, I, 777, II, 634.
 — hydrocoumarique, II, 365.
 — hydromuconique, I, 742.
 — hydroxycinnamique, II, 365.
 — hydurilique, I, 899.
 — hypogéique, I, 629.
 — idosaccharique, I, 769.
 Acides indolecarboniques, II, 677.
 Acide indoxylique, II, 678.
 — ipoméique, I, 728, II, 940, 925.
 — ipoméolique, II, 940.
 — iridique, II, 930.
 — isatogénique, II, 453, 682, 683.
 Acides isatropiques, II, 452.
 Acide iséthionique, I, 471.
 — isoacnitique, I, 784.
 — isoanthraflavique, II, 321.
 — isocamphoronique, II, 558.
 — isocamphorique, II, 583.
 — isocarbopyrotritarique, II, 625.
 — isocétocamphorique, II, 558.
 — isocinchoméronique, II, 740.
 — isocinnamique, II, 451.
 — isocitrique, I, 788.
 — isocrotonique, I, 623, 625.
 — isocyanique, I, 919.
 — isocyanurique, I, 924.
 — isodialurique, I, 893, 900.
 — isoférulique, II, 289, 916.
 — isonicotianique, II, 709.
 — isonicotique, II, 709.
 — isophtalique, II, 432.
 — isopropyltricarballylique, II, 587.
 — α -isopyrotartrique, I, 714.

- Acide β -isopyrotartrique, II, 714.
 — isosaccharique, I, 668.
 — isosuccinique, I, 714.
 — isosulfocyanique, I, 927.
 — isovanillique, II, 372.
 — itaconique, I, 739, 740, 741.
 — itamaliqne, I, 749.
 — jalapinique, II, 931.
 — jalapinique, II, 931.
 — lactique, I, 646.
 — lactobionique, I, 586.
 — lauronolique, I, 633, II, 586.
 — lémonique, II, 607.
 — lépargylique, I, 727.
 — leuconique, 316.
 — lévulitique, II, 630.
 — lévuloscarbonique, I, 674.
 — linoléique, I, 633.
 — lithofellique, II, 280.
 — lutidique 2.4, II, 710.
 — maléique, I, 736.
 — maliqne, I, 747.
 — malonique, I, 741.
 — mandélique, II, 453.
 — mannitique, I, 673.
 — mannonique, I, 546, 670.
 — mannosaccharique, I, 559, 769.
 — margarique, I, 370.
 — méconique, II, 635.
 — mélilotique, II, 365.
 — melliqne, II, 472.
 — mellophanique, II, 471.
 — menthique, II, 512.
 — mentyliqne, I, 855.
 — mésaconique, I, 739, 741.
 — mésidinique, II, 467.
- Acides
 — mésocamphoriques, II, 585.
 — mésoxalique, I, 772.
 — métahémipinique, II, 886.
 — métoxybenzoïque, II, 364.
 — métaphtalique, II, 467.
 — métatoluique, II, 242.
 — méthacrylique, I, 626.
 — méthancetricarbonique, I, 780.
 — méthényltricarbonique, I, 780.
 — méthronique, II, 625.
 — méthylacétonedicarbonique, I, 777.
 — méthylacétylacétique, I, 690.
 — méthylacétylsuccinique, I, 777.
 — méthylacrylique, I, 626.
 — méthyladipique I, 725, β , II, 542, 600.
 — méthylcinchoninique, II, 732.
 — méthylcrotonique, I, 623, 626.
 — méthylcoumazonique, II, 851.
 — méthylènedimalonique, I, 790.
 — méthylènemalonique, I, 737.
 — méthylènesuccinique, I, 738.
- Acides α -méthyléthényltricarbonique, I, 782.
 — β -méthyléthényltricarbonique, I, 782.
 — méthylglutarique, I, 724.
 — méthylglycérique, I, 663.
 — méthylguanidylacétique, I, 941.
 — α -méthylisocrotonique, I, 627.
 — β -méthylisoglycidique, I, 663.
 — méthylisoglycérique β , I, 663.
 — méthylisophtalique, II, 467.
 — méthylitamaliqne, I, 731.
 — méthylmalonique, I, 714.
 — méthylloxalacétique, I, 774.
 — α -méthylxyglutarique, I, 730.
 — β -méthylxyglutarique, I, 730.
 — méthylparabanique, I, 891.
 — méthylprotocatéchique, II, 372.
 — méthylphosphorique, I, 477.
 — méthylpyromucique, II, 624.
 — méthylsuccinique, I, 749.
 — méthylsulfonique, I, 470.
 — méthylsulfureux, I, 470.
 — méthylurique β , I, 903.
 — mucique, I, 561, 770, II, 660.
 — myristolique, I, 633.
 — myronique, II, 943.
 — naphthalènedicarboniques, II, 242.
- Acide
 — naphthalènedicarbonique 1.8., II, 468.
 — naphthalènetétracarbonique, II, 471.
- Acides naphthaléniques, II, 242.
- Acide
 — naphtalique, II, 468.
 — naphténiqnes, I, 239.
 — naphténiqne, II, 516.
- Acides naphtoïques, II, 242.
- naphtolcarboniques, II, 370.
- Acide
 — nicotianique, II, 708, 914.
 — nicotique, II, 708, 914.
 — nitrolique, I, 294.
 — acétonedicarbonique, I, 775.
- Acide
 — orthonitrophénylpropiolique, II, 453.
 — œnanthylrique, I, 370.
- Acides œnoliques, II, 962.
- Acide
 — oléique, I, 629.
 — opianique, II, 457, 886, 892.
 — orcellique, II, 286.
 — orthodioxylbenzoïque, II, 371.
 — orthosilicique, I, 446.
 — orthotoluique, II, 242.
 — orthoxybenzoïque, II, 362.
 — orthoxycinnamique, II, 368.
 — oxalacétique, I, 774.
 — oxaldiacétique, I, 778.
 — oxalique, I, 703.
 — oxalorique, I, 887.
 — oxamique, I, 853.
 — δ -oxéthylsuccinique, I, 730.

- Acide oxyacétique, I, 644.
 — oxybutyrique α , I, 650.
 — oxybutyrique β , I, 650.
 — oxybutyrique γ , I, 651.
 — oxycinnamique, II, 368.
 — oxycitrique, I, 789.
 — oxycomanique, II, 635.
 — γ -oxyéthylmalonique, I, 750.
 — α -oxyglutarique, I, 749.
 — β -oxyglutarique, I, 749.
 — oxhydroquinonecarbonique, II, 375.
 — oxyisobutyrique, I, 651.
 — oxyisocamphoronique, II, 558.
 — oxymenthylque, II, 499, 512.
 — oxypropionique, I, 643.
 — δ -oxy- α -méthylglutarique, I, 750.
 — oxynaphtoïques, II, 370.
 — γ -oxypropylmalonique, I, 750.
 — α -oxypyrotartrique, I, 749.
 — oxysuccinique, I, 747.
 — oxytoluique, II, 365.
 — oxytriméthylsuccinique, II, 559.
 — palmitique, I, 370.
 — palmitolique, I, 633.
 — papavérique, II, 885.
 — parabanique, I, 890.
 — paracoumarique, II, 947.
 — parahomosalicylique, II, 365.
 — paralactique, I, 646.
 — paraméthoxybenzoïque, II, 365.
 — paraoxybenzoïque, II, 364.
 — paraoxyphénylaminopropionique, II, 366.
 — pararosolique, II, 343.
 — paratartrique, 760.
 — paratoluique, II, 242.
 — pentoxypimélique, I, 675.
 — α -pentoxypimélique, I, 770.
 — β -pentoxypimélique, I, 770.
 — phénique, II, 28.
 — phénylacrylique, II, 448.
 — α -phénylacrylique, II, 451.
 — β -phényl- α -aminopropionique, II, 473.
 — phénylcoumazonique, II, 851.
 — phényldioxytétraazotique, II, 834.
 — phénylformique, II, 240.
 — α -phénylglycérique, II, 456.
 — β -phénylglycérique, II, 456.
 — phénylglycolique, II, 453.
 — phénylgyoxylique, II, 233, 460.
 — phénylhydraacrylique α , II, 454.
 — phénylhydraacrylique β , II, 455.
 — β -phénylisosuccinique, II, 465.
 — phényllactique, II, 454.
 — α -phényllévulique, II, 461.
 — phénylmalonique, II, 464.
 — phénylméthacrylique, II, 479.
- Acide phényloxybenzoïque, II, 640.
 — γ -phényloxybutyrique, II, 455.
 — phénylpropiolique, II, 452.
 — phénylpyruvique, II, 460.
 — phénylsuccinique, II, 465.
 — phényltrioxybutyrique, II, 456.
 — phloroglucinecarbonique, II, 375.
 — photosantonique, II, 953.
 — phtalamidique, II, 480.
 — O. phtalique, II, 466.
 — P. phtalique, II, 468.
 — picolique, II, 708.
 — picrique, II, 130.
 — picrotoxique, II, 952.
 — pimélique, I, 726.
 — pinique, II, 557, 558.
 — pinonique, II, 557, 558.
 — pipéridique, I, 821.
 — pipérique, II, 354.
 — pipéronylique, II, 373.
 — pivalique, I, 370.
 — prehnique, II, 471.
 — prehnitique, II, 471.
 — propanepentacarbonique, I, 792.
 — propargylique, I, 632.
 — propargylpentacarbonique, I, 792.
 — propiolique, I, 632.
 — propionique, I, 366.
 — propionylmalonique, I, 777.
 — propionylformique, I, 683.
 — propionylpropionique, I, 690.
 — propylformique, I, 366.
 — protocatéchique, II, 276, 371.
 — prunosique, I, 666.
 — pseudo-indoxylique, II, 880.
 — purpurique, I, 903.
 — pyridinocarboniques, II, 706.
 — pyridinodicarboniques, II, 709.
 — pyridinolactique, II, 711.
 — pyridinotricarbonique, II, 707.
 — pyrocamphoïque, II, 561.
 — pyrocamphrésinique, I, 742.
 — pyrocatéchine-orthocarbonique, II, 371.
 — pyrocinchonique, I, 742.
 — pyrogallique, II, 293.
 — pyrogallolcarbonique, II, 375.
 — pyroglutamique, II, 665.
 — pyroligneux, I, 364.
 — pyroméconique, II, 633.
 — pyromellique, II, 470.
 — pyromucique, II, 619, 623.
 — pyronecarbonique, II, 633.
 — pyronediacarbonique, II, 633.
 — pyronolcarbonique, II, 635.
 — pyronoldiacarbonique, II, 635.
 — pyrotartrique, I, 719.
 — pyrotartrique normal, I, 723.

- Acide pyrotritarique, I, 614, II, 624.
 — pyrrazolcarbonique, t. II, 758.
 — pyrrazoldicarbonique, II, 759.
 — pyrrazolonedicarbonique, II, 760.
 — pyrrazoltricarbonique, II, 759.
 — pyrrolcarboniques, II, 767.
 — pyruvique, I, 681.
 — quarténylique, 625.
 — quimaldinique, II, 732.
 — quininique, II, 902.
 — quinique, II, 286.
 — quinoléinecarbonique, II, 732.
 — quinoléinephénétholdicarbonique, II, 898.
 — quinoléique, II, 709.
 — quinotanique, II, 938.
 — quinovique, II, 947.
 — résorcylique β , II, 955.
 — rhamnoheptonique, I, 675.
 — rhamnohexonique α , I, 673.
 — rhamnohexonique β , I, 673.
 — rhamnonique I, 668.
 — rhéique, II, 324.
 — rhodanique, I, 927.
 — rhodinique, II, 600.
 — rhodizonique, II, 313, 315.
 — ribonique, I, 666, 667.
 — ricininique, II, 949.
 — rocellique, I, 728.
 — rosolique, II, 343.
 — rufigallique, II, 323.
 — rubérythrique, II, 322, 933.
 — saccharinique, I, 668.
 — saccharique, I, 558, 559, 768.
 — saccharonique, I, 765.
 — salicylique, II, 362, 640.
 — santalique, II, 965.
 — santoneux, II, 953.
 — santoninique, II, 953.
 — santonique, II, 953.
 — sarcolactique, I, 646.
 — sébacique, I, 728.
 — séhamique, I, 856.
 — silicoformique, I, 483.
 — silico-oxalique, I, 483.
 — sinapique II, 920, 944.
 — sorbinique, I, 633.
 — stéarique, I, 370.
 — stéarolique, I, 633.
 — strychninique, II, 947.
 — subéramique, I, 856.
 — subéranecarbonique, II, 517.
 — subérique, I, 727.
 — succinamique, I, 854.
 — succinique, I, 745.
 — sulfocyanique, I, 927.
 — sulfo-indigotique, II, 888.
 — sulfone-acétique, I, 465.
 — sulfoniques, I, 468.
 — sulfopurpurique, II, 688.
- Acide sulfovinique, I, 443.
 Acides sulfoviniques, I, 442.
 — sulfurés, I, 454.
 Acide talomucique, I, 558, 561, 767.
 — talonique, I, 562, 672.
 — tampicique, II, 939.
 — tampicolique, II, 939.
 — tanique, II, 327.
 — tartrique, I, 730, 731.
 Acides tartriques, I, 752.
 Acide tartrique inactif, I, 760.
 — tartrique racémique, I, 760.
 — tartrique symétrique, I, 760.
 — tartronique, I, 746.
 — tétracétylédicarbonique, I, 744.
 — térébique, II, 501, 545, 751.
 — téréphthalique, II, 468.
 — terpénylique, II, 545, 596.
 — tétradécylmalonamique, I, 856.
 — tétraméthylédicarbonique, II, 521.
 — tétrolique, I, 632.
 — thiacétique, I, 457.
 — thiénylgyoxylique, II, 659, 651.
 — thiocyanique, I, 927.
 — thioformique, I, 457.
 — thionurique, I, 894.
 — thiophènegarbonique, II, 651.
 — tiglique, I, 628.
 — α -toluïque, II, 242.
 — triacétique, I, 695.
 — triazoacétique, II, 751.
 — tricarballylique, I, 781.
 — trichloracétique, I, 258.
 — trichloracétylacrylique, I, 694.
 — trichlorolactique I, 747.
 — trimellique, II, 470.
 — trimésique, I, 632; II, 469.
 — triméthylacétique, I, 370.
 — triméthylènegarbonique, II, 516.
 — triméthylènedicarbonique 1.1, II, 520.
 Acides triméthylènedicarboniques 1.2, II, 520.
 Acide triméthylènetétracarbonique, II, 525.
 — triméthylènetricarbonique, II, 524.
 — triméthylpyruvique, I, 683.
 — trioxybenzoïque 1.2.3.4, II, 375.
 — trioxybenzoïque 1.3.4.5, II, 376.
 — trioxyglutarique, I, 573, 574, 763.
 — trioxyglutarique actif, I, 764.
 — trioxyglutarique inactif, I, 765.
 — trioxysobutyrique, I, 665.
 — tropinecarbonique, II, 876.
 — tropique, II, 454.
 — truxillique, II, 451.
 — turpéthique, II, 940.

- Acide turpétholique, II, 939.
 — urique, I, 899.
 — urobtylchloralique, I, 678.
 — urochloralique, I, 678.
 — uvique, II, 624.
 — uvitique, II, 467.
 — valérianique, I, 368.
 — valérique, I, 368.
 — vanillique, II, 372.
 — vératrique, II, 372, 894.
 — violurique, I, 892.
 — xylonique, I, 666, 667.
 Aconine, II, 893, 894.
 Aconitine, II, 893.
 Acridine, II, 740, 743.
 Acridone, II, 742, 744.
 Acroléine, I, 532.
 Acroléinammoniaque, II, 697.
 Acrose, I, 571.
 Acrite α , I, 546.
 Adénine, I, 944.
 Adipamide, I, 865.
 Adonis vernalis, I, 526, 782.
 Adonite, I, 526.
 Aesculus hippocastanum, I, 896.
 Agar-agar, I, 579.
 Agaricus muscarum, I, 587, 800.
 Agaricus piperatus, I, 735.
 Agavose, I, 587.
 Alanine α , I, 820.
 Alanine β , I, 821.
 Albane, II, 567.
 Alcalamides, I, 411.
 Alcaloïdes, II, 867.
 Alcaloïdes de la coca, II, 871.
 — des colchicacées, II, 876.
 — des écorces de cusco, II, 895.
 — des papavéracées, II, 879.
 — des quinquinas, II, 895.
 — du remigia pedunculata, II, 893.
 — du remigia purdicana, II, 893.
 — des solanées, II, 905.
 Alcannine, II, 954.
 Alcool allylique, I, 496.
 — aminoéthylque, I, 799.
 — aminopropylique, I, 801.
 — amylique actif, I, 307.
 — amylique de fermentation, I, 306.
 — amylique inactif, I, 306.
 — amylique normal, I, 306.
 — amylique tertiaire, I, 310.
 — anisique, II, 335.
 Alcoolate de chloral, I, 333.
 Alcools aromatiques, II, 217.
 Alcool benzylique, II, 218.
 — bromoallylique, I, 498.
 Alcools butyliques, I, 303.
 Alcool caryophyllénique, II, 563.
 — cétylique, I, 278.
 Alcool cinnamique, II, 425.
 — cinnamylique, II, 425.
 — conférylique, II, 289, 336.
 — crotonique, I, 497.
 — diacétonique, I, 808.
 — éthylique, I, 299.
 — furfurolique, II, 621.
 Alcools hexavalents, I, 526.
 — heptavalents, I, 530.
 — d'hydratation, I, 281.
 Alcool iso-amylique, I, 306.
 — isopropylique, I, 303.
 — méta-oxybenzylique, II, 334.
 — méthylique, I, 297.
 — myricique, I, 278.
 — ordinaire, I, 299.
 — orthotolyénique, II, 427.
 — orthoxybenzylique, II, 333.
 — para-oxybenzylique, II, 335.
 — phényléthylique, II, 220.
 — phtalique, II, 427.
 — pipéronylique, II, 335.
 — primaire, I, 113, 124.
 — propargylique, I, 188.
 — propylique normal, I, 302.
 — pseudo-amylique, I, 310.
 Alcools quintivalents, I, 525.
 Alcool salicylique, I, 333.
 Alcools sexvalents, I, 526.
 Alcool styrolénique, II, 428.
 Alcools terpéniques, II, 598.
 Alcool thiénylique α , II, 650.
 Alcools tolyliques, II, 220.
 Alcool triméthyléthylque, I, 308.
 — vanillique, II, 335.
 Aldéhydate d'ammoniaque, I, 134.
 Aldéhydates d'ammoniaque, II, 697, 698.
 Aldéhydes, I, 310.
 Aldéhyde acétacétique, I, 598.
 — acétique, I, 329.
 Aldéhydes à fonction carbure éthylé-
 nique, I, 531.
 Aldéhyde allylique, I, 532.
 — amino-éthylque, I, 803.
 — amylique normal, I, 335.
 — anisique, II, 348.
 Aldéhydes aromatiques, II, 222.
 Aldéhyde benzoïque, II, 226.
 — benzoylformique, II, 437.
 — — propionique, II, 437.
 — benzylique, II, 226.
 — butylique normal, I, 335.
 Aldéhydes butyriques, I, 335.
 — caproïques, I,
 — cétones, I, 596.
 Aldéhyde cinnamique, II, 430.
 — crotonique, I, 533.
 — cuminique, II, 131, 228.
 — dioxybenzylique 1.2.3', II, 350.

- Aldéhyde dioxybenzylique 1.2.4, II, 350.
 — dioxybenzylique 1.3.4, II, 350.
 — dioxybenzylique 1.2.5, II, 350.
 — érythrique, I, 571.
 — éthylique, I, 329.
 — formique, I, 328.
 — gentisique, II, 350.
 — glycérique, I, 570.
 — glycolique, I, 567.
 — glyoxylique, I, 594.
 — isobutylique, I, 335.
 — isobutyrique, I, 335.
 — isovalérique, I, 335.
 — méta-oxybenzylique, II, 347.
 — méthylènedioxybenzoïque, II, 354.
 — méthylique, I, 328.
 — méthylprotocatéchiq. II, 351.
 — naphtoïques, II, 228.
 — œnanthylrique, I, 336.
 — ordinaire, I, 329.
 — orthoxybenzylique, II, 347.
 — oxalique, I, 594.
 — oxybutyrique β, I, 568.
 — oxyisobutyrique, I, 570.
 — oxynaphtoïque, II, 349.
 — para-oxybenzylique, II, 348.
 — paratolyl-formique, II, 437.
 Aldéhydes phtaliques, II, 432.
 Aldéhyde propionique, I, 334.
 — propylique, I, 334.
 Aldéhyde protocatéchiq. II, 350.
 — pyruvique, I, 598.
 — résoreylique (voy. *Ald. dioxybenzylique 1.2.4*).
 — salicylique, II, 347.
 — sulfuré, I, 453.
 — téréphtalique, II, 432.
 Aldéhydes thiophéniques, II, 650.
 — toluïques, II, 227.
 Aldéhyde trichloré, I, 331.
 — triméthyl-éthylique, I, 336.
 Aldéhydes valériques, I, 335.
 Aldéhyde valérique ordinaire, I, 335.
 — vinique, I, 329.
 Aldéhydines. II, 299, 781.
 Aldines, II, 797.
 Aldol, I, 568.
 Aldolisation, I, 326.
 Aldoses, I, 535.
 Aldoximes, I, 320, 417, 422.
 Alhagi Maurorum, I, 580.
 Alizarine, II, 321, 322, 934.
 Allantoïne, I, 895.
 Allène, I, 242.
 Allium sativum, I, 459, 461.
 Allium ursinum, I, 460.
 Allophanate d'éthyle, I, 881, 920.
 — de méthyle, I, 881.
 Alloxane, I, 772, 893, 894, 897.
 Alloxantine, I, 893, 897.
 Allylacétophénone, II, 435.
 Allylamine, I, 795.
 Allylène, I, 244.
 Allyléthylamine, I, 796.
 Allylpyridine, II, 719.
 Allylsénévol, I, 935.
 Allylthiocarbimide, I, 935.
 Allylthio-urée, I, 912.
 Aloïne, II, 950.
 Alones, I, 596.
 Aluminium éthyle, I, 490.
 — méthyle, I, 490.
 Amanitine, I, 800.
 Amanita pantherina, I, 800.
 Amarine, II, 780.
 Amer de Welter, II, 130.
 Amides, I, 409; II, 250.
 Amide, I, 134.
 — acétique, I, 416.
 — allophanique, I, 881.
 — benzoylformique, II, 479.
 — campholique, II, 533.
 — cinnamique, II, 478.
 — crotonique, I, 847.
 — élaïdique, I, 847.
 — érucique, I, 847.
 — formique, I, 415.
 — lévulinique, I, 851.
 — malonique, I, 854.
 — mandélique, II, 479.
 — oléique, I, 847.
 — oxalique, I, 864.
 — phénylisocrotonique, II, 479.
 — primaires, I, 410.
 — pyrotartrique, I, 865.
 — pyruvique, I, 850.
 Amides secondaires, I, 415.
 Amide succinique, I, 864.
 Amides tertiaires, I, 415.
 Amidine, I, 116.
 Amidines, I, 402, I, 299.
 — cycliques, II, 781.
 Amidogène, I, 103, 115.
 Amidométhanoïque, I, 857.
 Amidon, I, 592.
 Amidopropylméthylacétone, I, 807.
 Amidoximes, I, 401.
 Amines aromatiques, II, 244.
 — grasses, I, 370.
 — acides 1.5, II, 700.
 — cétones 1.5, II, 700.
 — phénoliques, II, 136, 140.
 — phénoliques nitrosées, II, 162.
 — phénols 1.5, II, 713.
 — primaires, I, 373.

- Amines primaires dérivées des alcools secondaires et tertiaires, I, 380.
 — secondaires I, 380.
 — tertiaires, I, 381.
- Ammoniaques composées, I, 371.
- Aminoacétamide, I, 861.
- Aminoacétone, I, 805.
- Aminoacétophénone ω , II, 473.
- Aminobenzène, II, 455.
- Aminobutanamide, I, 861.
- Amino-2-butane, I, 395.
- Aminobutanediol I, 569.
- Amino-2-butanoléique, I, 821.
 — 3-butanoléique, I, 821.
 — 4-butanoléique, I, 821.
- Aminobutanone, I, 806.
- Aminobutène, I, 796.
- Aminobutyramide, I, 806.
- Aminocamphre, II, 582.
- Aminoéthanal, I, 803.
- Aminoéthane, I, 395.
- Aminoéthanoïque, I, 815.
- Aminocaprylamide, I, 862.
- Aminodiéthoxyéthane, I, 803.
- Aminodiminoresorcine, II, 313.
- Arrow-root, I, 592.
- Aminoéthanamide, I, 861.
- Aminoéthanoïque, I, 639.
- Aminoéthanesulfonique, I, 471.
- Aminoéthanol, I, 799.
- Aminoéthanol 1, I, 318, 509.
- Aminoéthène, I, 794.
- Aminohexaméthylène, II, 527.
- Amino-2-hexanoïque, I, 377, 822.
- Amino-isovaléramide, I, 862.
- Amino-octanamide, I, 862.
- Aminométhane, I, 394.
- Aminométhanoate d'éthyle, I, 860.
- Aminométhanoïque, I, 857.
- Aminométhylbutanamide, I, 862.
- Aminométhylpropane, I, 395.
- Aminonaphtalène, II, 457.
- Aminopental, II, 715.
- Aminopentaméthylène, II, 527.
- Aminopentanal, I, 804.
- Aminopentanoïque, II, 715.
- Aminopentanone, I, 807.
- Aminophénazine, II, 808.
- Aminophène, II, 455.
- Aminophènepropénylal, II, 733.
- Aminophénonaphtoparadiazine, II, 806.
- Aminophénylbuténone, II, 723.
- Aminopropanamide, I, 861.
- Aminopropanedioïque, I, 773.
- Aminopropanoléique, I, 820.
- Amino-3-propanoléique, I, 821.
- Aminopropanol, I, 804.
- Amino-2-propanoléique, I, 663.
- Aminopropanone, I, 805.
- Aminopropène, I, 795.
- Aminopropine, I, 797.
- Aminopropionamide, I, 861.
- Aminopropylène, I, 795.
- Aminopyridine 3, II, 945.
- Aminotétrazol, II, 835.
- Ampelopsis hederacea, I, 644.
- Amygdaline II, 940.
- Amylènes, I, 224.
- Amylurée, I, 870.
- Amyrylène, II, 565.
- Analgsine, II, 765.
- Analgsine, II, 765.
- Anamyrine, II, 952.
- Anéthol, II, 320, 348.
- Angélylsénévol, I, 936.
- Angrecum fragrans, II, 368.
- Anhydride acétique, I, 361.
 — benzoïque, II, 242.
 — carbonique, I, 699.
 — maléique, I, 737.
 — propionique, I, 361.
 — succinique, I, 717.
- Anhydrobases, II, 781.
- Anhydro-cégonnie, II, 876.
- Aniline, II, 455.
- Anisidine, II, 312.
- Anisoïne, II, 329.
- Anisol, II, 240.
- Anol, II, 329.
- Anthémène, I, 217.
- Anthémol, I, 727.
- Anthemis nobilis, I, 367, 726, 627.
- Anthoxanthum odoratum, II, 369.
- Anthracène, II, 76.
- Anthracène-oxy-méthane, II, 212.
- Anthramine, II, 442, 458.
- Anthrarufine, II, 321.
- Anthranisol, II, 212.
- Anthranol, II, 436.
- Anthranols, II, 319.
- Anthrapurpurine, II, 323.
- Anthrapyridine, II, 738.
- Anthraquinoléine, II, 739.
- Anthraquinone, II, 317.
- Anthrols, II, 135.
- Antifébrine, II, 456.
- Antipyrine, II, 765.
- Apigénine, II, 923.
- Apiine, II, 923.
- Apiol, II, 296.
- Apionol, II, 296.
- Apoatropine, II, 912.
- Apocinchène, II, 896, 897.
- Apomorphine, II, 881.
- Apopseudoaconitine, II, 894.
- Aposafrazone, II, 812.
- Arabinose, I, 549, 560, 572: II, 618.
- Arabite, I, 526.
- Arachis hypogea, I, 629.

Arbutine, II, 287, 923.
 Aristols, II, 432.
 Arnica montana, I, 367.
 Arraroba, II, 324.
 Arsines, I, 474.
 Artemisia absinthium, I, 715.
 — dracunculus, II, 330.
 Asa foetida, II, 374.
 Asagréine, II, 877, 878.
 Asaprol, II, 435.
 Asarone, II, 295, 375.
 Asarum europæum, II, 295.
 Aseptol, II, 430.
 Asparagimide, I, 917.
 Asparagine, I, 748, 854.
 Asperula odorata, II, 369.
 Atome, I, 53, 88.
 Atropamine, II, 912.
 Atropine, II, 912.
 Auramines, II, 60.
 Auramine, II, 414, 415.
 Aurantiol, II, 602.
 Aurine, II, 343.
 Australène, II, 551.
 Auxochromes, II, 336.
 Avornine, II, 945.
 Azimides, II, 824.
 Azimidobenzène, II, 298.
 Azine, II, 747.
 Azobenzène, II, 189.
 Azobenzide, II, 189.
 Azobenzol, II, 189.
 Azocamphénone, II, 582.
 Azocamphre, II, 582.
 Azodiphénylène, II, 805.
 Azoérythrine, II, 964.
 Azo-imides, II, 817.
 Azolithmine, II, 964.
 Azols, II, 747.
 Azotate de méthyle, I, 440.
 — de triéthylsulfine, I, 462.
 Azotite d'amyle, I, 440.
 — de méthobutyle, I, 438.
 — de méthyle, I, 439.
 — de propyle 1, I, 439.
 — de propyle 2, I, 439.
 Azoxazines, II, 861.
 Azoxazols, II, 859.
 Azoximes, II, 858.

B

Bacillus acidi lævolactici, I, 648.
 — anthracis, 328.
 — butylicus, I, 302, 306, 367.
 — subtilis, I, 367.
 Barbaloïne, II, 951.
 Barbus fluviatilis, I, 906.

Bases amidées, I, 373.
 — artificielles, I, 371.
 — imidées, I, 380.
 — iodoniuns, II, 108.
 — nitrilées, I, 384.
 Bébirine, II, 918.
 Belladonine, II, 913.
 Bellatropine, II, 913.
 Benzalacétone, II, 435.
 Benzaldoxime- α , II, 268.
 Benzaldoxime- β , II, 269.
 Benzamide, II, 251.
 Benzamide mercurique, II, 251.
 Benzaurine, II, 342.
 Benzazimide, II, 826.
 Benzazurine- β , II, 193.
 Benzène, I, 234, II, 46.
 Benzène-azobenzène, II, 189.
 — diazo-aminobenzène, II, 185.
 Benzéine du phénol, II, 342.
 Benzène-hydrazinométhane, II, 204.
 — hydrazobenzène, II, 204.
 — méthyloïque, II, 240.
 — nitré, II, 440.
 Benzène-oxybenzène, II, 207.
 Benzène-oxy-éthane, II, 211.
 Benzène-oxy-méthane, I, 210.
 Benzhydrol, II, 220.
 Benzidine, II, 204.
 Benzile, II, 436, 440.
 — dioxime α , II, 272.
 — dioximes, II, 271, 273, 837.
 — monoximes, II, 270.
 — monoxime α , II, 271.
 — monoxime γ , II, 271.
 Benzine, II, 46.
 Benzinduline, II, 810; II, 812.
 Benzimidazol, II, 781, 783.
 Benzimidazolone, II, 783.
 Benzoates de naphtyle, II, 121, 215.
 Benzoate de phényle, II, 213.
 — d'éthyle, I, 302.
 Benzofurfurane, II, 628.
 Benzoin, II, 436.
 Benzo-isoxazols, II, 847.
 Benzol, II, 46.
 — induline, II, 810.
 Benzométadiazine, II, 794.
 Benzonaphtol, II, 215.
 Benzonitrile, II, 249, 832.
 Benzoparadiazine, II, 800.
 Benzophénone, II, 60.
 Benzopyrrol, II, 674.
 Benzoquinone, II, 309.
 Benzothiophène, II, 653.
 Benzoxazols, II, 844.
 Benzoylacétate d'éthyle, II, 433.
 Benzoylacétone, II, 441.
 Benzoylacétonitrile, II, 476.
 Benzoylaldéhyde, II, 437.

- Benzoylcarbinol, II, 435.
 Benzoylglycocolle, I, 819.
 Benzylal, II, 226.
 Benzylamine, II, 245.
 Benzylhydroxylamine, II, 255.
 Benzylhydroxylamine β , II, 279.
 Benzylidène-acétone, II, 435.
 — aminoacétal, II, 735.
 — aniline, II, 413.
 — éthylamine, II, 410.
 — méthylamine, II, 413.
 — naphthylamine, II, 413.
 — pyrazolone, II, 763.
 Benzyliso-eugénol, II, 291.
 Benzylpyrrol, II, 666.
 Benzyltoluènes, II, 60.
 Benzylvanilline, II, 291.
 Berbamine, II, 871.
 Berbérine, II, 870.
 Bétaïne, I, 248, 801, 818.
 Beta vulgaris, I, 818; II, 351.
 Bétol, II, 215.
 Biacétyle, I, 604.
 Biamidogène, I, 103.
 Biimidogène, I, 103.
 Bibenzoyle, II, 440.
 Bichloralantipyrine, II, 767.
 Bilineurine, I, 800.
 Biméthyle, I, 104.
 Biphényle, II, 54, 85.
 Biphénylediméthylolique, II, 469.
 Bis(méthophényl)-butanedione, II, 442.
 Bis(méthophényl)-propanedione, II, 441.
 Bis-méthylphénylpyrrazolone, II, 765.
 Bis-propylamidoéthane, I, 384.
 Bismuthtriéthyle, I, 481, 482.
 Bismuthtriméthyle, I, 481, 482.
 Bismuthtrisobutyle, I, 482.
 Biuret, I, 871, 881.
 Bixine, II, 955.
 Bleu d'alizarine, II, 739.
 — de diphénylamine, II, 397.
 — de France, I, 406.
 — d'indigo, II, 683.
 — de Meldola, II, 856.
 — de méthylène, II, 864, 866.
 — de naphtol, II, 419, 422, 856.
 — de naphthyle, II, 811.
 — de Nil, II, 856.
 — de phénol, II, 422, 424.
 — de phénylène, II, 424.
 — de Prusse, I, 406.
 — de toluylène, II, 813.
 — de Turnbull, I, 406.
 — Victoria, II, 397, 409.
 Boldine, II, 924.
 Boletus luridus, I, 800.
 Boletus pseudo-ignarius, I, 733.
 Boletus sulfureus, I, 703.
 Borate d'éthyle, I, 446.
 Borate de méthyle, I, 446.
 Borate triméthylrique, I, 446.
 Borate triéthylrique, I, 446.
 Bornéol, II, 593.
 Bornéols, II, 589.
 Bornésite, II, 507.
 Brassica napus, I, 630.
 Brésiline, II, 955.
 Bromacétal, I, 568.
 Bromalide, I, 649.
 Bromanile, II, 310.
 Bromoacétanilide, II, 687.
 Bromobenzène, II, 91.
 Bromodiéthylamine, I, 390.
 Bromoéthane, I, 247, 248.
 Bromométhylphthalimide, I, 799.
 Bromonaphthalène, II, 93.
 Bromophène, II, 91.
 Bromopropanedioïque, I, 746.
 Bromopropène, I, 264, 502.
 Bromo-1-propénol, I, 498.
 Bromure de diéthylsulfine, I, 459, 463.
 Bromure d'éthylidène, I, 255.
 Bromure de méthyle, I, 250.
 Bromure de méthylène, I, 254.
 Bromure de phényle, II, 91.
 Brucine, II, 917.
 Brun d'aniline, II, 190.
 — Bismarck, II, 190.
 Bryonine, II, 924.
 Bryorétine, II, 924.
 Butanol, I, 304, 313, 320, 335.
 Butanamide, I, 412, 414, 417, 433.
 Butanamidoïque, I, 854.
 Butane, I, 105, 197, 207, 208, 210.
 Butane chloré 1, I, 246.
 Butane chloré, 2, I, 246.
 Butanediamide, I, 864.
 Butane dichloré 1.1, I, 313.
 Butanediène 1.2, I, 235.
 Butanediène 1.3, I, 525.
 Butanedinitrile, I, 697, 716, 846.
 Butanedioate d'éthyle, I, 718.
 Butanedioïque, I, 216, 620, 659, 715.
 Butanedioïqueméthylolique, I, 780.
 Butanedioïquediméthylolique 2.3, I, 790.
 Butanediol 2.3, I, 506.
 Butanedioldinitrile, I, 596.
 Butanedioldioïque, I, 682.
 Butanediol-2.3-oïque, I, 663, 663.
 Butanediol-3.4-oïque, I, 663.
 Butanedione 2.3, I, 602, 603, 604, II, 303.
 Butanedionedioïque, I, 777.
 Butanedioxime, I, 602.
 Butanimide, I, 917.
 Butane iodé 1, I, 247, 430.
 Butane iodé 2, I, 525.
 Butanenitrile, I, 400, 401, 406.
 Butanenitriloïque, I, 838.
 Butanetétrol 1.2.3.4, I, 304, 524, 662.

- Butanetriolal, I, 574.
 Butanetrioloïque, I, 662, 665.
 Butanimide, II, 947.
 Butanimide méthylé, I, 917.
 Butanoate d'ammonium, I, 412.
 Butanoate de potassium, I, 414.
 Butanoïde, I, 412.
 Butanoïque, I, 219, 348, 351, 353, 355, 359, 366.
 Butanoïqueméthyloloïque, I, 714.
 Butanol 1, I, 278, 283, 303, 304, 351.
 Butanol 2, I, 246, 283, 303, 304.
 Butanonaoate d'éthyle, I, 353, 435, 437, 613, 684, 685, 689; II, 636, 762.
 Butanoldioïque, I, 735, 767.
 Butanolide 4, I, 616, 637, 660.
 Butanoloïque 2, I, 683, 650.
 Butanoloïque 3, I, 569, 450.
 Butanoloïque 4, I, 654.
 Butanololide, I, 621, 664.
 Butanolal, I, 326, 531, 568.
 Butanoldioïque, I, 711.
 Butanolsulfonate de sodium, I, 320.
 Butanonol, I, 348, 598; II, 443, 846.
 Butanonamide, I, 850.
 Butanone 2, I, 233, 237, 304, 338, 344, 345, 346, 350, 506.
 Butanonedioate d'éthyle, I, 709.
 Butanonedioïque, I, 743, 774.
 Butanononitrile, I, 834.
 Butanononitriloate d'éthyle, I, 841.
 Butanonoiïque 2, I, 683.
 Butanonoiïque 3, I, 688.
 Butanonoiïque méthyloloïque, I, 775.
 Butanonoxime, I, 600, 602.
 Butanoxime, I, 343, 423.
 Buténal, I, 240, 241, 326, 497, 531, 533, 569.
 Buténamide, I, 847.
 Buténamine, I, 796.
 Buténoate d'ammonium, I, 617.
 Buténoate de sodium, I, 619, 681.
 Butènes, I, 211.
 Butène 1, I, 214, 224.
 Butène 2, I, 224, 236.
 Butènedioïque, I, 732, 733.
 Butènedioïquediméthyloloïque, I, 791.
 Butène chloré 2, I, 344.
 Butènenitrile, I, 617.
 Butènenitrile-2, I, 830.
 Butènenitrile 3, I, 830.
 Butènenitriloïque, I, 733.
 Buténoïque 2, I, 618, 624.
 Buténoïque 3, I, 625.
 Buténoïqueméthyloloïque, I, 742, 733.
 Buténol, I, 233.
 Buténol 2, I, 495, 497, 507.
 Buténoxime, I, 830.
 Buténylthiocarbamide, I, 936.
 Butine 1, I, 233, 235.
 Butine 2, I, 232, 234, 235, 236.
 Butine cuprique, I, 238.
 Butinedioate d'éthyle, II, 824.
 Butinedioïque, I, 230, 632, 743.
 Butine sodé, I, 236.
 Butinoate de sodium, I, 237, 353.
 Butinoïque, I, 355, 631, 632.
 Butylamine 2, I, 395.
 — secondaire, I, 395.
 — tertiaire, I, 395.
 Butylchloral, I, 335.
 Butylènes, I, 224.
 Butylène normal 1, I, 224.
 — normal 2, I, 224.
 Butylsénévol, I, 934.
 Butylpropyléthylamine, I, 216.
 Butyramide, I, 417.
 Butyrate d'éthyle, I, 437.
 — de potassium, I, 414.
 Butyrolactame, II, 669.
 Butyrolactone, I, 660.
 Butyrone, I, 340.
 Butyronitrile, I, 406.
 Butyrylformamide, I, 851.
 Butyrylurée, I, 837.
 Buxine, II, 918.

C

- Cacodyle, I, 479, 480.
 Cadavérine, I, 828.
 Cadinène, II, 562.
 Café, I, 908.
 Caféidine, I, 909.
 Caféine, I, 904, 908.
 Caféol, II, 334.
 Cajeputol, II, 502.
 Calcul de la densité de vapeur théorique, I, 57.
 Camphane, II, 538.
 Camphène, II, 552, 560.
 — glycol, II, 561.
 Camphénone, II, 582.
 Camphol, II, 578.
 Camphol droit, II, 593.
 Camphol racémique, II, 593.
 Camphols, II, 589.
 Camphols β , II, 592.
 Camphols instables, II, 592.
 — mésoracémiques, II, 593.
 Campholactone, II, 586.
 Campholénamide, II, 580.
 Campholène, II, 574, 572.
 Campholéno lactone, II, 581.
 Campholénonitrile, II, 580.
 Camphoroquinone, II, 884.
 Camphoroxine, II, 574, 580.
 Camphorogénol, II, 578.
 Camphres, II, 567.

- Camphre, II, 578.
 — (constitution), II, 568.
 — anisique, t. II, 568.
 — artificiel, II, 554.
 — cyané, II, 587.
 — de cubèbe, II, 565.
 — isonitrosé, II, 581.
 — de ledum, II, 564.
 — gauche, II, 579.
 — de matricaire, II, 579.
 — de patchouly, II, 564.
 Cantharidine, II, 954.
 Cantharène, II, 954.
 Caoutchouc, II, 556.
 Caractères de pureté des corps liquides.
 I, 19.
 Caractères physiques permettant de
 savoir si un corps est pur, I, 15.
 Caramel, I, 585.
 Carbamate d'ammonium, I, 388, 857.
 Carbamate d'éthyle, I, 860.
 Carbamate de méthyle, I, 860.
 Carbamate de propyle, I, 861.
 Carbanilidobenzaldoxime- β , II, 270.
 Carbanilidobenzaldoxime, II, 262, 269.
 Carbamide, 867.
 Carbazol, II, 669, 689.
 Carbérines, I, 337.
 Carbérine, I, 113.
 Carbimides alcoylés, I, 923.
 Carbimide, I, 374, 919.
 Carbinol, I, 297.
 Carbizines, II, 858.
 Carbol, II, 128.
 Carbonate d'éthyle, I, 701, 702.
 Carbonate de méthyle, I, 112, 701, 702.
 Carbonate d'isobutyle, I, 702.
 Carbonate de propyle, I, 702.
 Carbonylamidophénol, II, 845.
 Carbostyriole, II, 731.
 Carboxime, I, 302.
 Carbures acétyléniques vrais, I, 235.
 — acétyléniques bisubstitués, I,
 235.
 — alléniques, I, 241.
 Carbure d'aluminium, I, 203.
 — de baryum, I, 239, 240, 266.
 — de calcium, I, 239, 240.
 Carbures benzéniques, II, 5, 22.
 — cycliques, II, 5.
 — d'hydrogène, I, 108, 185.
 — saturés d'hydrogène, I, 193.
 Carbure de strontium, I, 240.
 Carbylamines, I, 407.
 Carmin d'indigo, II, 688.
 Carnine, I, 906.
 Carotine, II, 956.
 Carragaheen, I, 579.
 Carthamine, II, 956.
 Carvacrol, II, 133, 569.
 Carvestrène, II, 546.
 Carvomenthol tertiaire, II, 500.
 Carvomenthylamine, II, 529.
 Carvone, II, 544.
 Caryophyllène, II, 563.
 Catéchines, II, 279.
 Cédrene, II, 564.
 Celluloid, I, 594; II, 579.
 Cellulose, I, 593.
 Céphéline, II, 905.
 Cérasinose, I, 582.
 Ceratonia siliqua, I, 367.
 Cérébrine, I, 579.
 Cérotinone β , I, 343.
 Céruléine, II, 391.
 Cétodihydroacridine, II, 744.
 Cétodihydroquinazolines, II, 796.
 Cétone, I, 129.
 — adipique, II, 510.
 — aromatiques, II, 228.
 Cétones, I, 336.
 Cétopentaméthylèncarbonate d'éthyle,
 II, 531.
 Cétoses, I, 535.
 Cétoximes, I, 418.
 Cetraria islandica, I, 735.
 Cévadine, II, 877.
 Chaines fermées, I, 181.
 Chaines latérales, I, 182.
 Chavibétol, II, 291.
 Chavica betle, II, 329.
 Chavicol, II, 329.
 Chélérythrine, II, 889, 890.
 Chélidonate d'éthyle, II, 632.
 Chélidonine, II, 889, 890.
 Chelidonium majus, I, 715, 747.
 Chenopodium vulvaria, I, 396.
 Chitine, II, 941.
 Chloral, I, 331.
 Chloralamide, I, 416.
 Chloralammoniaque, I, 333.
 Chloralformiamide, I, 416.
 Chloralide, I, 649.
 Chloralimide, II, 829.
 Chloralurée, I, 883.
 Chloraluréthane, I, 860.
 Chloranile, II, 340.
 Chloréthanesulfonique, I, 472.
 Chlorhydrate d'éthanoxime, I, 419.
 Chlorhydrate de rosaniline, II, 405.
 Chlorhydrate d'éthoxyiminoéthane, I,
 402.
 Chlorhydrine dissymétrique, I, 518.
 — symétrique, I, 518.
 Chloriminophénone, II, 417.
 Chloriminoquinones, II, 417.
 Chloroaurates d'amines, I, 386.
 Chloro-2-butanoïque, I, 359.
 Chloro-4-butanoïque, I, 616.
 Chlorobutanoïque, I, 631.

- Chlorocodide, II, 882.
 Chlorocyclopentanedione, II, 701.
 Chloroéthane, I, 427.
 Chloroéthane-oxy-éthane, I, 427.
 Chloroéthanoïque, I, 358.
 Chloroéthanol, I, 220, 502, 508, 635.
 Chloroéthénylphénol, II, 627.
 Chloroforme, I, 258.
 Chloroiminoquinone, II, 447.
 Chlorométhane, I, 203, 207, 248.
 Chlorométhanoate d'éthyle, I, 701.
 Chlorométhoxyméthane, I, 329.
 Chlorométhylbutane, I, 203.
 Chlorométhylphène, II, 98.
 Chloronaphtalènes, II, 93.
 Chloro-oxydiphénylquinoxaline, II, 802.
 Chlorophène, II, 94.
 Chlorophyllane, II, 958.
 Chlorophylle, II, 956.
 Chloropicrine, I, 937.
 Chloroplatinates d'amines, I, 386.
 Chloropropane, I, 203.
 Chloro-1-propanediol, I, 518, 521.
 Chloro-2-propanediol, I, 518.
 Chloropropanone, I, 680.
 Chloro-1-propène, I, 229.
 Chloropyridine 3, II, 701.
 Chlorure d'acide, I, 428.
 Chlorures d'acides, I, 359.
 Chlorure d'acryle, II, 434.
 — de benzényle, II, 99.
 — de benzoyle, I, 387, II, 242.
 — de benzyle, II, 98.
 — de butanoyle, I, 360.
 — de cacodyle, I, 479.
 — de benzylidène, II, 99, 450.
 — de calcium, I, 285.
 — de camphoyle, II, 573.
 — de carbone, I, 263.
 — de crésyle, II, 92.
 — de diméthopropanoyle, I, 308.
 — de diméthylarsine, I, 478.
 — de diphényltétrazoline, II, 836.
 — de Julin, II, 96.
 — d'éthanesulfonique, I, 470.
 — d'éthanedioyle, I, 699, 709.
 — d'éthanoyle, I, 272, 283, 339, 399, 442.
 — d'éthyle, I, 254.
 — d'éthylidène, I, 265.
 — d'éthylalyle, II, 458.
 — de diéthylbore, I, 483.
 — d'isatyle, II, 683.
 — de méthyle, I, 248.
 — de méthylène, I, 254.
 — de méthényle, I, 258.
 — d'oxalyle, I, 679, 707.
 — de phénosafarine, II, 845.
 — de phényle, II, 94.
 — de picryle, I, 390.
 Chlorure de propanedioyle, I, 742, II, 459.
 — de propanoyle, I, 338, 360, 430.
 — de propénoyle, II, 434.
 — de stantriéthyle, I, 491.
 — de sulfuryle, I, 390.
 — de tétraméthylammonium, I, 392.
 — de tétréthylammonium, I, 393.
 — de thionyle, I, 390.
 — de triéthylsilicium, I, 485.
 — de triméthylacétyle, I, 308.
 — de triméthylammonium, I, 249.
 — de triméthylarsine, I, 478.
 Cholestrophane, I, 894.
 Choline, I, 800, II, 920.
 Chromogènes, II, 336.
 Chromophores, II, 336.
 Chrysamine, II, 492.
 Chrysaniline, II, 744.
 Chrysarobine, II, 324.
 Chrysazine, II, 324.
 Chrysazol, II, 288.
 Chrysène, II, 86.
 Chrysènequinone, II, 326.
 Chrysine, II, 637, 638.
 Chrysoïdine, II, 490.
 Chrysophyllite, II, 957.
 Cicuta virosa, II, 373.
 Cicutine, II, 748.
 Cinchène, II, 896.
 Cinchonine, II, 895, 903.
 Cinchonidine, II, 902.
 Cinchonidine, II, 904.
 Cinchoténine, II, 902.
 Cinchotoxine, II, 902.
 Cinéol, II, 502.
 Cinnamate de benzyle, II, 249.
 — de cinnamyle, II, 451.
 — d'éthyle, II, 451.
 — de méthyle, II, 451.
 Cinnamène, II, 52.
 Cinnoline, II, 788.
 Cire fossile, I, 208.
 Citral, II, 606.
 Citronelloï, II, 604.
 Claviceps purpurea, I, 587.
 Clovène, II, 563.
 Cocaine, II, 876.
 — (Constitution de la), II, 872.
 Codamine, II, 884.
 Codéine, II, 882.
 Coefficient de partage, I, 43.
 Cœsalpinia coriaria, II, 381.
 Colchicéine, II, 879.
 Colchicine, II, 878.
 Collidines, II, 696.
 Colophane, II, 531.
 Colophène, II, 565.
 Combinaison, I, 24.
 Combinaisons d'addition, I, 217.

- Combinaisons organiques du silicium, I, 483.
 Coniférine, II, 336, 924.
 Composés azoïques, II, 185.
 Composé défini, I, 2.
 Composés diazoïques, II, 173.
 — isodiazoïques, II, 162.
 — organiques du bore, I, 482.
 Composition de goudron, II, 44.
 Congo L. R., II, 192.
 Conhydrine, II, 718, 720.
 Conicéine γ , II, 718.
 Conicine, II, 718.
 Coniine, II, 718.
 Constitution du benzène, II, 5.
 — des gaz, I, 60.
 — du naphthalène, II, 62.
 — stéréochimique des sucres, I, 552.
 Convallamarine, II, 925.
 Convallamarétine, II, 925.
 Convallarétine, II, 925.
 Convallarine, II, 925.
 Convolvuline, II, 925.
 Conyryne, II, 719.
 Coralline rouge, II, 341.
 Coralline jaune (voy. *Aurine*).
 Coriandrol, II, 604.
 Corps composés, I, 21.
 — définis, I, 1.
 — endothermiques, I, 20, 21.
 — exothermiques, I, 21.
 — à fonction alcool et à fonction carbure acétylénique, I, 497.
 — possédant une fonction aldéhyde ou cétone et des fonctions alcool, I, 533.
 — possédant une fonction aldéhyde et une fonction alcool, I, 567.
 — simples, I, 20.
 Corydalis bulbosa, I, 735.
 Cotarnine, II, 886, 888.
 Cotoïne, II, 952.
 Coton-poudre, 594.
 Couleurs pour coton, II, 191.
 Coumarine, I, 748; II, 369, 631.
 Coumarone, II, 626, 628.
 Coumarouna odorata, II, 368.
 Couple zinc-cuivre, I, 195.
 Cratégus oxyacantha, I, 396.
 Créatine, I, 938, 941.
 Créatinine, I, 942.
 Créosol, II, 281, 284.
 Créosote, II, 281.
 Crepis foetida, II, 347.
 Crésols, II, 130.
 Crésylamines, II, 156.
 Crésylindazol, II, 772.
 Crésylols, II, 130.
 Cristallisation fractionnée, I, 3.
 Crocétine, II, 933.
 Crocine, II, 933.
 Crotonisation, I, 326.
 Crotonylamine, I, 796.
 Crotonylsénévol, I, 936.
 Crotonylène, I, 236.
 Cryoscopie, I, 71.
 Cryptidine, II, 722.
 Cubébène, II, 564.
 Cupréine, II, 904.
 Curarine, II, 918.
 Curcumine, II, 959.
 Cyanamine, II, 856.
 Cyanate d'argent, I, 399.
 Cyanconiine, II, 793.
 Cyanéthines, II, 792, 793.
 Cyanétholine, I, 924.
 Cyanméthine, II, 793.
 Cyanobenzaldéhydes, II, 475.
 Cyanomaclurine, II, 639.
 Cyanamide, I, 868, 937, 939, 940, 941.
 Cyanate d'éthyle?, I, 924.
 — de méthyle?, I, 924.
 Cyanidines, II, 828.
 Cyanines, II, 727.
 Cyanobutanedioïque, I, 843.
 Cyanobutanonoïque, I, 841.
 Cyanobuténioïque, I, 840.
 Cyanogène, I, 844.
 Cyanopentanoïque, I, 842.
 Cyanopropanoïque, I, 838.
 Cyanopropanedioïque, I, 843.
 Cyanurate diéthylique, I, 926.
 — diméthylique, I, 926.
 — triéthylique, I, 926.
 — triméthylique, I, 926.
 Cyanure d'acétyle, I, 834.
 — d'allyle, I, 830.
 — d'argent, I, 406.
 — de benzoyle, II, 476.
 — de benzyle, II, 250.
 — de butyryle, I, 834.
 — d'éthyle, I, 406.
 — d'isobutyryle, I, 834.
 — d'isopropyle, I, 407.
 — de méthyle, I, 406.
 — de potassium, I, 394, 397.
 — de propionyle, I, 834.
 Cyanure de propyle, I, 406.
 Cyaphénine, II, 249, 831.
 Cyclamose, I, 587.
 Cyclanamines, II, 525.
 Cyclanediènes, II, 532.
 Cyclanediols, II, 500.
 Cyclanchexols, II, 505.
 Cyclanes, II, 489.
 Cyclanols, II, 495.
 Cyclanonones, II, 509.
 Cyclènes, II, 532.
 Cyclobutanamide, II, 669.

- Cyclobutanamine, II, 527.
 Cyclobutanes, II, 492.
 Cyclobutanediméthylolique, II, 521.
 Cyclobutaneméthylolique, II, 516.
 Cyclobutanoïde, I, 717.
 Cyclobutanol, II, 496.
 Cyclobuténoïde, I, 737.
 Cycloheptanamine, II, 529.
 Cycloheptane, II, 495.
 Cycloheptaneméthylolique, II, 517.
 Cycloheptanone, I, 727.
 Cycloheptanone, II, 512.
 Cyclohexanamine, II, 527.
 Cyclohexanediamine 1.3, II, 529.
 Cyclohexanedione 1.3, II, 513.
 Cyclohexanedione 1.4, II, 514.
 Cyclohexanediméthylolique 1.1, II, 522.
 Cyclohexanediméthylolique 1.2, II, 522.
 Cyclohexanediméthylolique 1,3, II, 522.
 Cyclohexanediméthylolique 1.4, II, 523.
 Cyclohexaneméthylolique, II, 516.
 Cyclohexanolméthylolique, II, 515.
 Cyclohexanediol, II, 500.
 Cyclohexanetetraméthylolique, II, 525.
 Cyclohexanehexol, II, 506.
 Cyclohexanepentol, II, 504.
 Cyclohexanes, II, 493.
 Cyclohexanetriène, II, 46.
 Cyclohexanetriol, II, 503.
 Cyclohexanol, II, 498.
 Cyclohexanone, II, 510.
 Cyclopentanamine, II, 527. #
 Cyclopentanediometétraméthylolate d'éthyle, II, 531.
 Cyclopentanediméthylolique, II, 521.
 Cyclopentanes, II, 492.
 Cyclopentane, II, 489.
 Cyclopentanoneméthylolate d'éthyle, II, 531.
 Cyclopentanol, II, 497.
 Cyclopentanone, II, 510.
 Cyclopropane, II, 492.
 Cyclopropanediméthylolique 1.1, II, 520.
 Cyclopropanediméthylolique 1.2, II, 520.
 Cyclopropaneméthylolique, II, 516.
 Cyclopropanetetraméthylolique, II, 525.
 Cyclopropanediméthylolated'éthyle, II, 760.
 Cyclopropanediméthylolique, II, 516.
 Cymène, II, 51, 569.
 Cymophénol, II, 433.
 Fytisine, II, 918.
- D**
- Dambonite, II, 507.
 Dambose, II, 506.
 Daphnéline, II, 926.
 Daphnine, II, 926.
- Daturine, II, 912.
 Décahydroquinoléine, 734.
 Décanamidoïque, I, 856.
 Décanaphène, II, 495.
 Décanedioïque, I, 728.
 Décanetetradedioïque, I, 744.
 Décanol, I, 278.
 Dédoublément des racémiques en composés actifs, I, 164.
 — des sucres synthétiques racémiques en leurs composants actifs, I, 541.
 Déhydrochloralantipyrine, II, 767.
 Delphinine, II, 891.
 Delphinium consolida, I, 782.
 Densité de vapeur, I, 58, 65.
 Dérivé acétique de la propanoxime, I, 420.
 Dérivés contigus, II, 95.
 — azoïques, II, 470.
 — diazoaminés, II, 482.
 — halogénés d'addition, II, 400.
 — halogénés des bases iodoniums II, 407.
 — halogénés des carbures saturés, I, 243.
 — halogénés dans les chaînes latérales, II, 96.
 — halogénés des noyaux II, 87.
 — halogénés, II, 87.
 — iodés, II, 403.
 — iodylés, II, 404, 405.
 — isonitrosés, I, 347.
 — mononohalogénés, I, 243.
 — nitrés du noyau, II, 408.
 — nitrosés, I, 347.
 — ordinaires, II, 95.
 — organométalliques, I, 473, 486.
 — organométalloïdiques, I, 473, 474.
 — organométalliques de l'aluminium, I, 490.
 — organométalliques du bismuth, I, 481.
 — organométalliques de l'étain, 491.
 — organométalliques du mercure, I, 489.
 — organométalliques du plomb, I, 492.
 — organométalliques du sodium, I, 486.
 — organométalliques du zinc, I, 487.
 — de substitution, I, 217.
 Desmotropie, I, 477.
 Dérivés symétriques, II, 95.
 Détermination du point d'ébullition, I, 49.
 Dextrine de bois, I, 591.

- Dextrines, I, 590.
 Dextrose, I, 576.
 Diacétylsuccinate d'éthyle, I, 779.
 Diacétyldibenzolyléthane, II, 443.
 Diacétamide, I, 417.
 Diacétine du glycol, I, 509.
 Diacétonamine, I, 807.
 Diacétylacétone, II, 633.
 Diacétylsuccinate d'éthyle, I, 610.
 Diacétylurée *a b*, I, 887.
 Diacides α , I, 703.
 Diagnose des alcools primaires, I, 290.
 — des alcools secondaires, I, 294.
 — des alcools tertiaires, I, 294.
 Dialdane, I, 570.
 Dialdéhydes, I, 594.
 Dialdéhyde succinique, I, 596.
 Dials, I, 594.
 Dialuramide, I, 893.
 Diamides, I, 862.
 Diamide carbonique, I, 867.
 Diamines-1.5, II, 712.
 Diaminobiphényle, II, 629.
 Diamino-2.3-butane, I, 827.
 Diamino-1.4-butane, I, 828.
 Diamino-1.10-décane, I, 829.
 Diamino-1.2-éthane, I, 825; II, 803.
 Diamino-2.5-hexane, I, 829.
 Diamino-1.5-pentane, I, 828.
 Diaminopropane-1.2, I, 827.
 Diaminopropane-1.3, I, 827.
 Diaminotriphénylméthane, II, 400.
 Diamino-iminométhane, I, 937.
 Dianilinoquinone, II, 308.
 Diazines, II, 784.
 Diazoacétate d'éthyle, II, 752.
 Diazoamidés, II, 182.
 Diazoamidobenzol, II, 185.
 Diazobenzène, II, 182.
 Diazobenzène-imide, II, 203.
 Diazobenzol, II, 182.
 Diazobutanedioate d'éthyle, I, 735. II, 751.
 Diazoéthanoate d'éthyle, I, 636, 637; II, 751, 752.
 Diazo-imides, II, 176.
 Diazoïques gras, II, 747.
 Diazols-1.3, II, 775.
 Diazométhane, II, 748, 749, 750.
 Diazo-oxides, II, 857.
 Diazotétrazol, II, 835.
 Diazotoluène, II, 772.
 Dibenzamide, II, 251.
 Dibenzénylhydrazidine, II, 857.
 Dibenzofurfurane, II, 629.
 Dibenzothiophène, II, 654.
 Dibenzoyléthane, II, 442.
 Dibenzoylméthane, II, 441.
 Dibenzylamine, II, 245.
 Dibromobutène, I, 524.
 Dibromo-éthène, I, 230, 231.
 Dibromo-éthylamine, I, 390.
 Dibromopropane 1, 2, I, 252.
 Dibromopropane-1.3, I, 501.
 Dibromopropanoïque, I, 616.
 Dibromoticonine, II, 914.
 Dibutanoate d'octène, I, 601.
 Dicétones, I, 599.
 Dicétones 1.3, I, 605, II, 698.
 Dicétones 1.4, I, 610.
 Dicétones 1.5, I, 613.
 Dicétones α , I, 600.
 Dicétones β , I, 605.
 Dicétones γ , I, 610.
 Dicétones δ , I, 613.
 Dicétohexahydropyridazine, II, 787.
 Dicétohexaméthylène 1.4, II, 514.
 Dicétopentaméthylènetétracarbonate d'éthyle, II, 531.
 Dicéto tétrahydroparoxazine, II, 852.
 Dichloralurée, I, 883.
 Dichlorhydrine symétrique, I, 519.
 Dichlorhydrine dissymétrique, I, 519.
 Dichloro-1.2-propanol 3, I, 519.
 Dichlorobutane 2, I, 344.
 Dichloro-1.3-propanol-2, I, 519.
 Dichloro-1-propane, I, 229.
 Dichloriminobenzène, II, 418.
 Dichloriminophène, II, 418.
 Dichloriminoquinone, II, 418.
 Dichlorobenzènes, II, 94.
 Dichlorobutane, I, 313.
 Dichlorobutanone, I, 232.
 Dichlorobutanediol, I, 232.
 Dichloroéthane, I, 255.
 Dichlorométhane, I, 254.
 Dichlorométhylphène, II, 99.
 Dichloropropène-2.3, I, 242.
 Dichlorure de méthylamine, I, 478.
 Dichlorobromoéthane, I, 264.
 Dichlorobutanoïque, I, 631.
 Dichlorométhane, I, 254.
 Dicyanobenzène, II, 478.
 Dicyanophénylhydrazines, II, 820.
 Dicyanodiamidines, II, 938.
 Diéthanamide, I, 402, 415, 447.
 Diéthanamidoéthane, I, 414.
 Diéthane-thiony-éthane, I, 323.
 Diéthanoate d'éthène, I, 509.
 Diéthanoate de propène-1.3, I, 501.
 Diéthénylazoxime, II, 859.
 Diéthoxybromoéthane, I, 568.
 Diéthoxyéthane, I, 505.
 Diéthoxyéthane-1, I, 322, 332.
 Diéthoxyéthaneol, I, 567, 568.
 Diéthoxyméthanol iodé, I, 597.
 Diéthoxylamine, I, 509, II, 323.
 Diéthoxytrichloroéthane, I, 332.
 Diéthylaminopropylèneglycol, I, 802.
 Diéthylamine, I, 381, 385, 389, 390, 396.

- Diéthylaminopropanediol, I, 802.
 Diéthylcarbinol, I, 308.
 Diéthylcyclohexane, II, 494.
 Diéthylcyclohexanol, II, 499.
 Diéthylcyclohexanone, II, 11.
 Diéthylènediamine, I, 827.
 Diéthylèneimidoxyde, II, 852.
 Diéthylhexaméthylène, II, 494.
 Diéthylméthylaminométadiazine, II, 793.
 Diéthylolamine, I, 509, 804, II, 832.
 Diéthyloloxycéthane, I, 323.
 Diéthyloxamide, I, 384.
 Diéthylurée $\alpha.\alpha.$, I, 878.
 Diéthylurée $\alpha.\beta.$, I, 389, 878.
 Diéthyléthanamide, I, 441.
 Diéthylthionpropène, I, 345.
 Diéthylthio-urée, I, 944.
 Diéthylsilicone, I, 485.
 Diéthylsemicarbazide, I, 878.
 Diéthylsulfonediméthylméthane, I, 466.
 Diéthylsulfonepropane, I, 466.
 Diéthylsulfone-éthylméthylméthane, I, 468.
 Diéthylsulfonebutane, I, 468.
 Diéthylsulfone, I, 463, 464.
 Diéthylsulfonediméthylméthane, I, 466.
 Diéthylsulfone-éthane, I, 466, 467.
 Diéthylsulfoneméthylméthane, I, 465.
 Diéthylsulfonepropane, I, 468.
 Diéthylsulfo-urée, I, 390.
 Diéthylsulfone, I, 466.
 Digitaléine, II, 927.
 Digitaligénine, II, 927.
 Digitaline allemande, II, 927.
 Digitaline amorphe, II, 927.
 — cristallisée, II, 926.
 — française, II, 926.
 Digitalinum verum, II, 927.
 Digitalose, II, 927.
 Digitogénine, II, 927.
 Digitonine, II, 927.
 Digitoxine, II, 926.
 Digitoxose, II, 927.
 Digitoxigénine, II, 927.
 Diglycérine, I, 522.
 Diglycocolle, I, 816.
 Dihydrocamphène, II, 561.
 Dihydrocoumarone, II, 629.
 Dihydrophénométadiazines, II, 795.
 Dihydrofurfurane, II, 620.
 Dihydrométhylindol, 680.
 Dihydro-oxazols, II, 843.
 Dihydrophényltétrazine, II, 837.
 Dihydropinène, II, 555.
 Dihydropyrazol, II, 760.
 Dihydropyrrol, II, 668.
 Dihydroquinazoline, II, 796.
 Dihydroquinoléine, II, 726.
 Dihydroquinoléines, II, 732.
 Dihydrorésorcine, II, 513.
 Dihydrothiazol, II, 863.
 Diiminobutane, I, 603.
 Diiodoéthanoate d'éthyle, I, 637.
 Diiodoforme, I, 265.
 Diisatogène, II, 685.
 Diisobutylène, I, 223.
 Diisobutylsulfone, I, 466.
 Diméthoéthylamine, I, 395.
 Diméthopropylurée, I, 878.
 Diméthoxycyclohexanetétrol, II, 507.
 Diméthoxyméthane, I, 299, 328, II, 59.
 Diméthoxyphène 1.2, II, 283.
 Diméthylalloxane, I, 895.
 Diméthylalloxantine, I, 898.
 Diméthylalphène, II, 432.
 Diméthylamine, I, 249, 381, 382, 396.
 Diméthylaminophényliminophénone, II, 422.
 Diméthylaminopropanediol, I, 802.
 Diméthylaminopyrimidine, II, 793.
 Diméthylammoniaque, I, 396.
 Diméthylaniline, II, 160.
 Diméthyl-azi-éthane, II, 753.
 Diméthyl-2.3-butanediol, I, 504.
 Diméthylbutanedioïques, I, 721.
 Diméthyl-2.2-butanedioïque, I, 723.
 Diméthylbutanediol, I, 274, 507, 512.
 Diméthylbutanimide 2.3, I, 918.
 Diméthylbutanone, I, 370, 507.
 Diméthylbutenedioïque, I, 742.
 Diméthylcarbinol, I, 303.
 Diméthylcycloheptanediol, II, 496.
 Diméthyl-2.5-cyclohexanedione 1.4, II, 514.
 Diméthylcyclohexanediol, II, 500.
 Diméthylcyclohexanol, II, 498.
 Diméthylcyclohexanone, II, 511.
 Diméthylcyclopentane, II, 490, 493.
 Diméthylodiacétonamine, I, 808.
 Diméthyldiaminotoluphéazine, II, 813.
 Diméthyl-dioxydiazine, II, 861.
 Diméthyle, I, 207.
 Diméthyléthylcarbinol, I, 310.
 Diméthyléthylènediamine, I, 827.
 Diméthyléthylparadiazine, II, 799.
 Diméthylfurfurane, II, 860.
 Diméthylfurfurane, I, 613.
 Diméthylfurfuranes, II, 620.
 Diméthylfurfuraneméthylolique, II, 624.
 Diméthylfurfuranediméthylolique, II, 625.
 Diméthyl-2.5-hexanediol 3.4, I, 504.
 Diméthylisindazol, II, 774.
 Diméthylguanidine *a.a.*, I, 939.
 Diméthylguanidine *a.b.*, I, 939.
 Diméthyl-2.5-hexanedioïque, I, 726.
 Diméthylhydantoïne, I, 889.
 Diméthylhomophtalimide, II, 484.
 Diméthylnaphtoquinone, II, 855.

- Diméthylnaphtol β , II, 954.
 Diméthylloxazol, I, 607.
 Diméthyloxydiazol 1, 3, 5, II, 859.
 Diméthyloxydiazol 1.4.5., II, 860.
 Diméthylparadiazine, II, 799.
 Diméthylpentaméthylène, II, 493.
 Diméthylpentanonamide, I, 851.
 Diméthylpentanoxime, I, 420.
 Diméthylphène 1.2, II, 49.
 Diméthylphène 1.3, II, 49.
 Diméthylphène 1.4, II, 49.
 Diméthylphénylamine, I, 380.
 Diméthylphosphine, I, 476, 477, 480.
 Diméthylpipéridine, II, 716.
 Diméthylpropanal, I, 336.
 Diméthylpropanamidoïque, I, 855.
 Diméthylpropionylacétamide, I, 851.
 Diméthylpropanedioïque, I, 714.
 Diméthylpropanoïque, I, 370.
 Diméthyl-2.2-propanol 1, I, 280, 303, 308.
 Diméthylpyrrazol, II, 757.
 Diméthylpyrrol, I, 612, 666.
 Diméthylpyrone, II, 632.
 Diméthylquinazoline, II, 795.
 Diméthylquinite, II, 500.
 Diméthylquinogène, I, 603.
 Diméthylquinoléine, II, 150.
 Diméthylquinoléines, II, 729.
 Diméthylquinone, I, 604.
 Diméthylsulfonémthane, I, 466.
 Diméthylsulfone, I, 465.
 Diméthyl- $\alpha\beta$ -tétraméthylènediamine, I, 829.
 Diméthyltétrahydropyridine, II, 700.
 Diméthylthiophènes, II, 649.
 Diméthylthiophène, I, 612.
 Diméthylthio-urée *a.a.*, I, 911.
 Diméthylthio-urée *a.b.*, I, 911.
 Diméthylurimidoéthane, I, 891.
 Diméthylurimidopropanediol, I, 895.
 Diméthylurée symétrique, I, 878.
 Dyméthylurée *a.b.*, I, 878.
 Diméthylxanthine, I, 906.
 Dinaphtocarbazols, II, 691.
 Dinaphtofurfurane, II, 630.
 Dinaphtopyrrols, II, 691.
 Dinaphtothiophène, II, 655.
 Dinaphtylamines, II, 459.
 Dinaphtylcarbazols, II, 691.
 Dinaphtylénothiophènes, II, 655.
 Dinaphtylolméthane, II, 641.
 Dinitrite d'éthène, I, 438.
 Diuride glyoxylique, I, 893.
 Dinitropropane, I, 348.
 Diols, I, 499.
 Dionces 1. 2, I, 600.
 — 1. 3, I, 605.
 — 1. 4, I, 610.
 — 1. 5, I, 613.
 Dioxindol, II, 681.
 Dioxyanthracènes, II, 288.
 Dioxyanthraquinones, II, 321.
 Dioxycoumarine, II, 926.
 Dioxycoumarine 4. 5, II, 928.
 Dioxydinitro-anthraquinone, II, 930.
 Dioxydinitroquinoléine, II, 917.
 Dioxyméthylantraquinone, II, 324.
 Dioxyméthylantraquinone, II, 954.
 Dioxynaphtalène, II, 288.
 Dioxynaphtoquinone, II, 315.
 Dioxyphénoparadiazine, II, 802.
 Dioxypipérazine, I, 804.
 Dioxyquinone, II, 312.
 Dioxyspartéine, II, 920.
 Dioxyterpinéol, II, 503.
 Dioxytoluène, II, 286.
 Dioxytriphénylcarbinol, II, 342.
 Dioxyxanthone, II, 643.
 Dipentène, II, 540.
 Diphénofurfurane, II, 629.
 Diphéno-orthodiazine, II, 791.
 Diphénoparadiazine, II, 805.
 Diphénoparathiazine, II, 865.
 Diphénopenthiophène, II, 656.
 Diphényléthanone, II, 62.
 Diphényléthylène 1.2, II, 61.
 Diphénopenthiophénone, II, 656.
 Diphényléthine, II, 62.
 Diphénopyrane, II, 641.
 Diphénopyranol, II, 642.
 Diphénopyridine, II, 743.
 Diphénopyridone, II, 744.
 Diphénopyrone, II, 642.
 Diphénopyrrol, II, 689.
 Diphénothiophène, II, 654.
 Diphénoxazine, II, 854.
 Diphénylacétylène, II, 62.
 Diphénylamine, II, 451, 458.
 Diphénylbutanediol, II, 427.
 Diphénylbutanedione, II, 54, 442.
 Diphénylcarbinol, II, 220.
 Diphénylcétotétrahydrotriazine, II, 826.
 Diphénylcyanidine, II, 831.
 Diphényldiéthylonebutanedione, II, 443.
 Diphényldibromoéthane, II, 61.
 Diphényldihydroparadiazine, II, 803.
 Diphényldioxydiazine, II, 862.
 Diphényle, II, 54.
 Diphényléthanediol, II, 436.
 Diphényléthanedione, II, 440.
 Diphényléthanes, II, 60.
 Diphényléthanolone, II, 436.
 Diphényléthanonoxime, II, 270.
 Diphényléthylènedicétoïne, II, 442.
 Diphénylformazyle, II, 835.
 Diphénylfurfurane, II, 621.
 Diphénylhexanététrone, II, 443.
 Diphénylhydrazine dissymétrique, II, 205.

- Diphénylhydrazine symétrique, II, 204.
 Diphénylméthane, II, 59.
 Diphénylméthanol, II, 220.
 Diphénylméthylcyanidine, II, 831.
 Diphénylméthylpropanedione, II, 439.
 Diphénylméthyltriazine 1. 3. 5, 831.
 Diphénylnitrosamine, II, 166.
 Diphényloxytriazine, II, 826.
 Diphénylolphénylméthanol, II, 342.
 Diphényloxydiazol 1.45, II, 860.
 Diphénylpentanediénone, II, 433.
 Diphénylpropanedione 1.3, II, 441.
 Diphényltétrazine 1.2.4.5, II, 837.
 Diphényltolylméthane, II, 61.
 Diphényltriazine, II, 831.
 Diphénylurée, II, 149, 154.
 Dipropanethione, I, 454.
 Dipropyléthanamidoate d'éthyle, I, 384.
 Dipropylonephène, II, 439.
 Dipropyloxamate d'éthyle, I, 384.
 Dipropyloxamide, I, 384.
 Dipropylurée-a.a, I, 878.
 Dipropylurée-a.b, I, 879.
 Dipropylsulfone, I, 466.
 Diptérix odorata, II, 368.
 Diphényléthanediol, II, 428.
 Dipyrindyle, II, 704.
 Dispoline, II, 722.
 Dissolution, I, 3.
 Distillation du bois (Produits de la), I, 297.
 Distillation fractionnée, I, 8.
 Disulfones, I, 463, 466.
 Disulfure de méthyle, I, 460.
 Disulfure d'éthanoyle, I, 458.
 — d'éthyle, I, 431, 438.
 Ditérène, II, 548.
 Ditérpène, II, 565.
 Diterpilène, II, 565.
 Ditoluylméthane, II, 441.
 Dithio-acétone, I, 434.
 Dithymol, II, 133, 288.
 Divisibilité de la matière, I, 53.
 Dodécanaphtène, II, 495.
 Dosage de l'azote, I, 43.
 — du carbone et de l'hydrogène, I, 35.
 Dosage des éléments halogènes, I, 49.
 — du soufre, I, 52.
 Dulcamarétine, II, 928.
 Dulcamarine, II, 928.
 Dulcite, I, 529.
 Dynamite, I, 519.
- E**
- Eggonine, II, 876.
 Échelle de synthèse des sucres, I, 564.
 Elaidine, I, 630.
 Éléments, I, 20.
 Émétine, II, 904.
 Émétiques, I, 760.
 Émétique, I, 762.
 Émodine, II, 325, 945.
 Empois, I, 592.
 Éosines, II, 388, 390.
 Épichlorhydrine, II, 756.
 Epidibromhydine, I.
 Epidichlorhydrine, I.
 Equisetum fluviatilis, I, 782.
 Équivalents, I, 95.
 Ergotinine, II, 918.
 Erythrite, I, 524.
 Erythrine, I, 499, 523.
 Erythrine, I, 524, II, 391.
 Erythro-dextrine, I, 591.
 Erythroglucine, I, 524.
 Erythroléine, II, 964.
 Erythrolithmine, II, 964.
 Erythrosine, II, 391.
 Erythroxyanthraquinone, II, 320.
 Erythroxyton coca, I, 343.
 Esculétine, II, 928.
 Esculine, II, 928.
 Eséridine, II, 919.
 Esérine, II, 919.
 Eséramine, II, 919.
 Espèce chimique, I, 2.
 Esprit de bois, I, 297.
 Esprit de vin, II, 299.
 Essence d'amandes amères, II, 226.
 Essence d'ananas, I, 437.
 Essence de mirbane, II, 140.
 Essences de moutarde, I, 388, 930, 931, 935.
 Essence de pommes, I, 437.
 Essence de raifort, I, 935.
 Essence de Wintergreen, II, 362, 363.
 Estragol, II, 329.
 Extraction des carbures benzéniques du goudron de houille, II, 278.
 Établissement de la formule d'un corps, I, 92.
 Éthal, I, 803.
 Éthanal, I, 219, 232, 240, 241, 252, 271, 285, 315, 316, 318, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 329, 332, 414, 420, 495.
 Éthanalamine, 803.
 Éthanaloloïque, I, 317, 511, 676.
 Éthanal trichloré, I, 331.
 Éthanamide, I, 358, 378, 398, 401, 410, 412, 413, 414, 416.
 Éthanamide bromé, I, 378, 394.
 Éthanamidine, I, 402.
 Éthanamidoate d'éthyle, I, 383.
 Éthanamidoéthanol, I, 414.
 Éthanamidoéthanoïque, I, 819.
 Éthanamidoïque, I, 853.
 Éthanamidoxine, I, 401, 402.
 Éthanolamide, I, 849.

- Éthane, I, 194, 195, 196, 200, 207.
 Éthane-aldazine, I, 318.
 Éthane chloré, I, 251.
 Éthanedial, I, 594.
 Éthanediamide, I, 383.
 Éthanediamide, I, 864.
 Éthanediamide diéthylé, I, 384.
 Éthane dibromé, 1. 2. I, 214, 218, 228.
 Éthane dibromé 1, I, 255.
 Éthane dichloré 1, I, 232, 253, 255.
 Éthane dichloré, 1, I, 255.
 Éthane dichloré, 1, 2, I, 255.
 Éthane dichlorobromé, I, 264.
 Éthane diiodé 1, 255.
 Éthane dinitré, I, 295.
 thanedinitrile, I, 403, 595, 697; II, 801, 844.
 Éthanedioate de méthyle et d'hydrogène, I, 708.
 Éthanedioate d'éthyle, I, 382, 383, 709.
 Éthanedioate de méthyle, I, 298, 708.
 Éthanedioïque, I, 298, 362, 496, 511, 696, 703.
 Éthanedial, I, 511.
 Éthanediol 1. I, 233, 286, 323, 326, 438, 498, 505, 508, 511, 696.
 Éthanediol disodé, I, 505.
 Éthanedioloïque, I, 317.
 Éthanediol sodé, I, 505.
 Éthanedioxime, I, 595.
 Éthanediolyurée, I, 890.
 Éthanedisulfonate de potassium, I, 4, 469.
 Éthanedithioéthane, I, 460.
 Éthane iodé, I, 194, 195, 198, 201, 213, 220, 236, 251, 270, 308, 378, 397, 425, 426.
 Éthane nitré, I, 322, 376, 438.
 Éthanenitrile, I, 390, 398, 399, 400, 401, 402, 406, 413, 415, 420; II, 750, 792.
 Éthanenitriloïque, I, 836.
 Éthane-oxy-éthane, I, 425, 427, 428.
 Éthane-oxy-méthane, I, 425, 427.
 Éthanephénylhydrazone, I, 377.
 Éthane potassé, I, 355.
 Éthanesulfonique, I, 470.
 Éthanesulfonate de sodium, I, 441.
 Éthane-sulfone-éthane, I, 459, 464, 465, 466.
 Éthanesulfonique, I, 451, 468, 469, 471.
 Éthane tétraiodé, I, 266.
 Éthanethial, I, 318, 453.
 Éthanethiol, I, 323, 345, 449, 450, 451, 452.
 Éthanethiamide, I, 401.
 Éthanethioate de sodium, I, 458.
 Éthanethioate d'éthyle, I, 456.
 Éthanethiole, I, 456.
 Éthanethioloïque, I, 455, 456, 457.
 Éthane tribromé, I, 264.
 Éthane trichloré, I, 356.
 Éthanetriméthyltainé, I, 818.
 Éthanetriol, I, 258.
 Éthanoate d'ammonium, I, 410.
 Éthanoate d'argent, I, 248, 270, 430.
 Éthanoate de butylal, I, 569.
 Éthanoate de butyle 2, I, 283.
 Éthanoate de butyle 1, I, 430.
 Éthanoate d'éthyle, I, 248, 270, 282, 411, 431, 435, 436.
 Éthanoate d'éthylol, I, 505, 509.
 Éthanoate d'heptyle, I, 222.
 Éthanoate de métho-2-propyle 2, I, 270.
 Éthanoate de méthyle, I, 436.
 Éthanoates de naphtyle, II, 245.
 Éthanoate de phényle, II, 243.
 Éthanoate de potassium, I, 199, 200, 355.
 Éthanoate de propényle, I, 494.
 Éthanoate de propyle 1, I, 203.
 Éthanoate de propyle 2, I, 270, 430.
 Éthanoïde, I, 272, 283, 402, 415.
 Éthanoïque, I, 249, 272, 282, 286, 297, 352, 364, 399, 402, 415, 431.
 Éthanoïque-oate de méthyle, I, 708.
 Éthanoïque-sulfone-éthanoïque, I, 465.
 Éthanoïque sulfonique, I, 469, 470.
 Éthanol, I, 201, 249, 223, 247, 251, 258, 269, 271, 272, 281, 282, 284, 285, 299, 376, 383.
 Éthanolal, I, 511, 567.
 Éthanolide, I, 656.
 Éthanol iodé, I, 222.
 Éthanol nitré, I, 322.
 Éthanol nitrile, I, 831.
 Éthanololoïque, I, 596.
 Éthanololoïque, I, 315, 511, 636, 644.
 Éthanol-oxy-éthane-oxy-éthanol, I, 510.
 Éthanol-oxy-éthanol, I, 510.
 Éthanol sodé, I, 284, 425.
 Éthanol-sulfonate de sodium, I, 320.
 Éthanol-sulfonique, I, 221, 222, 471.
 Éthanoxime, I, 320, 377, 419, 420, 422.
 Éthanylbenzène, II, 233.
 Éthanolthio-urée, I, 913.
 Éthénamine, I, 794.
 Éthène, I, 213, 214, 215, 216, 218, 219, 220, 221, 223, 281, 393.
 Éthène bromé, I, 228, 264.
 Éthène chloré, I, 253.
 Éthène 1.2. dioxyéthane, I, 323.
 Éthènedioxyéthène, I, 510.
 Éthènediamine, I, 825.
 Éthène-éthylamine, I, 323.
 Éthène tétrabromé, I, 231.
 Éthène tétraiodé, I, 265.
 Éthène-thio-éthène, I, 460.
 Éthénylbenzène, II, 52.
 Éthénylphène, II, 52.
 Éthénylphénol, II, 328.
 Éther acétonedioxylique, II, 634.

- Éthers de l'alcool benzylique, II, 219.
 Éthers boriques, I, 445.
 Éther bromhydrique de l'alcool méthylique, I, 250.
 Éthers cétoniques 1.3, II, 698.
 Éther chlorhydrique de l'alcool benzylique, II, 98.
 Éther chlorhydrique de l'alcool ordinaire, I, 251.
 Éther chlorhydrique de l'alcool méthylique, I, 248.
 Éthers cyaniques, I, 921.
 Éthers cyanuriques, I, 925.
 Éther des pharmacies, I, 428.
 — diacétylsuccinique, I, 612 ; II, 625.
 — diméthylque de l'aldéhyde protocatélique, II, 354.
 Éthers du carbostyrile, II, 730.
 Éther éthylchlorhydrique, I, 251.
 — éthylodhydrique, I, 250.
 — éthylloxalylanthranilique, II, 679.
 Éthers halogénés, I, 245.
 — iminés (chlorhydrates), I, 402.
 Éther indoxanthique, II, 679.
 — indoxylique, II, 453, 679.
 — iodhydrique de l'alcool méthylique, I, 250.
 Éthers isocyaniques, I, 921.
 — isocyanuriques, I, 926.
 — isosulfocyaniques, I, 931.
 Éther de Kay, I, 112.
 — méthylque de l'aldéhyde protocatélique, II, 351.
 Éthers nitreux, I, 437.
 — nitriques, I, 440.
 — oxalacétique, I, 709.
 — oxalique, I, 709.
 — oxamique, I, 383.
 Éthers oxydes, I, 424.
 Éther phénylique, II, 207.
 Éthers phosphoriques, I, 445.
 — du pseudo-carbostyrile, II, 730.
 — rhodaniques, I, 929.
 — sels, I, 429.
 Éther succinyl-succinique, II, 514, 518.
 Éthers de la sulfocarbimide, I, 931.
 — sulfureux, I, 441.
 — sulfuriques, I, 442.
 Éther sulfurique, I, 428.
 — trimésique, I, 677.
 Éther vinique, I, 428.
 Éthine, I, 106, 223, 228, 229, 230, 234, 238, 263, 266.
 — cuprique, I, 239, 267.
 Éthinylbenzène, II, 53.
 Éthinylphène, II, 53.
 Éthoxyanthracène, II, 212.
 Éthoxybenzène, II, 211.
 Éthoxyméthylpropanedioïque, I, 749.
 Éthoxybutène, I, 233.
 Éthoxyéthanol, I, 505.
 Éthoxyméthanamide, I, 860.
 Éthoxyphényléthène, II, 421.
 Éthoxyphénylpropène, II, 425.
 Éthylacétylacétamide, I, 851.
 Éthylallylamine, II, 696.
 Éthylamine, I, 323, 377, 378, 384, 385, 389, 389, 390, 395, 399.
 Éthylbenzamide, I, 387.
 Éthylbenzène, II, 48.
 Éthylbenzoyle, II, 233.
 Éthylcarbimide, I, 389, 923.
 Éthylcarbinol, I, 302.
 Éthylcarbylamine, I, 377, 387, 408.
 Éthylcrésylazimide, II, 823.
 Éthylcyclopentane-méthylloïque 1, 4 ; II, 516.
 Éthylène, I, 106, 223.
 Éthylènediamine, I, 825.
 Éthylène-éthénylamidine, I, 826.
 Éthylène-imine, I, 826.
 Éthylène-pseudo-thio-urée, I, 912.
 Éthylène-thio-urée, I, 912.
 Éthylgayacol, II, 281, 285.
 Éthylglucoside, I, 563.
 Éthylglycocolle, I, 819.
 Éthylglyoxalidine, II, 780.
 Éthylglyoxaline, II, 778.
 Éthyl-3-butanonoïque 2, I, 693.
 Éthylidène-urée, I, 883.
 Éthylidène-pseudo-thio-urée, II, 862.
 Éthylindol, II, 675.
 Éthylmercaptan, I, 452.
 Éthylméthylcétoxime, I, 423.
 Éthylméthylcyclopentane, II, 493.
 Éthylméthyldioxydiazine, II, 862.
 Éthylméthylfurazane, II, 860.
 Éthylméthylpyridine, II, 697.
 Éthylolcyclobutane, II, 497.
 Éthyloldiméthylcyclopentane, II, 498.
 Éthyloldiméthylpentaméthylène, II, 498.
 Éthylolméthylamine, II, 881.
 Éthylolméthylcyclopentane, II, 497.
 Éthylolméthylpentaméthylène, II, 497.
 Éthylonecyclopropane, II, 509.
 Éthylonecyclopropane-méthylloïque, II, 531.
 Éthylonepentanedione, I, 350, 607.
 Éthyl-3-pentanedione, I, 312, 313, 606, 607.
 Éthylpipéridine, II, 718.
 Éthylpyrocatéchine, II, 284.
 Éthylpyrrol, II, 666.
 Éthylsénévol, I, 934.
 Éthylsuccinimide, I, 917.
 Éthylthiocarbimide, I, 389, 390.
 Éthylthiosulfocarbamate d'éthylammonium, I, 388.

Éthylthio-urée, I, 944.
 Éthyltoluène, II, 90.
 Éthylurée, I, 877.
 Éthylurée, I, 887.
 Éthyluréthane, I, 860.
 Éthylxylène, II, 570.
 Ettidine, II, 722.
 Eucaïne, II, 720.
 Eucalyptol, II, 502.
 Eucalyptus, I, 588.
 Eugénol, II, 289.
 Eurhodines, II, 806.
 Eurhodols, II, 808.
 Euxanthone, I, 678 ; II, 643.
 Evonymite, II, 529.
 Exalgine, II, 456.

F

Fenchène, II, 562.
 Fenolène, II, 562.
 Fenchone, II, 587.
 Fénelone, II, 562, 587.
 Fermentation des sucres sous l'influence
 des levures, I, 562.
 Fer pentacarbonyle, I, 491.
 Ferricyanure de potassium, I, 406 ; II,
 828.
 Ferrocyanure de potassium, I, 403, 405 ;
 II, 828.
 Fisétine, II, 637, 638, 929.
 Flavol, II, 288.
 Flavopurpurine, II, 323.
 Fluavile, II, 567.
 Fluoranes, II, 644.
 Fluorène, II, 85.
 Fluorène-cétone, II, 86.
 Fluorescéine, II, 389.
 Fluorimes, II, 644.
 Fluorindines, II, 816.
 Fluorones, II, 644.
 Fonction acétylénique, I, 186.
 — allénique, I, 186.
 — chimique, I, 409.
 Fonctions dérivées, I, 424.
 Fonction éthylénique, I, 185.
 — phénolique, II, 443.
 Fonctions primaires, I, 113.
 — — oxygénées, I, 113.
 — — azotées, I, 114.
 — — dérivées, I, 119.
 Formiate de phényle, II, 213.
 Fonctions secondaires, I, 121.
 — tertiaires, I, 123.
 Force vitale, I, 26.
 Formaldoxime, I, 422.
 Forme cristalline, I, 15.
 Formène, I, 204.
 — iodé, I, 250.

Formène monobromé, I, 250.
 — monochloré, I, 248.
 — trichloré, I, 258.
 Formiamide, I, 445.
 — mercurique, I, 446.
 Formiate d'éthyle, I, 436.
 — de méthyle, I, 436.
 Formol, I, 328.
 Formonitrile, I, 403.
 Formose, I, 32), 542, 582.
 Formylphénylacétate d'éthyle, II, 456.
 Formylurée, I, 886.
 Formyluréide, I, 886.
 Franguline, II, 945.
 Fraxétine, II, 929.
 Fraxine, II, 929.
 Fraxinus ornus et rotundifolius, I, 528.
 Fructose, I, 580.
 Fuchsine, II, 405.
 — acide, II, 406.
 Fucusol, II, 622.
 Fulmicoton, I, 594.
 Fumaria officinalis, I, 735.
 Fumarimide, I, 919.
 Fungus sambuci, I, 587.
 Furodiazols α α' , II, 859.
 Furane, II, 619.
 Furazanes, II, 859.
 Furfuramide, II, 622.
 Furfurane, II, 617, 619.
 Furfuranediméthylolique, II, 625.
 Furfuraneméthylal, II, 622.
 Furfuraneméthylolique, II, 623.
 Furfuraneméthylol, II, 621.
 Furfuro, II, 619, 621, 622.
 Furfurylamine, II, 622.
 Furodiazols α , β , II, 857.
 — α , β' II, 858.
 — β , β , II, 857.
 Fusel, I, 306.
 Fustine, II, 926.

G

Galactose, I, 561, 579.
 Galléine, II, 364.
 Gallisine, I, 587.
 Gallocyanine, II, 855.
 Galloflavine, II, 377.
 Gaultheria procumbens, I, 278, II, 362.
 Gaulthérine, II, 929.
 Gayacol, II, 280.
 Gayacène, II, 564.
 Gayol, II, 564.
 Gaz des marais, I, 204.
 Gentiana lutea, I, 589.
 Gentianose, I, 589.
 Gentiogénin, II, 930.
 Gentiopierine, II, 929.

Gentiséine, II, 643.
 Gentisin, II, 644.
 Gentisine, II, 643, 644.
 Géranol, II, 602.
 Glaucium flavum, I, 735.
 Glucosides, II, 921.
 — azotés, II, 940.
 Glucosamine, I, 537, II, 942.
 Glucosazone, I, 536, 537.
 Glucosehydrzone, I, 535.
 Glucose, I, 538, 539, 560, 576.
 Glucosides, I, 563.
 Glucosone, I, 537.
 Glucosoxime, I, 551.
 Glucovanilline, II, 351, 924.
 Glutarimide, I, 918.
 Glutaramide, I, 865.
 Glycol, I, 218.
 Goa, II, 324.
 Gomme-gutte, II, 294.
 Guanidyléthanoïque, I, 940.
 Gomme indigène, I, 591.
 Gommeline, I, 591.
 Gommeine, I, 591.
 Granaténine, II, 891.
 Granatoline, II, 891.
 Granatone, II, 890.
 Granatonine, II, 890.
 Grandeur moléculaire, I, 52.
 Groupements fonctionnels, I, 409.
 Gossypose, I, 588. ||
 Guajacol, II, 280.
 Guanidine, I, 702, 936, 937.
 Guanine, I, 943.
 Guanylurées, I, 938.
 Gulose, I, 560, 577.
 Gutta-percha, II, 566.
 Glycérine, II, 676.
 Glycérines, I, 542.
 Glycérose, I, 542.
 Gycide, I, 521.
 Glycine, I, 845.
 Glycocolle, I, 845.
 Glycocollamide, I, 861.
 Glycocoyamine, I, 940.
 Glycocoyamidine, I, 940.
 Glycogène, I, 591.
 Glycols, I, 499.
 Glycolacétal, I, 568.
 Glycolamide, I, 849.
 Glycolide, I, 645.
 Glycolyl-thio-urée, I, 913.
 Glycolylurée, I, 888.
 Glycyrrhétine, II, 942.
 Glycyrrhizine, II, 942.
 Glyoxal, I, 594.
 Glyoxalidones, II, 781.
 Glyoxaline, II, 754, 778.
 Glyoxalines, II, 300, 775, 842.

•H

Hélianthénine, I, 590.
 Hélianthine (voy. *Orangé III*).
 Hélicine, II, 333, 934.
 Héliotropine, II, 335.
 Helléboréine, II, 930.
 Helléborésine, II, 930.
 Helléborétine, II, 930.
 Helleborine, II, 930.
 Hématéine, II, 960.
 — ammoniacque, II, 960.
 Hématine, II, 962.
 Hématocristalline, II, 960.
 Hématoglobuline, II, 960.
 Hématoline, II, 962.
 Hématoporphyrine, II, 962.
 Hématoxyline, II, 959.
 Héli-isoglycol, I, 500.
 Hémine, II, 962.
 Hémmimellithène, II, 51.
 Hémi-pseudoglycol, I, 500.
 Hémiterpènes, II, 532.
 Hémochromogène, II, 962.
 Hémoglobine, II, 960.
 Hémoglobine oxycarbonée, II, 961.
 Héptadécanoïque, I, 370.
 Héptaméthylénamine, II, 529.
 Héptaméthylène, II, 495.
 Héptanal, I, 272, 314, 336, 618.
 Héptanaphtène, II, 493.
 Héptanedioïque, I, 726.
 Héptanedione 2.4, I, 610.
 Héptanedione 2.6, I, 613.
 Héptanedionediméthylate d'éthyle, I, 613.
 Héptanehexoloïque α , I, 674.
 Héptanehexoloïque β , I, 675.
 Héptanepentol, I, 526.
 Héptanetrione, II, 633.
 Héptanoïque, I, 370.
 Héptanolamide 2, I, 850.
 Héptanolméthylate d'éthyle, I, 610.
 Héptanone 2, I, 234.
 Héptanone 4, I, 348.
 Héptanoneméthylate d'éthyle, I, 685.
 Héptanoxime, I, 423.
 Héptène 1, I, 222.
 Héptène chloré 1, I, 314.
 Héptènediurée, I, 883.
 Hépténol, I, 314.
 Héptine 1, I, 234, 238.
 Héptine 2, I, 231.
 Héptine argentine, I, 238.
 Héptols, I, 530.
 Heracleum giganteum, I, 278, 367.
 Hérathite, II, 903.
 Hespérétine, II, 374, 946.
 Hespéretol, II, 289.
 Hespéridine, II, 294, 945.

- Hexachlorobenzène, II, 96.
 Hexachlorures de benzène, II, 401.
 Hexahydronicotine, II, 914.
 Hexahydroparadiazine, I, 827.
 Hexahydrophénol, II, 498.
 Hexahydroseudocumène, II, 583.
 Hexahydrotoluène, II, 493.
 Hexahydrobenzène, II, 493.
 Hexaméthylbenzène, I, 234, 299.
 Hexaméthylène, II, 493.
 Hexaméthylènediamine, II, 529.
 Hexaméthylènetétramine, I, 378.
 Hexane, I, 200, 201, 204.
 Hexanediamide, I, 865.
 Hexanediène, I, 524.
 Hexanediènediol, I, 613.
 Hexanedioate d'éthyle, II, 530.
 Hexanediènedioïque, I, 744.
 Hexanediol 2.5, I, 507.
 Hexanedione 2.4, I, 609.
 Hexanedione 2.5, I, 601, 612, 613; II, 618.
 Hexanedionediméthylate d'éthyle, II, 625.
 Hexanedionediméthylate d'éthyle, I, 687.
 Hexanedionediméthylloïque, I, 779.
 Hexanedionediméthylloïque, I, 611.
 Hexanedionedioïque, I, 604, 778.
 Hexanedionoïque, I, 695.
 Hexanedioïque, I, 724.
 Hexanedioïquediméthylloïque 2.5, I, 790.
 Hexanedioïquetriméthylloïque, I, 792.
 Hexanedioxime 2.5, I, 611, 612.
 Hexanehexol, I, 201.
 Hexane iodé, I, 201.
 Hexanenitrile, I, 400.
 Hexanepentolal, I, 538, 662.
 Hexanepentoloïque, I, 662.
 Hexanepentolone, I, 326.
 Hexanetétrol 1.2.5.6, I, 524.
 Hexanetétroloïque, I, 668.
 Hexane tribromé 1.2.5, I, 513.
 Hexanetriol 1.2.5, I, 513.
 Hexanolamide, I, 849.
 Hexanolamide 4, I, 850.
 Hexanoldioïque, II, 708.
 Hexanolide, I, 658, 669.
 Hexanonal, I, 597, 598.
 Hexanone 2, I, 232.
 Hexanoneméthylloïque, I, 692.
 Hexanonioïque 5, 661, I, 693.
 Hexaoxybenzène, II, 296, 313.
 Hexaoxyphène, II, 296.
 Hexénonol sodé, I, 597.
 Hexaoxyanthraquinone, II, 323.
 Hexaoxyhexahydrobenzène, II, 506.
 Hexènedioïque, I, 742.
 Hexénoneméthylate d'éthyle, I, 618.
 Hexine, I, 232.
 Hexites, I, 526.
 Hexite, I, 538.
 Hexols, I, 526.
 Hexoses, I, 575.
 Hexoylène, I, 232.
 Hexylérythrite, I, 524.
 Hexylglycérine, I, 513.
 Homoapocinchène, II, 898.
 Homatropine, II, 911.
 Homochélidonine, II, 889, 890.
 Homocréosol, II, 285.
 Homophtalimide, II, 484.
 Homoptérocarpine, II, 965, 966.
 Homopyrocatechine, II, 284.
 Huile d'aniline, II, 156.
 — de camphre, II, 578.
 — lourde, II, 281.
 — de pommes de terre, I, 306.
 Huiles pour bleu, II, 156.
 Huiles pour rouge, II, 156.
 — pour safranines, II, 156.
 Huile de ricin, I, 336.
 Huile de vaseline, I, 209.
 Humboldtine, I, 703.
 Humulène, II, 563.
 Hydantoïne, I, 888.
 Hydranthranol, II, 319.
 Hydrate d'acide, I, 113.
 — d'aldéhyde, I, 113.
 — d'amylène, I, 310.
 — de butylchloral, I, 335.
 — de butylpropyldiéthylammonium, I, 216.
 — de butylpropyléthylméthylammonium, I, 216.
 Hydrates de carbone, I, 589.
 Hydrate de chloral, I, 334.
 — de diazobenzène, II, 482.
 — de mercure-éthyle, I, 489.
 — de phényle, II, 128.
 Hydrates de pinol, II, 597.
 Hydrate de tétréthylammonium, I, 215, 393.
 — de tétréthylarsonium, I, 477, 478.
 — de tétréthylphosphonium, I, 476.
 — de triéthylméthylammonium, I, 393.
 — de triéthylsulfine, I, 462.
 — de triméthylméthoxyammonium, I, 799.
 Hydrastine, II, 891.
 Hydrastinine, II, 892.
 Hydrazidines, II, 833.
 Hydrazinobenzène, II, 203.
 Hydrazobenzène, II, 204.
 Hydrazine, I, 403, 318; II, 752.
 Hydrazide maléique, II, 787.
 Hydrazines, II, 193.

Hydrazoximes, II, 819, 858.
 Hydrobenzoïne, II, 427, 428, 436.
 Hydrobryotine, II, 924.
 Hydrocellulose, I, 593.
 Hydrocotarine, II, 886.
 Hydrocotoïne, II, 952.
 Hydrocoumarine, II, 366.
 Hydrohydrastinine, II, 892.
 Hydrojuglon, II, 314.
 Hydromenthène, II, 495.
 Hydrophthalide, II, 431.
 Hydropipéroïne, II, 333.
 Hydroquinone, II, 286, 924.
 Hydroxylamine, II, 269.
 Hydrure d'éthyle, I, 207.
 — de méthyle, I, 204.
 — de propyle, I, 207.
 Hygrine, II, 871, 876.
 Hyoscine, II, 913.
 Hyoscyamine, II, 913.
 Hypnal, II, 766.
 Hypnone, II, 233.
 Hypoxanthine, I, 906.
 Hystazarine, II, 321.

I

Idoses, I, 580.
 Illicium anisatum, II, 328.
 Illicium religiosum, II, 289, §71.
 Imidazols, II, 775.
 Imides, I, 914.
 Imide carbonique, I, 919.
 — citraconique, I, 919.
 — pyrotartrique, I, 918.
 — succinique, I, 917.
 Imidogène, I, 103, 115.
 Imine, I, 116, 132.
 Imines quinoniques, II, 416.
 Iminobutane, II, 668.
 Iminocarbonate d'éthyle, I, 923.
 Iminoéthane, II, 658.
 Iminopentane, II, 717.
 Iminopropane, II, 658.
 Imino-uraminidoéthane, I, 940.
 Indamine, II, 412, 423, 808, 814.
 Indazol, II, 773.
 Indazols, II, 770.
 Indazolone, II, 773.
 Indican, II, 677, 942.
 Indiglucine, II, 684, 688, 943.
 Indigo, II, 153, 683, 686.
 — blanc, II, 684, 688,
 Indigopurpurine, II, 688.
 Indigotine, II, 683.
 Indirubine, II, 680, 688.
 Indoaniline, II, 412, 420.
 Indogène, II, 680.
 Indogénides, II, 680.

Indols, II, 725.
 Indol, II, 669, 674, 686.
 Indones, II, 812.
 Indophénine, II, 47, 619, 683.
 Indophénols, II, 449.
 Indophénol, II, 306; 420.
 Indoxazènes, II, 847.
 Indoxyle, II, 677.
 Indulines, II, 808.
 Indulones, II, 808, 812.
 Inosite, II, 503, 506.
 Inulénine, I, 590.
 Inuline, I, 590.
 Inuloïde, I, 590.
 Inulase, I, 590.
 Iodobenzène, II, 91.
 Iodobutanol 3, I, 495.
 Iodoforme, I, 263.
 Iodohexane 2, I, 539.
 Iodol, II, 665.
 Iodonaphtalènes, II, 94.
 Iodopentanoïque, I, 636.
 Iodophène, II, 519, 520.
 Iodopropanoïque, I, 725.
 Iodopropène, I, 617.
 Iodure d'allyle, I, 214.
 — de diéthylphosphonium, I, 473.
 — de diméthylammonium, I, 382.
 — de diméthylphosphonium, I, 476.
 — de diméthylpropylammonium, I, 391.
 — d'éthyle, I, 251.
 — d'éthylidène, I, 255.
 — d'éthylphosphonium, I, 473.
 — de mercure-éthyle, I, 489.
 — de méthylammonium, I, 373.
 — de méthyle, I, 250.
 — de méthylène, I, 254.
 — de méthylpropylammonium, I, 391.
 — de phényle, II, 91.
 — de pseudobutyle, II, 270.
 — de stanntriéthyle, I, 491.
 — de tétraméthylammonium, I, 382.
 — de tétraméthylstibonium, I, 480, 481.
 — de tétréthylarsonium, I, 477.
 — de triéthylsulfine, I, 460, 462, 463.
 — de triméthylammonium, I, 382.
 — de triméthylsulfine, I, 462.
 Ionène, II, 611.
 Ionone, II, 610.
 Ipoméine, II, 940.
 Irène, II, 612.
 Irétol, II, 296.
 Iridine, II, 930.
 Irigénine, II, 930.

- Iris florentina, I, 703.
 Irone, II, 612.
 Isanéthol, II, 329.
 Isatogène, II, 685.
 Isatoxime, II, 681.
 Isazoximes, II, 857.
 Isoalcool (voy. *Alcools secondaires*).
 Isoamylacétylacétamide, I, 851.
 Isoantipyrine, II, 767.
 Isoapiol, II, 296.
 Isobenzaldoxime, II, 269.
 Isobornéol, II, 561.
 Isobutylamine, I, 395.
 Isobutylcarbimide, I, 923.
 Isobutylhydantoïne, I, 890.
 Isobutylsénévol, I, 934.
 Isobutyrylformamide, I, 851.
 Isobutyramide, I, 417.
 Isobutyronitrile, I, 407.
 Isocamphénols, II, 593.
 Isocamphols, II, 592.
 Isocarhostyriole, II, 736.
 Isoconicine, II, 720.
 Isocoumarine, II, 631.
 Isocyanate d'éthyle, I, 923.
 — de méthyle, I, 375, 923.
 Isocyanurate diéthylique, I, 927.
 — diméthylrique, I, 926.
 — triéthylrique, I, 927.
 — triméthylrique, I, 926.
 Isocyanure d'éthyle, I, 408.
 — de méthyle, I, 408.
 Isodulcite, I, 350, 575.
 Isoeugénol, II, 290, 352.
 Isoformose, I, 582.
 Isoglycols, I, 500.
 Isohydrobenzoïne, II, 429.
 Iso-indazol, II, 771.
 Isindazol, II, 773.
 Isindazols, II, 774.
 Iso-indol, II, 473, 670, 771.
 Isolement des gaz à l'état de pureté, I, 14.
 Isoline, II, 722.
 Isomaltose, I, 587.
 Isomenthonoxime, II, 512.
 Isomérie, I, 136.
 Isomère anti, II, 266.
 Isomère syn, II, 266.
 — proprement dite, I, 137.
 Isomérie de compensation, I, 137, 139.
 — fumarique et maléique, I, 151.
 — fumarique, I, 729.
 — maléique, I, 622; 729.
 — énantiomorphique, I, 137, 554.
 — de position, I, 137.
 — stéréochimique, I, 137, 143, 554.
 Isomérisation des sucres, I, 546.
 Isonitriles, I, 407.
 Isonitrosoacétone, I, 347.
 Isonitrosocamphre, I, 581.
 Isonitrosopropane, I, 421.
 Isopelletiérine, II, 890.
 Isophthalmide, II, 481.
 Isophthalophénone, II, 442.
 Isoprène, II, 532, 548.
 Isopropylamine, I, 395.
 Isopropylcarbimide, I, 923.
 Isopropylmercaptan, I, 452.
 Isopropyl-méthylcarbinol, I, 309.
 Isopropylméthylphénol, II, 131.
 Isopseudoglycol, I, 500.
 Isoquinoléine, II, 734, 736.
 Isoquinolone, II, 736.
 Isoquinolones, II, 735.
 Isorosinduline, II, 841.
 Isosaccharine, I, 668.
 Isosafrol, II, 291, 354.
 Isosuccinamide, I, 865.
 Isosulfocyanate d'allyle, I, 935.
 — d'angélyle, I, 936.
 — de crotonyle, I, 936.
 — d'éthyle, I, 934.
 — de méthyle, I, 934.
 Isovalérate d'isoamyle, I, 437.
 Isovalérolactone, I, 660.
 Isovanilline, II, 353.
 Isoxazolones, II, 846.
 Isoxazols, II, 845.
- J**
- Jalapine, II, 931.
 Jalapinol, II, 931.
 Japaconine, II, 894.
 Japaconitine, II, 894.
 Jatropha manioc, I, 592.
 Jaune d'aniline, II, 190.
 — de quinoléine, II, 729.
 Jervine, II, 877.
 Juglon, II, 314.
- K**
- Kairine, II, 734.
 Kairoline, II, 734.
 Kélène, I, 251.
 Kétine, II, 799.
 Kétines, II, 797.
 Kola, I, 908.
- L**
- Lactamide, I, 849.
 Lactarius volemus, I, 531.
 Lactide, I, 641, 647.

- Lactimide, I, 820.
 Lactones, I, 652.
 Lactone gluconique, I, 358, 669.
 — mannonique, I, 671.
 — talonique, I, 672.
 Lactose, I, 585.
 Lactuca sativa et virosa, I, 715.
 Lactylurée, I, 889.
 Larinus nidificans, I, 587.
 Laudanine, II, 884.
 Laudanosine, II, 884.
 Lauronitrile, I, 407.
 Laurus persea, I, 530.
 Lavandol, II, 602.
 Lecanora, II, 286.
 Ledène, I, 564.
 Leiocome, I, 591.
 Lémonal, II, 606.
 Lémonol, II, 602.
 Lépidène, II, 621.
 Lépidines, II, 728.
 Lépidine, II, 722, 900.
 Lepidium sativum, II, 250.
 Lettre ω , II, 473.
 Lettre Δ , II, 538.
 Leucine, I, 822.
 Leucobenzaurine, II, 342.
 Leucobenzéine, I, 342.
 Leucol, II, 727.
 Leucothionine, II, 863.
 Lévaline, I, 590.
 Lévuosazone, I, 536.
 Lévulose, I, 540, 576, 580.
 Licarène, II, 603.
 Licaréol, II, 604.
 Licarhodol, II, 605.
 Limite d'éthérification, I, 290, 431, 432.
 Limonénérythrite, II, 504.
 Limonènes, II, 540.
 Linalol, II, 604.
 Linamarine, II, 943.
 Liquéfaction fractionnée, I, 3, 7.
 Liqueur de Schweitzer, I, 593.
 Loi d'Avogadro et d'Ampère, I, 55.
 Lois de la combinaison chimique, I, 22.
 Loi de la constance de l'espèce chimique, I, 22.
 — de Dalton, I, 24.
 — de Dulong et Petit, I, 90.
 — des équivalents, I, 23.
 Lois de Gay-Lussac, I, 25.
 Loi des proportions définies, I, 22.
 — des proportions multiples, I, 24.
 — de Proust, I, 22.
 — de Richter, I, 24.
 — de Wenzel, I, 24.
 Lophine, II, 779.
 Lupanine, II, 943.
 Lupéose, I, 387.
 Lupétidine, II, 716.
 Lupigénine, II, 931.
 Lupinine, II, 931.
 Lutéol, II, 802.
 Lutéoline, II, 637, 638.
 Lutidines, II, 696.
 Lycaconitine, II, 894.
 Lycine, I, 818.
 Lycium barbarum, I, 818.
 Lysidine, I, 826; II, 780.
 Lysol, II.
- M**
- Magenta acide, II, 406.
 Magnésium méthyle, I, 487.
 Mallotoxine, II, 964.
 Malonate d'éthyle, I, 743.
 — de méthyle, I, 743.
 Malonamide, I, 864.
 Malonylamide, I, 864.
 Malonylurée, I, 892.
 Maltodextrine, I, 591.
 Maltose, I, 586.
 Manne, I, 528.
 — de Madagascar, I, 530.
 Mannite, I, 527, 528.
 Mannites, I, 526.
 Mannoheptite, I, 530.
 Manno-octite, I, 531.
 Mannose, I, 546, 560, 578.
 Marantha arundinacea, I, 592.
 Maté, I, 908.
 Matézite, II, 508.
 Mauvéines, II, 845.
 Méconine, II, 952.
 Médicagol, I, 278.
 Médicagophylle, II, 938.
 Melampyrum nemorosum, I, 530.
 Mélampyrite, I, 529.
 Mélézitose, I, 588.
 Mélibiose, I, 587, 588.
 Mélilotus officinalis, II, 365, 368.
 Mélitose, I, 588.
 Mélitriose, I, 588.
 Mellimide, II, 484.
 Mellite, II, 472.
 Menthamide, II, 512.
 Menthane, II, 495, 538.
 Menthanediol, 1.8, II, 501.
 Menthanol, 1, II, 500.
 Menthanol, 2, II, 499.
 Menthanol, 3, II, 499.
 Menthanol, 4, II, 500.
 Menthène, II, 500.
 Menthol, I, 725; II, 499.
 Menthol tertiaire, II, 500.
 Menthonaphtène, II, 495.
 Menthone, I, 725; II, 541, 600.

- Menthonitrile, II, 512.
 Menthonoxime, II, 512.
 Mentylamines, II, 528.
 Mentylamine tertiaire, II, 529.
 Ményanthine, II, 931.
 Ményanthol, II, 931.
 Mercaptal, I, 451.
 Mercaptans, I, 449.
 Mercaptan méthylique, I, 451.
 Mercaptol, I, 451, 467.
 Mercaptols, I, 345.
 Mercure-éthyle, 489.
 — méthyle, I, 489.
 — phényle, II, 90, 99.
 — propyle, I, 490.
 Mercurialis annua et perennis, I, 394.
 Méroquinène, II, 901.
 Mésicérine, II, 430.
 Mésitylène, II, 50.
 Mésitylène glycerine, II, 430.
 Mésométhylacridine, II, 743.
 Mésoxalyurée, I, 894.
 Mélanges, I, 1.
 Métachloral, I, 334.
 Métacymène, II, 538.
 Métachlorotoluène, II, 92.
 Métadiaminohexanéthylène, II, 529.
 Métadiazines, II, 791.
 Métadioxyanthraquinone, II, 321.
 Métadioxybenzène, II, 285.
 Métabromotoluène, II, 92.
 Méta-iodotoluène, II, 93.
 Métaldéhyde, I, 331.
 Métanéthol, II, 329.
 Métaphénylènediamine, II, 301.
 Méstasyrol, II, 52.
 Métaxylène, II, 49.
 Métatérébenthène, II, 565.
 Méthanamide, I, 403, 415.
 Méthane, I, 110, 199, 203, 204, 357.
 — bromé, I, 250.
 — chloré, I, 248, 297, 392.
 — dichloré, I, 254.
 — dibromé, I, 254.
 — diodé, I, 254.
 Méthanedithiométhane, I, 460.
 Méthane iodé, I, 196, 197, 250, 375, 407.
 Méthane nitré, I, 321.
 Méthanenitrile, I, 261, 321, 350, 403, 407, 416.
 Méthane-oxy-méthane, I, 428.
 Méthanesulfonéméthane, I, 465.
 Méthane tétra-iodé, I, 263, 265.
 Méthane tétrachloré, I, 263, 387.
 Méthanethioloïque, I, 457.
 Méthanethiométhane, I, 460.
 Méthane trichloré, I, 254, 258, 262, 333, 356, 403, 408.
 Méthane triiodé, I, 240, 255, 262, 302.
 Méthanetriol, I, 261.
 Méthanoate d'ammonium, I, 403.
 — de calcium, I, 328.
 — d'éthyle, I, 208, 416, 436.
 — de méthyle, I, 436.
 — de phényle, II, 213.
 — de potassium, I, 333, 354, 377.
 — de propylidol, I, 362.
 Méthanoïque, I, 261, 361, 496, 707.
 Méthanol, I, 249, 250, 269, 281, 297, 393.
 — I, 110, 288, 299, 322, 324, 325, 326, 327, 328, 378, 379.
 — sodé, I, 425.
 — sulfonique, I, 470.
 Méthanoxime, I, 422.
 Méthémoglobine, II, 962.
 Méthène, I, 209.
 Méthènedioxybenzène, II, 283.
 Méthènedioxybenzoïque, II, 373.
 Méthènedioxyphénylméthanol, II, 335.
 Méthènedioxyphénylméthanol, II, 354.
 Méthènepropènedioïque, I, 737.
 Méthénylaminophénol, II, 844.
 Méthényle, I, 104.
 Méthine, I, 104.
 Methocodéine, II, 882.
 Méthode de Claisen, I, 596.
 — de Carius, I, 51.
 — de Leuckart, II, 526.
 Méthoéthylamine, I, 395.
 Méthoéthylheptanonolide, II, 539, 595.
 Méthophénylamine, II, 156.
 Méthophénylméthylpyrrolone, II, 767.
 Méthophényléthanonal, II, 437.
 Méthopropénylpyridine, II, 703.
 Méthopropylamine, I, 395.
 Méthoéthylméthylcyclohexanamine, II, 518.
 Méthoéthylméthylcyclohexanamine, II, 529.
 Méthoéthyl-4-méthyl-cyclohexanone, II, 512.
 Méthoéthylméthylcyclohexanone, II, 511.
 Méthoéthylméthylolphène, II, 228.
 Méthoéthylméthylphénol, II, 133.
 Méthophénylméthanal, II, 227.
 Méthophénylméthanenitriles.
 Méthose, I, 542, 582.
 Méthoxyanthracène, II, 212.
 Méthoxybenzène, II, 210.
 Méthoxyconiférine, II, 924.
 Méthoxycyclohexanepentol, II, 508.
 Méthoxycyclohexanol, II, 507.
 Méthoxyéthénylphénol, II, 289.
 Méthoxyméthane, I, 281.
 Méthoxyméthanamide, I, 860.
 Méthoxyphénol 1.2, II, 280.

- Méthoxyphénylolméthanol, II, 335.
 Méthoxyphénylopropénoïl, II, 336.
 Méthoxyphénylolméthanoïque, II, 372.
 Méthoxyphloroglucine, II, 930.
 Méthoxypropénylphénol, II, 289.
 Méthoxyquinone, II, 312.
 Méthylacétylacétamide, I, 851.
 Méthylacétone, I, 610.
 Méthylacétylacétonitrile, I, 834.
 Méthylacétylurée, I, 886.
 Méthylal, II, 328.
 Méthylalzarine, II, 325.
 Méthylalloxane, I, 895.
 Méthylalloxantine, I, 898.
 Méthylalphénoïl, II, 347.
 Méthylamidopentanone, I, 851.
 Méthylamine, I, 249.
 Méthylaminoamino-iminométhane, I, 938.
 Méthylaminoéthanoïque, I, 817.
 Méthylaminopentanone, II, 807.
 Méthylammoniaque, I, 394.
 Méthylamine, I, 376, 381, 394, 404, 408.
 Méthylaminohexanone, II, 700.
 Méthylaniline, II, 459.
 Méthylanthracènes, II, 82.
 Méthylarbutine, II, 923.
 Méthylbenzène, II, 47.
 Méthylbenzène-oxy-méthylbenzène, II, 207.
 Méthylbenzoxazol, II, 844.
 Méthylbenzoyle, II, 238. #
 Méthyl-2-butanal 1, I, 311, 335.
 Méthyl-2-butanal 3, I, 335.
 Méthyl-2-butanal 4, I, 335.
 Méthylbutane, I, 203.
 Méthylbutanediamide, I, 865.
 Méthylbutanedione, I, 242.
 Méthylbutanedioïque, I, 698, 719.
 Méthylbutanonedioïque, I, 774.
 Méthylbutanedioïqueméthylolïque, I, 782.
 Méthylbutanimide, I, 918.
 Méthyl-2-butanoate de potassium 4, I, 319.
 Méthyl-2-butanol 3, I, 279, 296, 297, 305, 310.
 Méthyl-2-butanol 4, I, 225, 278, 279, 293, 296, 306, 311, 319.
 Méthyl-2-butanol 1, I, 269, 280, 305, 307.
 Méthyl-2-butanol 2, I, 269, 279, 305, 310.
 Méthylbutanol, I, 438.
 Méthylbutanolide 3, I, 660.
 Méthylbutanolamide, I, 849.
 Méthylbutanololïque, I, 635.
 Méthylbutanonamide, I, 851.
 Méthyl-2-butanone 3, I, 309.
 Méthyl-2-butanone-3-nitrile 4, I, 834.
 Méthyl-2-butanone-3-nitrile, I, 835.
 Méthylbutanoate d'éthyle, I, 353.
 Méthylbutanoïque, I, 690.
 Méthylbutanoxime, I, 423.
 Méthyl-2-butène 2, 213, 220, 224, 226, 310.
 Méthyl-2-butène 1, 220, 224.
 Méthyl-2-butène 3, I, 213, 224, 226, 236.
 Méthyl-2-buténoïque, I, 627, 628.
 Méthyl-2-butine 3, I, 242.
 Méthylcarbimide, I, 923.
 Méthylcarbylamine, I, 507, 408.
 Méthylcétoïl, II, 676.
 Méthyl-2-chlorobutane 3, I, 226.
 Méthylchloroforme, I, 356.
 Méthylcinnamylcétone, II, 435.
 Méthylconicine, II, 918, 720.
 Méthylcrésylphénodihydrotriazine, II, 828.
 Méthylcyclobutanoïde, I, 698, 720.
 Méthylcyclobutane, I, 492.
 Méthylcyclohexanamine, II, 528.
 Méthylcyclohexane, II, 493.
 Méthyl-2-cyclohexanediméthylolïque 1.1, II, 522.
 Méthylcyclohexaneméthylolïques, II, 517.
 Méthylcyclohexanol, II, 498.
 Méthylcyclohexanone, II, 511.
 Méthylcyclopentane, II, 492.
 Méthyl-2-cyclopentanediméthylolïque 1, II, 521.
 Méthylcyclopentanol, II, 497.
 Méthylcyclopentanone, II, 510.
 Méthylcyclopropane, II, 492.
 Méthyl-diacétonamine, I, 808.
 Méthyl-diaminobutane, I, 829.
 Méthyl-2-dibromopropane, 228.
 Méthyle, I, 104, 105.
 Méthylène, I, 104.
 Méthylénurée, I, 883, II, 753.
 Méthyléthobutanamide, I, 919.
 Méthyléthylcétone, I, 350.
 Méthyléthylcarbonyle, I, 350.
 Méthyléthylonecyclopentane, II, 510.
 Méthyléthyloxydiazol, II, 860.
 Méthyléthylpentaméthylène 1.2, II, 493.
 Méthylfurfurane, II, 620.
 Méthylfurfuraneméthylolïque, II, 624.
 Méthylfurfuroïl, II, 622.
 Méthylgayacol, II, 284.
 Méthylglycocolle, I, 817.
 Méthylglyoxal, I, 598.
 Méthylglyoxalidine, II, 780.
 Méthylglyoxaline, II, 778.
 Méthylguanidine, I, 938.
 Méthylguanidyléthanoïque, I, 941.
 Méthylheptanoneméthylamide, I, 851.
 Méthylhepténetrione, I, 604.
 Méthylhepténone, II, 503, 550, 607.
 Méthylhexaméthylène, II, 493.

- Méthyl-3-hexanedioïque, I, 725.
 Méthylhexanoïque, I, 541.
 Méthylhydantoïne α , I, 888.
 Méthylhydantoïne b, I, 889, 942.
 Méthylhydrazine, II, 749.
 Méthylhydrocotoïne, II, 952.
 Méthylimidobutane, II, 848.
 Méthylindazol, II, 773.
 Méthylindol, II, 675, 726.
 Méthylindol 2, II, 676.
 Méthylindol 3, II, 676.
 Méthyl-2-iodobutane 2, 220.
 Méthyl-2-iodo-3-butane, I, 213, 220, 293.
 Méthyl-2-iodo-2-propane, I, 270, 380.
 Méthyl-5-isopropyl-2-hexahydrophénol, II, 499.
 Méthylisoxazol, II, 846.
 Méthylisoxazolone, II, 847.
 Méthylmalonamide, I, 865.
 Méthylmercaptopan, I, 451.
 Méthyl-1-méthoéthyl-4-cyclohexanol 2, II, 499.
 Méthylméthoéthylecyclanediol, II, 501.
 Méthylméthylolfulfurane, II, 622.
 Méthylméthylalphène, II, 227.
 Méthylmorphiméthine, II, 883.
 Méthylmorphine, II, 882.
 Méthylmorpholine, II, 852.
 Méthylnaphthalènes, II, 74.
 Méthylnitrilepentanoïque, I, 842.
 Méthylnitrilepropanetriol, I, 665.
 Méthylloïque-2-butanoïque, I, 333.
 Méthylloïque-pentanedione, I, 606.
 Méthylol-2-hexanepentoloïque, I, 674.
 Méthylolphénol 1.2, II, 333.
 Méthylolpropanedioïque, I, 665.
 Méthylloxazol 1.2, II, 846.
 Méthyl-2-oxazoline, II, 843.
 Méthylloxazolone, II, 847.
 Méthylxyquinizine, II, 761.
 Méthylpelletièreine, II, 890.
 Méthylpentaméthylène, II, 492.
 Méthylpentanedioïque, I, 724.
 Méthyl-3-pentanedione 2.4, I, 640.
 Méthylpentanetetrolloïque, I, 668.
 Méthyl-2-pentanol, I, 212.
 Méthyl-3-pentanone 2, I, 342.
 Méthyl-2-pentanone-3-nitrile, I, 833, 835.
 Méthylpentanononeméthylaoct'éthyle, I, 342.
 Méthyl-2-pentanoïque 3, I, 690.
 Méthyl-3-pentanoïque 4, I, 691.
 Méthyl-2-pentanoïque, I, 692.
 Méthylpentanonal, I, 808.
 Méthyl-2-pentanonal 3, I, 598.
 Méthyl-2-penténal 2, I, 532.
 Méthylpenténol, I, 635.
 Méthylpenténone, I, 807.
 Méthylpenthiophène, II, 655.
 Méthylphénazine, II, 806.
 Méthylphène, II, 47.
 Méthylphènediméthylloïque 1.2.3, II, 467.
 Méthylphène-oxy-méthylphène, II, 207.
 Méthylphénocrésyldihydro-iso-tétra-zine, II, 837.
 Méthylphénoglyoxaline, II, 783.
 Méthylphénols, II, 430.
 Méthylphénométadiazine, II, 795.
 Méthylphénomorpholine, II, 853.
 Méthylphosphine, I, 477, 480.
 Méthylpipéridine, II, 748.
 Méthylpropanal, I, 504.
 Méthylpropanamide, I, 417.
 Méthyl-2-propane, I, 198, 207, 208, 227.
 Méthyl-2-propane chloré, I, 247.
 Méthylpropanediamide, I, 865.
 Méthylpropanedinitrile, I, 846.
 Méthylpropanedioïque, I, 698, 744.
 Méthyl-2-propanedioïque, I, 664.
 Méthyl-2-propane-iodé, I, 247.
 Méthylpropanenitrile, I, 407.
 Méthylpropanenitriloïque, I, 838.
 Méthylpropanal, I, 335.
 Méthyl-2-propanoïque, I, 336, 367.
 Méthylpropanoïque, I, 636.
 Méthyl-2-propanol, I, 288, 289, 303, 304.
 Méthyl-2-propanol 2, I, 268, 277, 278, 304, 305.
 Méthylpropanoldioïque, I, 749.
 Méthylpropanolal, I, 570.
 Méthylpropanolnitrile, I, 345, 832.
 Méthylpropanoloïque, I, 636.
 Méthyl-2-propanoloïque, I, 651.
 Méthylpropanoxime, I, 423.
 Méthylpropène, I, 222, 224, 226, 277.
 Méthylpropène 2, I, 380.
 Méthyl-2-propénoïque, I, 626.
 Méthylprotocotoïne, II, 952.
 Méthylpyridazinone, II, 787.
 Méthylpyridine 2, II, 704.
 — 3, II, 704.
 — 4, II, 704.
 Méthylpyrocatechine, II, 284.
 Méthylpyrrazol, II, 757.
 Méthylpyrrolone 3, II, 764.
 Méthylpyrrol, II, 666.
 Méthylpyrrolidine, II, 669.
 Méthylpyrécétine, II, 638.
 Méthylquinazoline, II, 795.
 Méthylquinoléine, II, 729.
 Méthylquinolone, II, 726.
 Méthylsénévol, I, 934.
 Méthylsuccinimide, I, 947; II, 848.
 Méthyltétrahydroparoxazine, II, 852.
 Méthyltétraméthylène, II, 492.
 Méthyltétraméthylènediamine, I, 829.
 Méthylthéobromine, I, 908.
 Méthylthiocarbimide, I, 934.

- Méthylthiophènes, II, 649.
 Méthylthiophène, II, 47.
 Méthylthio-urée, I, 911.
 Méthyltriazol, II, 822.
 Méthyltriméthylène, II, 492.
 Méthyluracyle, I, 890.
 Méthyluramine, I, 938.
 Méthyluraminidoéthane α , I, 888.
 Méthyluraminidoéthane β , I, 889.
 Méthylurée, I, 877.
 Méthylurcine, I, 877.
 Méthyluréthane, I, 860.
 Méthylurimidoéthane, I, 891.
 Méthylurimidopropanone, I, 895.
 Méthylvanilline, II, 354.
 Métoxazines, II, 849.
 Métoxybenzoyltropéine, II, 911.
 Miazines, II, 791.
 Mimosa catechu, II, 279.
 Mycoderma aceti, I, 364.
 Mycose, I, 587.
 Monacétine de l'éthylène glycol, I, 505.
 Monobromhydrate de pinène, II, 555.
 Monobromobenzène, I, 91.
 Monochloralantipyrine, II, 766.
 Monochlorhydrate de pinène, II, 554.
 Monochlorhydrine du glycol, I, 502.
 Monochlorobenzène, II, 91.
 Monochloroéthanoïque, I, 358.
 Monoéthylène du glycol, I, 505.
 Monotropa divers, II, 362.
 Mono-iodobenzène, II, 91.
 Monoxime du benzile, II, 270.
 — de la quinone, II, 268.
 Monoxyquinone, II, 312.
 Morin, II, 637, 638.
 Morphine, II, 880.
 Morpholine, II, 852.
 Murexane, I, 893.
 Murexide, I, 902, 903.
 Muscarine, II, 856.
 — I, 804.
 Musc artificiel, II, 111.
 Myertonine, II, 894.
 Myrcène, II, 534.
 Myristonitrile, I, 407.
 Myronate de potassium, I, 935.
 Myrosine, I, 935.
 Myrtus pimenta, II, 289.
 Mytilus edulis, I, 818.
- N**
- Naphtalène, II, 62.
 Naphtalènediméthylolique 1. 8, II, 468.
 Naphtalène-oxy-naphtalène, II, 208.
 Naphtalène-oxy-méthane, II, 211.
 Naphtalène-oxy-naphtalène, II, 208.
 Naphtalidines, II, 157.
 Naphtaline, II, 62.
 Naphtanisols, II, 211.
 Naphtase, II, 806.
 Naphtazarine, II, 315.
 Naphtazine, II, 806.
 Naphtène, II, 62.
 Naphtènes, II, 491.
 Naphtinduline, II, 811.
 Naphtindulone, II, 812.
 Naphtol, II, 69.
 Naphtols, II, 134.
 Naphtodiazol, II, 781.
 Naphtofurfurane, II, 628.
 Naphtolaldéhyde, II, 349.
 Naphtolate de méthyle, II, 211.
 Naphtolbenzaurine, II, p. 342.
 Naphtonitriles, II, 250.
 Naphtophénocarbazol, II, 691.
 Naphtophéno-paradiazine, II, 804, 805, 806.
 Naphtophénoxazine, II, 855.
 Naphtophénoxazone, II, 855.
 Naphtophénopyrrol, II, 691.
 Naphtopyridine, II, 738.
 Naphtoquinone α , II, 311.
 Naphtoquinone β , II, 311.
 Naphtoquinone 1. 2, II, 804.
 Naphtoquinonediméthylanilimine, II, 422.
 Naphtoquinoléine, II, 738.
 Naphtylacétylène, II, 75.
 Naphtylamines, II, 157.
 Naphtyldiméthylpyrrazolone, II, 767.
 Naphtyléthanone, II, 74, 75.
 Naphtyléthines, II, 75.
 Naphtylènediamines, II, 301.
 Naphtyléthanone, II, 234.
 Naphtyliminophénylméthane, II, 413.
 Naphtylméthanol, II, 221.
 Naphtylméthylcétone, II, 234.
 Naphtylméthanoïques, II, 242.
 Naphtylnitrosamine β , II, 165.
 Naphtylphénylamine, II, 151.
 Naphtylindigo, II, 689.
 Narcotine, II, 886.
 Narcéine, II, 889.
 Naringénine, II, 946.
 Naringine, II, 946.
 Nataloïne, II, 951.
 Néroline, II, 211.
 Nérolol, II, 602.
 Neurine, I, 795.
 Névrine, I, 795.
 Nickeltétracarbone, I, 490.
 Nicotine, II, 914.
 Nicotyrine, II, 915.
 Nigrisines, II, 811.
 Nitramines, II, 168.
 Nitrate d'amyle, II, 697.
 Nitrate d'éthyle, I, 440.

- Nitrate de méthyle, I, 440.
 Nitréthane, I, 322.
 Nitrile, I, 116, 133.
 Nitriles, I, 396; II, 246.
 Nitrile acétique, I, 406.
 Nitrile benzoïque, II, 249.
 — campholénique, II, 571.
 — campholique, II, 583.
 — cinnamique, II, 474.
 — crotonique, I, 830.
 — formique, I, 403.
 — glycolique, I, 831.
 — hydracrylique, I, 831.
 — isogérannique, II, 610.
 — isosuccinique, I, 846.
 — lactique, I, 831.
 — lémonique, II, 607.
 — malonique, I, 846.
 — mandélique, II, 475.
 — oxalique, I, 844.
 — phénylglycolique, II, 475.
 — pyruvique, I, 834.
 — salicylique, II, 847.
 — succinique, I, 846.
 Nitrite d'amyle, I, 419.
 — d'éthyle, I, 438, 439.
 — d'isopropyle, I, 439.
 — de méthyle, I, 439.
 — de propyle, I, 439.
 Nitroacétophénone, II, 686.
 Nitrobenzène, II, 110.
 Nitrobenzol, II, 110.
 Nitrobiphénylméthanol, II, 164.
 Nitroéthanol, I, 322.
 Nitroéthylolpentanediol, I, 322.
 Nitrohexane, I, 204.
 Nitrols, I, 293, 294.
 Nitrolactose, I, 586.
 Nitrolamines, II, 537, 543.
 Nitrolamine, II, 536.
 Nitrométhane, I, 394.
 Nitrométhane trichloré, I, 394.
 Nitrométhylbutanol, I, 322.
 Nitrométhylpentanediol, I, 322.
 Nitronaphtalènes, II, 212.
 Nitrophène, II, 110.
 Nitropropane 1, I, 322.
 Nitro-2-propane, I, 322.
 Nitrosamines secondaires, II, 165.
 Nitrosates, II, 537.
 Nitrosites, II, 537.
 Nitrosoaniline, II, 167.
 Nitrosobutanone, I, 600.
 Nitrosodiéthylamine, I, 381, 385.
 Nitrosodiéthylaniline, II, 167.
 Nitrosodiéthylurée, I, 877.
 Nitrosodiméthylaniline, II, 167.
 Nitrosodiphénylamine, II, 152, 167.
 Nitroso-éthylaniline, II, 167.
 Nitrosométhylamine, II, 749.
 Nitrosométhylaniline, II, 167.
 Nitrosonaphtol, II, 125.
 Nitrosophénol, II, 125.
 Nitrosophénolate de potassium, I, 381.
 Nitrosophénylméthylamine, II, 153.
 Nitrosophényldiméthylamine, I, 381.
 Nitrosopinène, II, 556.
 Nitrotolùènes, II, 110.
 Nombre des isomères des dérivés polysubstitués du benzène, II, 19.
 Nomenclature des phénols, II, 115.
 Nonanedioïque, I, 727.
 Nonanediol 2. 8, I, 614, II, 496.
 Nonanedione 2. 8, II, 496.
 Nonénoate de sodium, I, 618.
 Norecgonine, II, 874.
 Nouvelle nomenclature, I, 189.
 Noyau, I, 182.
 Nucine, II, 314.
- O
- Octanamidoïque, I, 856.
 Octanedioate de potassium, I, 200.
 Octanedioïque, I, 717.
 Octanedione, I, 600.
 Octanedione 2. 7, I, 614.
 Octanol 2, I, 278.
 Octanone 2, I, 233, 339.
 Octanone 3, I, 233, 339.
 Octanoxime, I, 423.
 Octènediméthylal, II, 601.
 Octène-2-diméthylol, II, 599.
 Octine 2, I, 233, 339.
 Octinone, I, 600.
 Octodécanedioïque, I, 664.
 Octodécénoïque, I, 664.
 OEnanthylidène, I, 234.
 OEnolines, II, 962.
 Oiazines, II, 785.
 Olides, I, 538, 652.
 Olide, I, 620.
 Olivile, II, 289.
 Oloïques (voy. *Acides alcools*).
 Ouabaine, II, 932.
 Orangé d'acridine, II, 743.
 Orangés Poirrier, II, 190.
 Orcéine, II, 286, 964.
 Orcine, I, 525; II, 286, 358.
 Orcirufine, II, 855.
 Orexine, II, 796.
 Orseille, II, 964.
 Orthoanisidine, II, 276.
 Orthobenzyltoluène, II, 76.
 Orthobiphényldiol, II, 287.
 Orthobromotoluène, II, 92.
 Orthocarbonate d'éthyle, I, 702, 937.
 Orthocarbonate de méthyle, I, 112.
 Orthochlorométhylphène, II, 92.

- Orthochlorotoluène, II, 92.
 Orthodiazines, II, 785.
 Orthodiazinone, II, 787.
 Orthodiphénol, II, 287.
 Orthodioxybenzène, II, 279.
 Ortho-iodotoluène, II, 93.
 Orthonaphtoquinone, II, 311.
 Orthophénylènediamine, II, 300.
 Orthopipérazones, II, 787.
 Orthosilicate d'éthyle, I, 446, 447.
 Orthovinylphénol, II, 328.
 Orthoxazines, II, 848.
 Orthoxylène, II, 49.
 Osamine, I, 537.
 Osazones, II, 818, 836.
 Osmose, I, 79.
 Osones, I, 537.
 Osotétrazones, I, 602, II, 818.
 Osotriazol, II, 820.
 Osotriazones, I, 602, II, 820.
 Oxalate acide de méthyle, I, 708.
 Oxalate d'éthyle, I, 709.
 Oxalate de méthyle, I, 708.
 Oxalines, II, 775.
 Oxalis acetosella, I, 703.
 Oxalyldiacétophénone, II, 443.
 Oxalylurée, I, 890.
 Oxamate d'éthyle, I, 383.
 Oxamide, I, 864.
 Oxanthranol, II, 319.
 Oxazines, II, 854.
 Oxazols, I, 607. ||
 Oxazols 1.2, II, 845.
 Oxazols 1.3, II, 841.
 Oxalines, II, 843.
 Oxazones, II, 854.
 Oxhydryle, I, 102.
 Oximes, I, 320, 417, II, 252.
 Oxime, I, 129.
 Oximobutanoate d'éthyle, I, 687.
 Oximopentanoë, II, 845.
 Oxindamines, II, 854.
 Oxindol 2, II, 681.
 Oxindol 3, II, 677.
 Oxyacanthine, II, 871.
 Oxyacétophénone, II, 435.
 Oxyanthranol, II, 319.
 Oxyanthraquinone α , II, 320.
 Oxyanthraquinone β , II, 321.
 Oxybenzène, II, 428.
 Oxybenzoxazol, II, 845.
 Oxybiazols 1.2.3, II, 857.
 Oxy-2.3-butanoïque, I, 663.
 Oxy- α -capronamide, I, 849.
 Oxy- γ -capronamide, I, 850.
 Oxychloropropanediol, I, 522.
 Oxychlorure de carbone, I, 261.
 Oxychrysazine, II, 323.
 Oxyde d'anthracényle et de méthyle,
 II, 212.
 Oxyde de cacodyle, I, 479, 481.
 — de cétyle, I, 426.
 Oxydes diazoïques, II, 857.
 — de diphenylène, II, 629.
 Oxyde de diphenylènocétone, II, 642.
 — d'éthyle, I, 428.
 — d'éthyle et de méthyle, I, 429.
 Oxydes d'éthylène, I, 218, 508.
 Oxyde d'éthylène, I, 508, 509.
 — d'hexène, I, 507.
 — d'isopropyle, I, 429.
 — de métacrésyle, II, 208.
 — de méthyle, I, 426, 428.
 — de méthyle et d'éthyle, I, 429.
 — de méthylène-diphenylène, II,
 641.
 — de naphthyle α , II, 208.
 — de naphthyle et de méthyle, II,
 241.
 Oxydes de naphthylène, II, 630.
 Oxyde d'orthocrésyle, II, 207.
 — de paracrésyle, II, 208.
 — de pentyle, II, 426.
 — de pentyle et d'éthyle, I, 426.
 Oxydes phénoliques, II, 205.
 Oxyde de phényle, II, 207.
 — de phénylène, II, 629.
 — de phényle et d'éthyle, II, 211.
 — de phényle et de méthyle, II,
 210.
 — de propène, I, 218, 503.
 — de propyle, I, 91.
 Oxydes de sulfines, I, 463.
 Oxyde de triéthylphosphine, I, 476.
 — de triméthylarsine, I, 478.
 — de triméthylphosphine, I, 477.
 Oxydiazinols, II, 861.
 Oxydiazols 1.2.3, II, 857.
 — 1.2.4, II, 857.
 — 1.2.5, II, 858.
 — 1.4.5, II, 859.
 Oxydiphénoxazone, II, 855.
 Oxyditrichloréthylidènediamine, II, 754.
 Oxyhémoglobine, II, 961.
 Oxyhexahydrocymène, II, 499.
 Oxyhydroquinone, II, 295.
 Oxyisobutyronitrile, I, 832.
 Oxy- α -isovaléramide, I, 849.
 Oxyméthylthiophène, II, 650.
 Oxyméthoxyphénanthrène, II, 883.
 Oxynaphtophénazine, II, 808.
 Oxynaphtophénoparadiazine, II, 808.
 Oxynaphtoquinone, II, 314.
 Oxynaphtylméthanal, II, 349.
 Oxynévrine, I, 818.
 Oxy- α -œnanthamide, I, 850.
 Oxyphénoxazol, II, 845.
 Oxyphénylméthanal, II, 347.
 Oxyphénylpropanaminoïque, II, 366.
 Oxyphénylpropénoïque, II, 368.

Oxyphénylquinoléine, II, 899.
 Oxypropénol, I, 521.
 Oxypyridine, II, 704.
 Oxypyridine β , II, 706.
 Oxypyronne, II, 633.
 Oxyquinoléines, II, 730.
 Oxyquinoléine 2, II, 731.
 Oxyspartéine, II, 920.
 Oxythiitolène, II, 650.
 Oxytétraméthylène, II, 496.
 Oxytoluylphénylurée, II, 831.
 Oxy- γ -valéramide, I, 849.
 Oxyxanthone, II, 642.
 Ozokérite, I, 208.

P

Palmitanenitrile, I, 400, 407.
 Papaver somniferum, I, 715.
 Papavéraldine, II, 885.
 Papavérine, II, 884.
 Papavéroline, II, 885.
 Papier parchemin, I, 593.
 Parabuxine, II, 918.
 Parabuxinidine, II, 918.
 Paradiazines, II, 797.
 Paradiazine, II, 798.
 Paraffènes, II, 491.
 Parabromotoluène, II, 92.
 Paraffines, I, 208.
 Paraio-dotoluène, II, 93.
 Para-isopropylméthylcrésol, II, 131.
 Paraldéhyde, 241, 330.
 Paraldéhyde propionique, I, 334.
 Paraméthoéthylméthylphène, II, 51.
 Paramétho-éthylméthylphénol, II, 131.
 Paraméthoxyphénylpropène, II, 348.
 Paraméthylisopropylbenzène, II, 51.
 Paramide, II, 484.
 Paramorphine, II, 884.
 Paraphénylènediamine, II, 304.
 Parapropanal, I, 334.
 Pararosaniline, II, 404.
 Paraoxybenzoate de méthyle, II, 364.
 Paraxylène, II, 49.
 Parmelia parietina, II, 324.
 Paroxazines, II, 852.
 Parpévoline, II, 716.
 Passage d'une aldose à son homologue inférieur, I, 550.
 Passage d'un sucre à son homologue supérieur, I, 549.
 Pastinaca sativa, I, 367.
 Patchoulène, II, 564.
 Pecten irradians, I, 815.
 Pelletière, II, 890.
 Pélosine, II, 918.
 Penicillium glaucum, I, 308.
 Pentacétylglyucose, I, 539.

Pentachlorobenzène, II, 95.
 Pentadécaneptène, II, 495.
 Pentahiroline, II, 722.
 Pentaméthylénamine, II, 527.
 Pentaméthylène, II, 492.
 Pentaméthylènécétone, II, 510.
 Pentanal 3, I, 335.
 Pentanamide, I, 412, 414.
 Pentaméthylènediamine, I, 828.
 Pentaméthylstibonium, I, 480.
 Pentane dibromé, I, 218.
 Pentanediamide, I, 865.
 Pentanedione, I, 342, 348.
 Pentanedione 2. 3, I, 604.
 Pentanedione 2. 4, I, 605, 608; II, 150.
 Pentanedione 2. 5, I, 695.
 Pentanedioneméthylolique, I, 695.
 Pentanedionolique, I, 695.
 Pentanedionolique diméthylolique 2. 4, I, 790.
 Pentanedionolique méthylolique, I, 781.
 Pentanedionediméthylolique, I, 778.
 Pentanetétrololique, I, 667.
 Pentanedinitrile, I, 723.
 Pentanedioate d'éthyle, II, 530.
 Pentanedionolique, I, 723.
 Pentane iodé 1, I, 281.
 Pentanenitrile, I, 412.
 Pentanetrioldiolique, I, 764.
 Pentanimide, I, 918.
 Pentanolique, I, 231, 414.
 Pentanol 1, I, 279, 281, 305, 306.
 Pentanol 2, I, 279, 205, 308.
 Pentanol 3, I, 269, 279, 295, 305, 308, 309.
 Pentanolamide 4, I, 659, 849.
 Pentanoldiolique-méthylolique, I, 740, 785.
 Pentanolide 4, I, 656, 660.
 Pentanoloate d'éthyle, 1, 640.
 Pentanoloate de potassium, I, 636.
 Pentanololique, I, 679.
 Pentanonamide 2, I, 851.
 Pentanonamide 4, I, 851.
 Pentanone 2, I, 308, 347, 360.
 Pentanone 3, I, 295.
 Pentanonedionolique, I, 775; II, 575.
 Pentanoneméthylolique d'éthyle, I, 686.
 Pentanoneméthylolique, I, 690.
 Pentanononitrile, I, 834.
 Pentanononitrilolique, I, 842.
 Pentanonooate d'éthyle méthylolique d'éthyle, I, 697.
 Pentanonolique 2, I, 683.
 Pentanonolique 4, I, 679, 680, 690.
 Pentanonolique méthylolique 3, I, 776.
 Pentanonoxime, I, 607.
 Pentène 1, I, 218, 224.
 Pentène 2, I, 224.
 Pentènedionolique, I, 751.

- Pentènedioïque-diméthylloïque, I, 791.
 Pentènedioïque-méthylloïque, I, 782.
 Penténoate d'éthyle méthylloate d'éthyle, I, 617.
 Penténoïques, I, 626.
 Penténoïque, I, 616, 617, 618, 620, 621.
 Penténol, I, 495.
 Penténolide, I, 658, 680, 691..
 Penténone méthylloate d'éthyle, I, 688.
 Penténone méthylloïque, I, 694.
 Penténonoïque, I, 694.
 Penténylthiocarbimide, I, 936.
 Penthiophène, II, 653.
 Pentites, I, 525.
 Pentine 2, I, 236.
 Pentinedioïque, I, 744.
 Pentols, I, 525.
 Pentosides, II, 945.
 Pentoses, I, 571.
 Pentoxalines, II, 849.
 Pentylamine, I, 377.
 Péonine, II, 341.
 Perchlorobiphényle, II, 55.
 Perchloroquinone, II, 310.
 Periodure de carbone, I, 263.
 Peroxyde d'acétylène, I, 287.
 — diazobenzénique, II, 861, 862.
 — de diméthylglyoxime, II, 861.
 Peroxydes de dioximes, II, 861.
 Peroxyde de diphenylglyoxime, II, 862.
 — d'éthylméthylglyoxime, II, 862.
 Peroxydes de glyoximes, II, 861.
 Perquinone, II, 316.
 Perséite, II, 530.
 Persil, II, 296.
 Pétroléine, I, 208.
 Phaséomannite, I, 506.
 Phellandrène, II, 547.
 Phénacylacétoïne, II, 441.
 Phénanthraquinone, II, 325.
 Phénanthrène, II, 83, 469.
 Phénanthrènequinone, II, 325.
 Phénanthridine, II, 740, 744.
 Phénanthridone, II, 745.
 Phénanthrolines, II, 737.
 Phénanthrophénoparadiazine, II, 806.
 Phénate d'éthyle, II, 211.
 — de méthyle, II, 210.
 Phénazine, II, 804, 805.
 Phénazone, II, 791.
 Phène, II, 46.
 Phènebuténylone, II, 435.
 Phènediéthylamide, II, 482.
 Phènediméthylamide, II, 483.
 Phènediméthylitrile, II, 478.
 Phènediméthylloïque 1.2, II, 466.
 Phènediméthylloïque 1.3, II, 467.
 Phènediméthylloïque, 1, 4, II, 468.
 Phènediméthylol 1.2, II, 427.
 Phènediol 1.2, II, 279.
 Phènediol 1.3, II, 285.
 Phènediol 1.4, II, 286.
 Phène-éthylonal, II, 437.
 Phènehexaméthylloïque, II, 472.
 Phènehexol, II, 296.
 Phènehydrazinométhane, II, 204.
 Phèneméthylamideméthylloïque 1.2, II, 480.
 Phèneméthylloïque, II, 240.
 Phèneméthylloïque-éthylone, II, 462.
 Phèneméthylloiqueméthylitrile, II, 477.
 Phèneméthylol, II, 218.
 Phèneméthylolméthylloïque 1.2, II, 455.
 Phèneméthylloxime α , II, 269.
 Phèneméthylloxime β , II, 268.
 Phènepentaméthylloïque, II, 471.
 Phènepenténylone, II, 435.
 Phènepropénylone, II, 434.
 Phènepropylidloïque, II, 464.
 Phènetétraméthylloïque 1.2.4.5, II, 470.
 Phènetétraméthylloïque 1.2.3.4, II, 471.
 Phènetétraméthylloïque 1.2.3.5, II, 471.
 Phénéthol, II, 211.
 Phénéthylol, II, 220.
 Phénéthylolone, II, 435.
 Phènetriazine 1.2.4, II, 827.
 Phènetriméthylloïque 1.3.5, II, 469.
 — 1.2.4, II, 470.
 — 1.2.3, II, 470.
 Phènetriméthylol, II, 430.
 Phènetriol 1.2.3, II, 293.
 — 1.2.4, II, 295.
 — 1.3.5, II, 294.
 Phénodiazol, II, 781.
 Phénodifurfurane, II, 628.
 Phénofurfurane, II, 628.
 Phénoglyoxaline, II, 783.
 Phéno-isopyrrazolone, II, 773.
 Phénols, I, 297.
 Phénol, II, 128.
 Phénolbenzène, II, 342.
 Phénolméthylloïque 1.2, II, 362.
 Phénolphtaléine, II, 389.
 Phénométadiazine, II, 794.
 Phénométhylamine, II, 245.
 Phénométhylidihydrotétrazine, II, 837.
 Phénométhylmétaoxazine, II, 850.
 Phénomiazine, II, 794.
 Phénomorpholine, II, 853.
 Phéno-orthodiazine, II, 789.
 Phéno-paradiazine, II, 800, 802.
 Phénopyridine, II, 727.
 Phénopyrrazols, II, 770.
 Phénopyrrazolone, II, 773.
 Phénopyrrol, II, 674.
 Phénose, II, 508.
 Phénothiazine, II, 865.
 Phénothiophène, II, 653.
 Phénotriazine 1.2.4, II, 827.

- Phénotriazol 1.2.3, II, 825.
 Phénotrifurfurane, II, 628.
 Phénoxazine 1.4, II, 853.
 Phénoxazols, II, 844.
 — 1.2, II, 847.
 Phénoxazone, II, 849.
 Phénylacétonitrile, II, 250.
 Phénylacétylène, II, 53.
 Phénylacroléine, II, 430.
 Phénylalanine, II, 473.
 Phénylamine, I, 377, II, 155.
 Phénylamine parasulfonée, I, 328.
 Phénylauramine, II, 416.
 Phényl-azo-imide, II, 824.
 Phénylbenzène, II, 54.
 Phénylbutanedinitrile, II, 465.
 Phénylbutanedioïque, II, 465.
 Phénylbutanediol, II, 428.
 Phénylbutanedione, II, 438, 441.
 Phénylbutanetrioloïque, II, 456.
 Phénylbutanonal, II, 437.
 Phénylbutanone, II, 437.
 Phénylbutanoïque, II, 461.
 Phénylbuténamide, II, 479.
 Phénylbutène, II, 69.
 Phénylbuténoïque, II, 69.
 Phénylbuténone, II, 433, 435.
 Phénylbutylèneglycol, II, 428.
 Phénylcarbimide, II, 862.
 Phénylcarbinol, II, 218.
 Phénylcarboxime β , II, 269.
 Phénylcarbylamine, II, 154.
 Phénylchloroéthène, II, 465.
 Phénylchloroforme, II, 99.
 Phénylchlorométhane, II, 98.
 Phénylcyanotétrazol, II, 833.
 Phényldichlorométhane, II, 98.
 Phényldiéthylpyrimidine, II, 793.
 Phényldihydroquinazoline, II, 796.
 Phényldihydrophénodiazine 1.2.3, II, 826.
 Phényldiméthylpyrrazol, I, 608.
 Phényldiméthylaniline, II, 160.
 Phényldiméthyl-isopyrrazolone, II, 765.
 Phényldiméthylmétadiazine 2.4.6, II, 793.
 Phényldiméthylphénométoxazine, II, 851.
 Phényldiméthylpyrrazolone-1.2.3, II, 765.
 Phényldiméthylpyrrazolone, 1.3.4, II, 767.
 Phénylène-diamines, II, 300, 801.
 Phénylène-formanidine, II, 783.
 Phénylène-urée, II, 783.
 Phényléthanaminenitrile, II, 477.
 Phényléthanediol, II, 428.
 Phényléthanenitrile, II, 248, 250.
 Phényléthanoïque, II, 242,
 Phényléthanol, II, 220.
 Phényléthanolamide, II, 479.
 Phényléthanolnitrile, II, 475, 477.
 Phényléthanoïoïque, II, 242, 453.
 Phényléthanolone, II, 435.
 Phényléthanonale, II, 437.
 Phényléthane, II, 56, 233.
 Phényléthanoïoïque, II, 460.
 Phényléthanonamide, II, 479.
 Phényléthanonenitrile, II, 476.
 Phényléthanonoxime, II, 476.
 Phényléthine, II, 53.
 Phényléthylcétone, II, 233.
 Phényléthylène, II, 52.
 Phényléthylnitrosamine, II, 166.
 Phényléthylonamine, II, 473.
 Phénylglycérine, II, 429.
 Phénylglycolle, II, 686.
 Phénylglycol, II, 428.
 Phénylglycolytropéine, II, 911.
 Phénylhexahydropropyridone, II, 700.
 Phénylhexahydro-diazinedione, II, 788.
 Phénylhexanedionone, II, 433.
 Phénylhexanedione β , II, 441.
 Phénylhydrazine, II, 203.
 Phénylhydrazinobuténoate d'éthyle, I, 688.
 Phénylhydrazono-pentanone, I, 608.
 Phényliminophénone, II, 418.
 Phényliminophényl-méthane, II, 413.
 Phényliminoquinone, II, 418.
 Phénylindazol II, 773.
 Phénylindoxazène, II, 847.
 Phénylisocarboxime, II, 269.
 Phénylméso-acridine, II, 743.
 Phénylméthanale, II, 58, 226.
 Phénylméthanamide, II, 251.
 Phénylméthanenitrile, II, 249.
 Phénylméthanoïque, II, 240.
 Phénylméthanol, II, 218.
 Phénylméthanoxime α , II, 268.
 Phénylméthanoxime β , II, 269.
 Phénylméthylamine, II, 159.
 Phénylméthylnitrosamine, II, 166.
 Phénylméthyléthylène-glycol, II, 428.
 Phénylméthyléthoxy-pyrrazol, II, 763.
 Phénylméthyl-furfurane, II, 621.
 Phénylméthylhydrazine dissymétrique, II, 204.
 — symétrique, II, 206.
 Phénylméthoxydiazole 1.3.5, II, 859.
 Phénylméthylpropénamide, II, 479.
 Phénylméthylpropénoïque, II, 444.
 Phénylméthylpyridine, II, 700.
 Phénylméthylpyrrazolone, I, 688.
 Phénylméthylpyrrazolidine, II, 768.
 Phénylméthylpyrrazolone, II, 764.
 Phénylméthyltriazolone, II, 822.
 Phénylnaphtylamine-1, II, 158.

- Phénylnitramine, II, 170.
 Phénylnitrosamine, II, 165.
 Phényloléthène, II, 328.
 Phénylofiminophénone, II, 420.
 Phénylolimino quinone, II, 420.
 Phényloliméthanoïque, II, 362.
 Phénylolméthanol 1.2, II, 333.
 Phénylolméthanol 1.3, II, 334.
 Phényloxazol, II, 843.
 Phényloxazolone 1.3, II, 849.
 Phényloxydiazol 1.4.5, II, 860.
 Phénylpentanedione 1.4, II, 441.
 Phénylpentanolone, II, 436.
 Phénylpentanonoïque, II, 461.
 Phénylpenténone, II, 435.
 Phénylphénoxazol, II, 847.
 Phénylpipérazone, II, 788.
 Phénylpropanoate d'éthyle, II, 456.
 Phénylpropanaminoïque, II, 473.
 Phénylpropanedioïque, II, 464.
 Phénylpropanediol, II, 428.
 Phénylpropanedioiloïque, II, 456.
 Phénylpropanedione, II, 438, 440.
 Phénylpropanetriol, II, 429.
 Phénylpropanoïque-méthylloïque, II, 465.
 Phénylpropanoïque 2, II, 454.
 — 3, II, 455.
 Phénylpropanonal, II, 437.
 Phénylpropanone, II, 233.
 Phénylpropanone-nitrile, II, 476.
 Phénylpropanonoate d'éthyle, II, 752.
 Phénylpropanonoïque, II, 460, 461.
 Phénylpropanonoxime, II, 438.
 Phénylpropénal, II, 430, 445.
 Phénylpropénitrile, II, 474.
 Phénylpropénamide, II, 478.
 Phénylpropénoate d'éthyle méthylloate d'éthyle, I, 713.
 Phénylpropénoïque, II, 445, 448.
 Phénylpropénoïque-2, II, 451.
 Phénylpropénol, II, 425.
 Phénylpropénoate d'éthyle, II, 456.
 Phénylpropénone, II, 434.
 Phénylpropinoïque, II, 53, 452.
 Phénylpyridazinone, II, 787.
 Phénylpyrrazolidine, II, 768.
 Phénylpyrrazolidone, II, 763, 770.
 Phénylpyrrazoline, II, 759, 760.
 Phénylpyrrazolone, II, 763.
 Phénylpyrrazolone-éthanoate d'éthyle, II, 766.
 Phénylpyrrol, II, 666.
 Phényltétrahydrodiazinone, II, 787.
 Phényltétrahydroquinazoline, II, 796.
 Phényltétrazol, II, 834, 835.
 Phénylthiophène, II, 650.
 Phénylthiosemicarbazide, II, 833.
 Phényltriazol, II, 820.
 Phényltrichlorométhane, II, 99.
 Phénylvinylcétone, II, 434.
 Phlobaphène, II, 938.
 Phloridzine, II, 932.
 Phlorétine, II, 294, 932.
 Phloroglucine, II, 294, 503.
 Phloroglucinetri-carbonate d'éthyle trisodé, I, 713.
 Phloroglucite, II, 503.
 Phloxine, II, 391.
 Phosphate de phényle, II, 248.
 — triéthylloïque, I, 445.
 — triméthylloïque, I, 445.
 Phosphines, I, 474.
 Phosphine, II, 744.
 Phosphines primaires et secondaires, I, 474.
 Photoanéthol, II, 329.
 Phtalazine, II, 789.
 Phtalazone, II, 790.
 Phtaléines, II, 381.
 Phtaléine du phénol, II, 389.
 Phtaléine du pyrogallol, II, 391.
 Phtaléine de la résorcine, II, 389.
 Phtalide, II, 455.
 Phtalidéines, II, 384.
 Phtalidines, II, 383.
 Phtalimides, II, 432.
 Phtalimide, I, 377, 378, 480.
 Phtalimide éthyloïque, I, 378.
 Phtalimide sodée, I, 378.
 Phtalines, II, 383.
 Phtalophénone, II, 382, 388.
 Phycite I, 524.
 Phyllocyanine, II, 957.
 Phylloxanthine, II, 957.
 Physostigmine, II, 949.
 Phytelephas macrocarpa, I, 578.
 Piazines, II, 797.
 Picolines, II, 696.
 Picrotoxine, II, 952.
 Picrotoxinine, II, 952.
 Pilocarpidine, II, 741.
 Pilocarpine, II, 710.
 Pimélimide, I, 949.
 Pimpinella anisum, II, 328.
 Pinacolines, I, 507.
 Pinacoline, I, 683.
 Pinacones, I, 273.
 Pinacone, I, 512.
 Pinène, II, 551.
 Pinèneglycol, II, 557.
 Pinite, II, 507, 508.
 Pinolglycol, II, 597.
 Pinol, II, 556, 557, 597.
 Pinus larix, I, 588.
 Pinyllamine, II, 557.
 Pipécoline, II, 746.
 Pipérazines, II, 800.
 Pipérazine, I, 827.
 Pipéridine, I, 805, 828, II, 692, 742, 747.

- Pipéridène, II, 716.
 Pipérin, II, 717, 718.
 Pipérine, II, 718.
 Pipéronal, II, 291, 354.
 Platanus orientalis, I, 896.
 Plomb éthylo, I, 492.
 — méthyle, I, 492.
 Polarisation par réfraction, I, 159.
 — rectiligne, I, 154.
 — rotatoire, I, 160.
 Polymérie, I, 174.
 — avec retour au type primitif, I, 174.
 — sans retour au type primitif, I, 175.
 Poids atomiques, I, 88.
 — moléculaires, I, 64.
 Point de fusion, I, 16.
 Polychroïte, II, 933.
 Polygala divers, II, 362.
 Polyterpènes, II, 565.
 Populine, II, 333, 934.
 Précipitation fractionnée, I, 316.
 Pression osmotique, I, 79.
 Primerose, II, 391.
 Propanal, I, 265, 312, 316, 319, 334, 360, 418, 506.
 Propanaldoxime, I, 422.
 Propanaloate d'éthyle, II, 470.
 Propanaloïque, I, 677.
 Propanamide, I, 352, 361, 411, 413, 414, 417.
 Propanamine 2, I, 419.
 Propane, I, 195, 197, 198, 200, 203.
 — bromé, I, 247.
 — chloré 1, I, 280.
 — diamide, I, 864.
 — dibromé 1, I, 263.
 — dibromé 2, I, 252.
 — dichloré, I, 319.
 Propanediène 1.2, I, 242.
 Propanedinitrile, I, 846.
 Propanedioate d'éthyle, I, 713.
 Propanedioate de méthyle, I, 713.
 Propanedioïque, I, 352, 711.
 Propanedioïque méthyloïque, I, 780.
 Propanediol 4, 2, I, 219, 503, 506, 511.
 Propanediol 1.3, I, 502, 512.
 Propanediolal, I, 518, 570.
 Propanedioïque, I, 697.
 Propanedioloïque, I, 518, 620, 661, 662.
 Propanediolone, I, 518, 571, 665.
 Propane iodé 1, I, 195.
 — iodé 2, I, 270, 271.
 — nitré 2, I, 322.
 Propanenitrile, I, 351, 352, 376, 397, 398, 400, 406, 414.
 Propanenitriloïque, I, 697, 837.
 Propanéphénylhydrazone, I, 346.
 Propane-sulfone-propane, I, 466.
 Propanethiol 1, I, 452.
 Propanethiol 2, 452.
 Propanethione, I, 454.
 Propane triodé, I, 520.
 Propanetriol, I, 302, 303, 354, 362, 496, 513, 514, 532, 707.
 Propanoate d'éthyle, I, 354, 411.
 — de potassium, I, 353, 355.
 — de propyle, I, 360, 430.
 Propanoïde, I, 361.
 Propanoïque, I, 219, 295, 347, 356, 366.
 Propanol 1, I, 268, 271, 276, 280, 283, 302, 360.
 Propanol 2, I, 211, 212, 268, 270, 273, 274, 275, 276, 283, 287, 303, 339, 343, 349.
 Propanolamide, I, 849.
 Propanol barytique, I, 285.
 Propanoldioïque, I, 518, 746.
 Propanol nitré, I, 321.
 Propanolnitrile 2, I, 321, 635, 638, 831.
 Propanolnitrile 3, I, 832.
 Propanoloïque, I, 634, 635, 641, 642, 643, 644, 646, 315, 366, 619.
 Propanoloïque 3, I, 649.
 Propanoloïque méthyloïque, I, 637.
 Propanomal, I, 597, 598.
 Propanonamide, I, 850.
 Propanone, I, 231, 241, 243, 252, 258, 259, 262, 263, 273, 277, 287, 289, 297, 302, 303, 337, 339, 342, 343, 345, 348, 349, 357, 365, 418, 419.
 Propanone chlorée, I, 344.
 Propanonedioïque, I, 518, 746, 772.
 Propanonenitrile, I, 834.
 Propanone trichlorée, I, 260.
 — triodée, I, 262.
 Propanonoïque, I, 619, 638, 679, 681, 682.
 Propanonoxime, I, 347, 419, 597, 805, 833; II, 799.
 Propanoxime 1, I, 398, 418, 422.
 Propanoxime 2, I, 316, 418, 419, 423.
 Propanoxime sodée, I, 419.
 Propargylamine, I, 797.
 Propargylate de cuivre, I, 267.
 Propénal, I, 495, 521, 532.
 Propène, I, 211, 212, 215, 218, 221, 223, 247, 274, 503.
 Propène bromé 1, I, 263, 264.
 Propène bromé 2, I, 264.
 Propène chloré 1, I, 319.
 Propène dibromé, I, 242.
 Propène iodé, I, 214, 223, 494, 495, 519, 520.
 Propène-thio-propène, I, 461.
 Propénoate d'éthyle-méthylate d'éthyle, I, 732.
 Propénoïque, I, 615, 619, 620.
 Propénol 2, I, 231, 232, 264, 265.

- Propénoï 3, I, 494, 495, 513, 523.
 Propénoylphène, II, 434.
 Propénylapiônol, II, 296.
 Propénylolphène, II, 425.
 Propénylphénols, II, 328.
 Propényltriméthoxyphène, II, 295.
 Propénamine, I, 795.
 Propine, I, 229, 231, 234, 236, 238, 241, 339.
 Propine argentine, I, 238.
 Propine sodé, I, 236, 237, 243, 355.
 Propinoate de cuivre, I, 267.
 Propinoïque, I, 229, 632.
 Propinol, I, 498.
 Propionamide, I, 447.
 Propionitrile, I,
 Propionylformamide, I, 850.
 Propionyl α propionitrile, I, 835.
 Propiophénone, II, 233.
 Propylamine, I, 276, 376, 391, 395, 400.
 Propylamine 2, I, 275.
 Propyle, I, 105.
 Propylènediamine, I, 827.
 Propylèneglycol, I, 511.
 Propylèneglycol normal, I, 511.
 Propylènepseudo-urée, II, 843.
 Propylglycol normal, I, 452.
 Propylheptanedione, I, 614.
 Propylmercaptan, I, 452.
 Propylméthylamine, I, 391.
 Propylméthylcarbinol, I, 308.
 Propylméthylcyclohexénone, I, 614.
 Propyloneméthylpyrrolidine, II, 876.
 Propylonephène, II, 233.
 Propyloxyméthanamide, I, 861.
 Propylpipéridine, II, 718.
 Propyluréthane, I, 861.
 Propylurée, I, 877.
 Protocotoïne, II, 952.
 Protococcus vulgaris, I, 524.
 Protoiodure de carbone, I, 265.
 Protophylline, II, 939.
 Protopine, II, 889.
 Prunose 3, I, 572.
 Pseudoaconine, II, 894.
 Pseudoaconitine, II, 894.
 Pseudo-alcools (voy. *Alcools tertiaires*).
 Pseudo-azimides, II, 823, 824.
 Pseudoconhydrine, II, 718, 720.
 Pseudocumène, II, 50, 570.
 Pseudoglycols, I, 500.
 Pseudohyoscyamine, II, 913.
 Pseudo-indoxyle, II, 679.
 Pseudo-ionone, II, 610.
 Pseudo-inuline, I, 590.
 Pseudojervine, II, 877.
 Pseudomorphine, II, 881, 884.
 Pseudopelletièreine, II, 890.
 Pseudotropine, II, 911.
 Ptérocarpine, II, 965.
 Pthalamides, II, 480.
 Pulégone, II, 511.
 Pureté des gaz, I, 20.
 Purpurine, II, 323.
 Purpuroxanthine, II, 321.
 Putrescine, I, 828.
 Pyraconine, II, 894.
 Pyraconitine, II, 894.
 Pyrane, II, 617, 631.
 Pyrazines, II, 797.
 Pyrène, II, 86.
 Pyridazines, II, 785.
 Pyridazinone, II, 787.
 Pyridine, I, 297, 916; II, 703.
 Pyridine (constitution), II, 692.
 Pyridine-2-méthylloïque, II, 708.
 Pyridine-3-méthylloïque, II, 708.
 Pyridine 4 méthylloïque, II, 709.
 Pyridinesulfonate de potassium, II, 705.
 Pyridinol, II, 706.
 Pyridone, II, 631, 701, 705, 706.
 Pyridylméthyltétrahydropyrrol, II, 914.
 Pyridyl-3-méthylpyrrolidine, II, 914.
 Pyridylpyrrol, II, 666.
 Pyrimidines, II, 791.
 Pyrocatechine, II, 279, 610.
 Pyrogallol, II, 293.
 Pyroneméthylloïque, II, 633.
 Pyrone, II, 632, 701.
 Pyronediméthylloïque, II, 633.
 Pyronines, II, 641, 644.
 Pyronol, II, 633.
 Pyronoldiméthylloïque, II, 635.
 Pyrotartramide, I, 865.
 Pyrotartrimide, I, 918.
 Pyrrazol, II, 757.
 Pyrrazols, II, 754.
 Pyrrazoline, II, 760.
 Pyrrazolines, II, 759.
 Pyrrazoline-dicarbonat d'éthyle, II, 750.
 Pyrrazolinediméthylloate d'éthyle, II, 519.
 Pyrrazolones, II, 761.
 Pyrrocolle, II, 667.
 Pyrrodiazol, II, 820.
 Pyrrols, II, 700.
 Pyrrol, I, 916; II, 639, 664.
 Pyrrolidine, I, 828; II, 668.
 Pyrroline, II, 668.
 Pyrrolméthylloïque, II, 667.
 Pyrrotiazol 1. 2. 3. 5, II, 834.
 Pyrrazolidone, II, 770, 769.
 Pyrrazolidines, II, 768.
 Pyrrazolone, II, 764.

Q

- Quadrivalence du carbone, I, 107.
 Quasside, II, 953.

Quassine, II, 953.
 Quassol, II, 953.
 Québrachite, II, 508.
 Quercétine, II, 294, 637, 638, 947.
 Quercine, I, 582; II, 504.
 Quercite, II, 504.
 Quercitrin, II, 638, 947.
 Quinaldine, II, 729.
 Quinazoline, II, 794, 800, 802.
 Quinazolones, II, 796.
 Quinène, II, 896.
 Quinéthylène, II, 904.
 Quinhydrone, II, 307.
 Quinidine, II, 903.
 Quinine, II, 902.
 Quinite, II, 500.
 Quinizarine, II, 321.
 Quinogène, I, 603.
 Quino-isopropylène, II, 904.
 Quinoléine, I, 523; II, 149, 727.
 Quinoléine (Constitution de la), II, 721,
 Quinoléinephénol, II, 899.
 Quinone, II, 309.
 Quinonediméthylamine, II, 422.
 Quinones, I, 603; II, 302.
 Quinons, II, 302.
 Quinophtalène, II, 729.
 Quinopropylène, II, 904.
 Quinotoxine, II, 902.
 Quinovine, II, 947.
 Quinovite, II, 947.
 Quinovose, II, 947.
 Quinoxaline, I, 602; II, 800, 802.
 Quinoxalines, II, 278, 800.
 Quinquina, II, 294.

R

Radicaux, I, 402.
 — organométalliques, I, 496.
 Raffinose, I, 579, 588.
 Réactif de Boucharlat, II, 869.
 Réactifs des diazoïques, II, 132.
 Réactif de Dragendorff, II, 869.
 — de Kemp, II, 869.
 — de Mayer, II, 869.
 — de Scheibler, II, 869.
 — de Schwarzenbach, II, 869.
 — de Schulze, II, 869.
 — de Sonnenschein, II, 869.
 Réaction d'Anderson, II, 704.
 — de Claisen, II, 445.
 — de Dœbner et von Miller, II,
 725.
 — de l'indol, II, 675.
 — de l'indoxyle, II, 678.
 — de Liebermann, II, 428.
 — des pyrazolines de Knorr, II,
 757.

Réaction de Reimer et Tiemann, II, 126,
 — de Skraup, II, 724.
 Recherche de l'azote, I, 29.
 — du chlore, du brome, de
 l'iode, I, 31.
 — du carbone, I, 28.
 — de l'hydrogène, I, 29.
 — de l'oxygène, I, 29.
 — du phosphore, I, 34.
 — qualitative des différents
 éléments, I, 28.
 — du soufre, I, 33.
 Résorufine, II, 855.
 Résorcine, II, 285, 854, 855.
 Rétène, II, 85.
 Rétènequinone, II, 326.
 Résidus, I, 402.
 Restes, I, 402.
 Rhamnégine, II, 638.
 Rhamnégine α , II, 947.
 Rhamnétine, II, 637, 638, 948.
 Rhamnine, II, 948.
 Rhamnite, I, 526.
 Rhamnohexite, I, 530.
 Rhamnoxanthine, II, 947.
 Rhamnus frangula, II, 225.
 Rhamnose, I, 526, II, 623.
 Rhodانات, I, 927.
 Rhodanate d'allyle, I, 930.
 — d'éthyle, I, 930.
 — d'isopropyle, I, 930.
 — de méthyle, I, 930.
 Rhodéorétine, II, 925.
 Rhodinal, II, 599.
 Rhodinol, II, 599.
 Rhubarbes, II, 324.
 Rhus coriaria, I, 747.
 Ribose, I, 526, 572, 574.
 Ricine, II, 920.
 Ricinélaïdinamide, I, 852.
 Ricinine, II, 949.
 Ricinolamide, I, 852.
 Robinine, II, 948.
 Rocella, II, 286.
 Rocella tinctoria, I, 728.
 Rocella tinctoria et fusiformis, I, 324.
 Rosamines, II, 342.
 Rose bengale, II, 391.
 Rosindone, II, 812.
 Rosinduline, II, 811.
 Rottléline, II, 964.
 Rouge de chêne, II, 938.
 — de filix, II, 938.
 — de Magdala, II, 811.
 — de pyrrol, II, 665.
 — de quinoléine, II, 736.
 — de quinquina, II, 938.
 — de ratanhia, II, 939.
 — de toluylène, II, 813.
 Rubidines, II, 696.

Rubijervine, II, 877.
 Rubine S, II, 406.
 Rufol, II, 288.
 Rumex acetosa, I, 703.
 Russula, II, 366.
 Rutine, II, 948.
 Ruta graveolens, I, 343.

S

Sabadine, II, 877, 878.
 Sabadinine, II, 877, 878.
 Saccharine, II, 484.
 — I, 668.
 Saccharoses, I, 582.
 Safranines, II, 424, 814.
 Safranols, II, 815.
 Safranones, II, 815.
 Safrol, II, 291.
 Safrosine, II, 391.
 Sagou, I, 592.
 Sagus rumphii, I, 591.
 Salicine, II, 333, 934.
 Salicylate de méthyle, II, 363, 929.
 — de naphthyle β , II, 215.
 — de phényle, II, 214.
 Saligénine, II, 333.
 Salipyrine, II, 767.
 Salirétine, II, 334, 934.
 Salol, II, 214.
 Sang dragon, II, 294.
 Sanguinarine, II, 889. #
 Santal, II, 965.
 Santalidine, II, 965.
 Santaline, II, 965.
 Santonine, II, 953.
 Sapogénine, II, 935.
 Saponification des graisses, I, 515.
 Saponine, II, 935.
 Sarcine, I, 906.
 Sarcosine, I, 817.
 Scammonine, II, 931.
 Scatol, II, 676.
 Schœnocaulon officinale, II, 372.
 Scillaïne, II, 935.
 Scopolamine, II, 913.
 Scyllite, I, 582.
 Sébamide, II, 865.
 Sels d'ammonium, I, 392.
 Semicarbazide, II, 826.
 Séné, II, 324.
 Série acyclique, I, 181
 — cyclique, I, 181.
 Sérine, I, 663.
 Sénéguine, II, 935.
 Sénévols, I, 927, 931.
 Sennite, II, 508.
 Serpents de pharaon, I, 929.
 Sesquiterpènes, II, 562.

Shikimol, II, 291.
 Silicate d'éthyle, I, 447.
 — (Ortho) de méthyle, I, 447.
 — de méthyle, I, 447.
 — tétraméthylque, I, 447.
 — tétréthylque, I, 447.
 Silicichloroforme, I, 483.
 Siliciumméthyle, I, 483.
 — éthyle, I, 484.
 Sinalbine, II, 944.
 Sinapine, II, 920, 944.
 Sinapis alba, I, 630.
 Sinapis nigra, I, 630.
 Sinkaline, I, 800.
 Sobréról, II, 597.
 Sobrérone, II, 597.
 Solanicine, II, 944.
 Socotrinaloïne, II, 951.
 Sodium méthyle, I, 486.
 Solanéine, II, 945.
 Solanidine, II, 944.
 Solanine, II, 944.
 Solutol, II, 130.
 Solvéol, II, 130.
 Sophorine, II, 918.
 Solubilité, I, 18.
 Somnal, I.
 Sorbine, I, 581.
 Sorbinose, I, 581.
 Sorbite, I, 527, 528.
 Sorbose, I, 581.
 Sorbus aucuparia, I, 529, 581.
 Sorbier des oiseaux, I, 747, 748.
 Spaniolithmine, II, 964.
 Spartéine, II, 920.
 Spermine, I, 826.
 Spicol, II, 502.
 Spirœa ulmaria, II, 347.
 Squamaria elegans, II, 324.
 Stannéthyle, I, 491, 492.
 Stanttétraméthyle, I, 492.
 Staphysagrine, II, 891.
 Stéaranenitrile, I, 400, 407.
 Stéaroptène de l'essence d'anis, II, 328.
 Stéarate d'éthyle, I, 434.
 Stéarate de potassium, I, 354.
 Stéarine, I, 354, 515.
 Stéréochimie du carbone, I, 143, 331, 546,
 549, 552, 554, 555, 571, 627, 652, 720,
 728, 730, II, 101, 447, 448, 520, 911,
 912.
 Stéréochimie de l'azote, II, 252, 911.
 Stibines, I, 474.
 Stilbène, II, 61, 84, 191.
 Strophantine, II, 936.
 Strychnine, II, 916.
 Stycérine, II, 429.
 Styracine, II, 426, 450, 451.
 Styrol, II, 52.
 Styrolène, II, 450.

- Styronne, II, 425.
 Subérone, II, 512.
 Succédané d'indigo, II, 400.
 Succin, I, 715.
 Succinamide, I, 864.
 Succinate d'éthyle, I, 864.
 Succinimide, I, 917.
 Succinimide méthylé, I, 917.
 Sucres, I, 533.
 Sucre d'amidon, I, 576.
 — de betteraves, I, 584.
 — de canne, I, 576.
 — de carmin, I, 575.
 — de fruit, I, 580.
 — de gélatine, I, 815.
 — de gland, II, 504.
 — de lait, I, 585.
 — proprement dit, I, 584.
 — de raisin, I, 576.
 Subérane, II, 495.
 Sulfate acide de butyle, I, 283.
 — acide de butényle, I, 233.
 — acide d'éthyle, I, 221, 209, 443.
 — acide de méthobutyle, I, 296, 306.
 — acide de méthopropyle, I, 277.
 — acide de méthyle, I, 443.
 — acide de propyle 1, I, 221, 442.
 — acide de propyle 2, I, 274.
 — d'éthyle et de potassium, I, 397, 431.
 — d'éthyle et de sodium, I, 443.
 — de méthyle, I, 444.
 — neutre d'éthyle, I, 443, 444.
 — de quinine, II, 903.
 Sulfimides, II, 484.
 Sulfimide benzoïque, I, 534; II, 484.
 Sulfines, I, 449, 461.
 Sulfite d'éthyle, I, 441, 442.
 — d'éthyle et de potassium, I, 441, 442.
 — de méthyle, I, 442.
 Sulfinoxes, I, 463.
 Sulfocyanate d'allyle, I, 930.
 — d'ammonium, I, 928.
 — de méthyle, I, 930.
 — de potassium, I, 928.
 Sulfocyanure de potassium, 399, 413, 928.
 Sulfonal, I, 466.
 Sulfones, I, 464.
 Sulfone, I, 448.
 Sulfo-urée, I, 911.
 Sulfovinat de soude, I, 443.
 Sulfures d'alcoyles, I, 458.
 Sulfure d'allyle, I, 459, 461.
 — de benzophénone, II, 656.
 — de benzyle, II, 61.
 — de carbone, I, 205.
 — d'éthyle, I, 458, 460.
 — de diphénylène, II, 654.
 Sulfure de méthyle, I, 460.
 — de méthylène-diphénylène, II, 656.
 — de vinyle, I, 460.
 Sylvane, I, 620.
 Sylvestrène, II, 539.
 Synanthrine, I, 590.
 Synanthrose, I, 590.
 Synthèse du lévulose racémique, I, 542.
 — organique, I, 26.
 — des sucres, I, 542.
 Suringine, II, 924.

T

- Tableau des isomères du glucose et des acides bibasiques correspondants, I, 557.
 Talose, I, 562, 579.
 Tampicine, II, 939.
 Tanacétène, II, 547.
 Tanghinine, II, 936.
 Tanins, II, 377, 936.
 Tanin du chêne, II, 379.
 — de l'écorce de chêne, II, 938.
 — du ratanhia, II, 939.
 Tannin, II, 377.
 Tapioca, I, 592.
 Tartrate double d'antimoine et de potassium, I, 762.
 Tartronylurée, I, 893.
 Taurine, I, 794.
 Tautomérie, I, 476.
 Tension superficielle des liquides, I, 82.
 Térébenthène, II, 551.
 Térène, II, 548.
 Téréphthalamide, II, 482.
 Téréphthalophénone, II, 442.
 Terpanamine 3, II, 528.
 Terpanamine 2, II, 529.
 Terpane, II, 495, 538.
 Terpanediol 1, 8, II, 501.
 Terpanol 1, II, 500.
 Terpanol 2, II, 499.
 Terpanol 3, II, 499.
 Terpanol 4, II, 500.
 Terpanone 2, II, 512.
 Terpanone 3, II, 511.
 Terpènes, II, 532.
 Terpènes sexvalents, II, 533.
 Terpine, II, 504, 544.
 Terpinène, II, 546.
 Terpinéol, II, 503.
 Terpinéols, II, 594.
 Terpinols, II, 594.
 Terpinol fondant à 69°-70°, II, 596.
 Terpinolène, II, 545, 596.
 Tétradécine, I, 230.

- Tétracétohexahydrométadiazine, II, 794.
 Tétrachlorhydroquinone, II, 310.
 Tétrachlorobenzènes, II, 95.
 Tétrachlorométhane, I, 205.
 Tétrachloro-orthoquinone, II, 310.
 Tétradécanaftène, II, 495.
 Tétradécane diol, I, 272.
 Tétradécanoxime, I, 423.
 Tétraaéthylurée, I, 879.
 Tétrahydroline, II, 722.
 Tétrabromopropane, I, 243.
 Tétrahydrocarvéol, II, 499, 512, 547.
 Tétrahydrocarvone, II, 512, 547.
 Tétrahydrodiphénylquinoxaline, II, 803.
 Tétrahydrocétio-orthodiazine, II, 787.
 Tétrahydro-isoquinoléine, II, 737.
 Tétrahydrométanaphtoquinones, II, 440.
 Tétrahydroparoxazine, II, 852.
 Tétrahydropyridine, I, 805.
 Tétrahydropyrrol, II, 668.
 Tétrahydroquinoléine, II, 731, 733.
 Tétrahydroquinone, II, 514.
 Tétrahydroquinonetétracarbonate d'éthyle, II, 531.
 Tétrahydroquinoxaline, II, 803.
 Tétra-iodoéthane, I, 266.
 Tétra-iodoéthylène, I, 265.
 Tétra-iodure de carbone, I.
 Tétra-isoamylurée, I, 880.
 Tétraméthylalloxantine, I, 898.
 Tétraméthylidiaminopyrane, II, 541.
 Tétraméthylènediamine, I, 828.
 Tétraméthylidiaminoacridine, II, 743.
 Tétraméthylèneméthylcarbinol, II, 497.
 Tétraméthylénimine, II, 668.
 Tétraméthylpiperidone, I, 809.
 Tétraméthylurée, I, 879.
 Tétraoxybenzène 1. 2. 4. 5, II, 295.
 Tétraoxybenzène 1. 3. 4. 5, II, 295.
 Tétraoxybenzène 1. 2. 3. 4, II, 296.
 Tétraoxyquinone, II, 213.
 Tétraphénol, II, 619.
 Tétraphénylfurfurane, II, 621.
 Tétraphénylthiophène, II, 650.
 Tétrastannéthyle, I, 492.
 Tétrastannméthyle, I, 492.
 Tétratérebenthène, II, 565.
 Tétrazines 1.2.3.4, II, 836.
 Tétrazines 1.2.4.5, II, 837.
 Tétrazolium, II, 835.
 Tétrazols 1.2.3.5, II, 833.
 Tétrazol 1.2.3.5, II, 834.
 Tétrazones, II, 205.
 Tétrazylyldiazine, II, 835.
 Tétrol, II, 619.
 Tétrose, I, 568.
 Tétroses, I, 571.
 Thalline, II, 734.
 Thé, I, 908.
 Thébaine, II, 884.
 Théine, I, 908.
 Theobroma cacao, I, 906.
 Théobromine, I, 906.
 Théorie de Williamson, I, 425.
 Théophylline, I, 904, 907.
 Thiamides, I, 401.
 Thiazine, II, 863.
 Thiazines, II, 863.
 Thiazol, II, 863.
 Thiazones, II, 863.
 Thiénone, II, 651.
 Thioacétaldéhyde, I, 453.
 Thioacétamide, I, 401.
 Thiobenzamide, II, 251.
 Thiocarbimide, I, 927.
 Thiodiphénylamine, II, 865.
 Thiohydantoïne, I, 913.
 Thio-indamines, II, 863.
 Thio-indazones, II, 863.
 Thioléthanoïque, I, 469.
 Thiolimines, I, 457.
 Thioloïques, I, 454, 455.
 Thiols, I, 452, 453.
 Thionamides, I, 457.
 Thionaphtène, II, 653.
 Thiones, I, 452, 453.
 Thionessal, II, 647, 650.
 Thionéthioloïques, I, 455.
 Thionine, II, 865.
 Thionioïques, I, 455.
 Thionol, II, 866.
 Thiophène, II, 47, 648.
 Thiophèneméthylal, II, 650, 653.
 Thiophèneméthylloïque, II, 651.
 Thiophénéthylone, II, 651.
 Thiophène, II, 655.
 Thiosinnamine, I, 912.
 Thiosulfocarbamate d'ammonium, I, 388.
 Thiotolènes, II, 649.
 Thio-urée, I, 911.
 Thio-urées, I, 909.
 Thioxanthène, II, 656.
 Thioxanthone, II, 656.
 Thioxènes, II, 649.
 Thuyamenthol, II, 500.
 Thuyamenthone, II, 512.
 Thuyène, II, 547.
 Thymol, II, 131.
 Tolane, II, 62.
 Toluène, II, 47.
 Toluène chloré α , II, 98.
 Toluène dichloré α , II, 99.
 Toluène-oxy-toluène, II, 207.
 Toluidines, II, 456.
 Toluol, II, 47.
 Tolunitriles, II, 250.
 Toluphénazine, II, 806.

- Toluquinoléines, II, 728.
 Toluquinone, II, 314.
 Tolusafarine, II, 815.
 Toluyène, II, 64, 494.
 Tonométrie, I, 75.
 Tournesol, II, 964.
 Traitements chimiques, I, 3.
 Tréhalose, I, 587.
 Triacétamide, II, 447.
 Triacétonalcamine, I, 819.
 Triacétonamine, I, 809.
 Triacétonine, I, 810.
 Triacétylbenzène, II, 443.
 Triacétylméthane, I, 607.
 Triazines, 1.2.3, II, 825.
 Triazines 1.3.5, II, 828.
 Triazols 1.2.5, II, 818.
 Triazol 1.2.5, II, 820.
 Triazols 1.2.4, II, 820.
 Triazol 1.2.4, II, 822.
 Triazols 1.2.3, II, 822.
 Triazol 1.2.3, II, 824.
 Triazolones, II, 821, 822.
 Tribenzoylméthane, II, 443.
 Tribenzylamine, II, 246.
 Tribromoéthane, I, 264.
 Tribromophénol, II, 429.
 Tricarbonimide, I, 924.
 Tricétotriazine 1.3.5, II, 829.
 Trichloroacétamide, I, 534.
 Trichlorobenzènes, II, 95.
 Trichlorobutanol, I, 319.
 Trichlorobutane, I, 569.
 Trichlorobutanediol, I, 317.
 Trichlorobutanoxime, I, 423.
 Trichloro-éthanal, I, 334.
 Trichloro-éthane, I, 356.
 Trichloro-éthanediol (voy. *chloral hydraté*).
 Trichloro-éthanediol, I, 333.
 Trichloro-éthanenitrile, II, 829.
 Trichloro-éthanoate de potassium, I, 260.
 Trichloroéthanoïque, I, 317, 338.
 Trichloroéthanoxime, I, 422.
 Trichlorométhane, I, 207.
 Trichlorométhylphène, II, 99.
 Trichloronitrométhane, I, 702.
 Trichloropropanolnitrile, I, 648, 832.
 Trichloropropanoloïque, I, 649.
 Trichloropropane 1.2.3, I, 514.
 Trichlorure de diméthylarsine, I, 478.
 Triéthanamide, I, 402, 415, 417.
 Triéthanoylebenzène, I, 598.
 Triéthoxylamine, I, 509.
 Triéthylamine, I, 215, 393, 396.
 Triéthylbore, I, 483.
 Triéthylguanidine a.b.c, I, 939.
 Triéthylolamine, I, 509, 801.
 Triéthylarsine, I, 475, 477, 480.
 Triéthylonéphène, II, 443.
 Triéthylphosphine, I, 475, 477.
 Triéthylsilicéol, I, 485.
 Triéthylstibine, I, 475.
 Triéthylurée, I, 389, 879.
 Triglycocolle, I, 817.
 Trigonelline, II, 740.
 Triiodopropanone, I, 262.
 Trioléine, I, 630.
 Triisoamylurée, I, 879.
 Triisobutylène, I, 223.
 Trimères, I, 327.
 Triméthanal, I, 327, 328, 329.
 Triméthylamine, I, 297.
 Triméthylammonioéthanal, I, 804.
 Triméthylamine, I, 249, 382, 392, 396.
 Triméthylammoniaque, I, 396.
 Triméthylarsine, I, 476, 478.
 Triméthylbenzène 1.3.5, II, 50.
 Triméthylbenzène 1.2.3, II, 51.
 Triméthylbenzène 1.3.4, I, 234, 349, II, 50.
 Triméthylbore, I, 480.
 Triméthylodiacétyldihydropyridine, II, 698.
 Triméthylène, II, 492.
 Triméthylènediamine, I, 827.
 Triméthylénimine, II, 658.
 Triméthylglyoxaline, I, 603.
 Triméthylglycocolle, I, 818.
 Triméthylhexaméthylène, II, 494.
 Triméthylphène 1.3.4, II, 50.
 Triméthylphène 1.2.3, II, 51.
 Triméthylphène, 1.3.5, II, 50.
 Triméthylphénométoxazine, II, 851.
 Triméthylphosphine, I, 476, 480.
 Triméthylpyrrazoline, II, 759.
 Triméthylstibine, I, 476, 481.
 Triméthylurée, I, 879.
 Triméthylxanthine, I, 908.
 Trinitrate de propényle, I, 519.
 Trinitroglycérine, I, 519.
 Trinitrophénol, II, 430.
 Trinitropseudobutylmétaxylène, II, 412.
 Trinitropseudobutyltoluène, II, 414.
 Triols, I, 499, 512.
 Trional, I, 468.
 Trioximidométhylène, I, 422.
 Trioxyanthraquinone 1.2.4, II, 323.
 Trioxybenzène 1.2.3, II, 293.
 Trioxyhexahydrocymène, II, 503.
 Trioxyhexahydrocymène, II, 595.
 Trioxyhexaméthylène, II, 2.
 Trioxyméthylanthraquinone, II,
 Trioxyméthylène, I, 329.
 Trioxyméthylène α , I, 329.
 Trioxyquinone, II, 313.
 Trioxyspartéine, II, 920.
 Trioxyxanthone, II, 843.
 Triphénylamine, II, 152, 160.
 Trihénylbenzène-1.3.5, II, 55.

Triphénylcarbinol, II, 221.
 Triphénylcyanidine, II, 831.
 Triphényldihydroglyoxaline, II, 780.
 Triphénylgluxaline, II, 779.
 Triphénylméthane, II, 60.
 Triphénylméthanol, II, 221.
 Triphényltriazine-1.3.5, II, 831.
 Tripropanethione, I, 454.
 Tripyrrol, II, 665.
 Triquinoylé, II, 296, 316.
 Triuret, I, 924.
 Trithioacétaldehyde, I, 453.
 Trithioacétone, I,
 Tropéines, II, 911.
 Tropeolum majus, II, 250.
 Tropilidène, II, 909.
 Tropine, II, 911.
 Tropinone, II, 911.
 Tunicine, I, 594.
 Turpéthine, II, 939.
 Turanose, I, 587, 588.
 Tyrosine, II, 366.
 Tyrosinase, II, 367.

U

Ulexine, II, 918.
 Undécaneptène, II, 495.
 Undécaneone, I, 343.
 Uracyle, I, 890.
 Uramidométhane, I, 886.
 Uramidoéthane, I, 886.
 Uramidoéthanoïque, I, 887.
 Uramidométhanamide, I, 881.
 Uramile, I, 893, 903.
 Uraminoéthane, I,
 Uraminidobutène-1.3, I, 890.
 Uraminidopropène, I, 890.
 Uraminoéthane, I, 888.
 Uraminoéthanoïque, I, 881.
 Urazols, II, 821, 822.
 Urées, I, 866.
 Urée, I, 867.
 Urées séléniées, I, 914.
 — sulfurées, I, 909.
 Uréines, I, 874.
 Uréino-éthanoïque, I, 881.
 Uréinométhanoïque, I, 880.
 Uréthane, I,
 Uréthanes, I, 858.
 Uréthylane, I,
 Urimidoéthane, I, 890.
 Urimidopropane 1.3, I, 892.
 Urimidopropanone 1.3, I, 894.
 Urimidopropanol 1.3, I, 893.
 Urimino-éthane, I, 883.
 Uriminométhane, I, 883.

V

Valence, I, 99.
 Valéramide, I,
 Valérolactone, I,
 Valérylamine, I, 797.
 Valérylène, II, 548.
 Validine, II, 722.
 Vanilla planifolia, II, 351.
 Vanilline, II, 351.
 Vaseline, I, 208.
 Véatridine, II, 878.
 Véatrine α , II, 877.
 Véatrine β , II, 877, 878.
 Véatrine γ , II, 877, 878.
 Véatrol, II, 282, 283, 372.
 Vérine, II, 878.
 Vert alcalin, II, 400.
 — d'alizarine, II, 740.
 — de Bindschedler, II, 424.
 — de diméthylphénylène, II, 424.
 — étincelle, II, 410.
 — à l'iode, II, 410.
 — lumière, II, 410.
 Verts malachites, II, 398.
 Vert de Paris, II, 410.
 — de Schweinfürth, I, 365.
 Vésuvine, II, 190.
 Vincétoxine, II, 940.
 Vinylamine, I, 794.
 Vinylbenzoyle, II, 434.
 Violet cristallisé, II, 398.
 — hexaméthylé, II, 403, 407.
 — de gentiane, II, 407.
 — de Lauth, II, 865.
 — de [méthyle (voy. Violet hexa-
 méthylé)].
 Violet de naphthyle, II, 811.
 — de Paris, II, 396.
 Viridines, II, 696.
 Viridine, II, 400.
 Vicia sativa, I, 818.
 Vitesse d'éthérisation, I, 291, 433.
 — et limite d'éthérisation, I, 290.
 Vinylphénol, II, 328.
 Volémité, I, 531.

W

Whewellite, I, 703.

X

Xanthène, II, 641.
 Xanthine, I, 904, 905, 943.
 Xanthochéridonates, II, 634.
 Xanthogénate de potassium, II, 653.
 Xanthone, II, 640, 642.

Xanthorhamnine, II, 947.
Xanthoxalanile, II, 669.
Xanthydrol, II, 642.
Xylènes, II, 48.
Xylite, I, 526.
Xylol, II, 48.
Xyloquinone, II, 303, 311.
Xylose, I, 560, 572, 574.
Xylylènediamines, II, 474.

Y

Yara-yara, II, 221.

Z

Zinc-éthyle, I 196, 308, 484.
— isoamyle, I, 488.
— isobutyle, I, 488.
— isopropyle, I, 488.
— méthyle, I, 488.
— propyle, 488.

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE

ERRATA

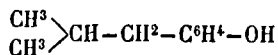
TOME PREMIER

- Page 24, quatrième ligne à partir d'en bas, *au lieu de* : 1 000 centimètres cubes, *lire* : 100 volumes.
- Page 36, ligne 12, *au lieu de* : longue truelle, *lire* : longueur telle.
- Page 55 et suivantes, *au lieu de* : Avogadro, *lire* : Avogadro.
- Page 65, troisième avant-dernière ligne, *lire* : le rapport du poids d'un volume.
- Page 131, troisième schéma, *lire* : nitrile, *au lieu de* : nitule.
- Page 191, au bas de la page, *lire* : éthyl-3-hexanoïque 6, *au lieu de* : éthyl-3-pentanoïque.
- Page 233, le 1^{er} schéma doit être écrit : $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-C}\equiv\text{CH}$.
- Page 304, en titre, *au lieu de* : méthyl-2-propanol 3, *lire* : méthyl-2-propanol 1.
- Page 305, rétablir ainsi la formule du méthyl-2-butanol 1 :
- $$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH-CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$$
- Page 306, mettre, dans les synonymes du méthyl-2-butanol 4, une virgule après *inactif*.
- Page 310, en titre, *au lieu de* : méthyl-2-butanol 3, *lire* : méthyl-2-butanol 2.
- Page 356, rétablir ainsi la première formule :
- $$\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{AzO}^2.$$
- Page 358, dernière formule, *au lieu de* : trichloro-éthanoïque, *lire* : trichloro-éthanoïque.
- Page 382, première formule, *lire* : iodure de diméthylammonium.
- Page 460, à disulfure de méthyle, *lire* : méthane-dithiométhane.
- Page 478, troisième formule, *au lieu de* : chlorure de diéthylarsine, *lire* : chlorure de triméthylarsine.
- Page 495, première formule, *lire* : buténoïl 2, *au lieu de* : butanol 2.
- Page 525, au bas, *au lieu de* : $\text{CH}^2=\text{CH-CHO}^2$ II, *lire* : $\text{CH}^2=\text{CH-CH}^2\text{OH}$.
- Page 526, en titre, *au lieu de* : heptols, *lire* : hexols.
- Page 595, dans la formule, *lire* : éthanoïque, *au lieu de* : éthanoïne.
- Page 723, dernière ligne de texte, *lire* : triméthylène.
- Page 814, première formule, *lire* : aminobutanoïque, *au lieu de* : aminopentanoïque.
- Page 828, deuxième ligne, *lire* : diamino-1.4-butane, *au lieu de* : diamino-1-3-butane.

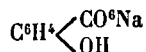
TOME II

Page 15, en titre, au lieu de : de benzène, lire : du benzène.

Page 118, première équation, lire :



Page 126, quatrième équation, lire :



Page 179, deuxième équation, lire : benzène-diazopentanol, au lieu de : benzène-azopentanol.

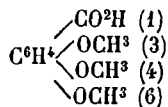
Page 219, deuxième équation, ajouter au second terme : + 2H²O.

Page 234, équation, deuxième terme, au lieu de : H²O, lire : 2H²O.

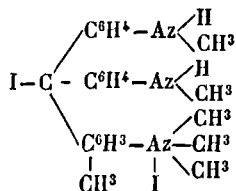
Page 322, deuxième équation, second terme, lire : C¹⁴H⁸O⁴, au lieu de : C¹⁰H⁸O⁴.

Page 375, à partir de l'éther méthylique jusqu'à acide gallique, reporter au paragraphe acide oxhydroquinonecarbonique.

L'acide asaronique répond à la formule :



Page 395, troisième formule, lire :



Page 501, septième ligne à partir d'en bas, lire : acyclique, au lieu de : cyclique.

Page 503, lire : trioxyhexaméthylène, cyclohexanetriol 1. 2. 3.

Page 507, à Dambonite, lire : diméthoxycyclohexanetetrol.

Page 576, mettre la formule du bas de la page à l'alinéa qui précède.

Page 659, lire : groupe du pyrrol, au lieu de : groupe de pyrrol.

Page 837, lire : la diphényltétrazine 1.2.4.5, au lieu de : 1.2.3.4.

Page 849, deuxième équation, deuxième terme, lire : phénoxazone, au lieu de : phénoxazine.

Page 952, à Cotoïne, lire : Ciamician, au lieu de : Ciamician.