SCD LILLE 1
D 030 370696 1

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE ORGANIQUE

I

74530

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR MM.

M. BERTHELOT

Membre de l'Institut,
Membre de l'Académie de Médecine,
Professeur au Collège de France.

E. JUNGFLEISCH

Membre de l'Académie de Médecine,
Professeur à l'École de Pharmacie
et au Conservatoire national des Arts et Métiers.

QUATRIÈME ÉDITION

AVEC DE NOMBREUSES FIGURES

Revue et considérablement augmentée

TOME PREMIER

BIBLIOTHÈQUE
U.L.I.L.
UNIVERSITAIRE

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

49, Quai des Grands-Augustins, 49

—

1898

Droits de reproduction et de traduction réservés.

BIBLIOTECA
CENTRAL

PRÉFACE

La science fait aujourd'hui des progrès de plus en plus rapides, en raison du nombre toujours croissant des travailleurs et de la certitude des méthodes acquises par les découvertes qui se succèdent depuis un demi-siècle. Aussi avons-nous dû faire un effort considérable pour maintenir le présent ouvrage au courant des travaux publiés depuis la précédente édition.

Dans la quatrième édition, que nous présentons aujourd'hui, nous avons conservé la marche antérieurement adoptée, celle-ci étant appuyée depuis quarante ans par l'assentiment du public et les succès des élèves qu'elle a formés.

Le plan fondamental de cet ouvrage, défini dans la préface de la 1re édition, est fondé sur la méthode de synthèse des composés organiques à partir des éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote, et sur la coordination des synthèses d'après la fonction chimique : carbures d'hydrogène, alcools, aldéhydes, acides, composés azotés, etc. Cette méthode et cette classification étaient nouvelles en 1860 ; elles n'ont rien perdu de leur valeur, car elles continuent à servir aujourd'hui de base aux découvertes et à l'exposition des livres les plus récents. Les notations diverses qui se sont remplacées les unes les autres depuis un demi-siècle se sont conformées à ces idées fondamentales, non sans y introduire d'ailleurs tout un ensemble de notions nouvelles, dont l'importance nous a engagés à les adopter et à en accepter les expressions les plus récentes dans notre publication actuelle. Nous y avons également inséré ces notions élémen-

taires de mécanique chimique et de thermochimie, sans lesquelles la chimie tendrait à se réduire à un empirisme aveugle.

Ainsi, tout en conservant le plan général des éditions antérieures, dans la mesure du possible, nous l'avons complété et mis au courant des recherches les plus modernes par des développements dont voici les principaux. Telles sont :

Les notions relatives à l'isomérie et aux conceptions nouvelles de la stéréochimie et de l'isomérie dynamique ;

L'évolution de nos connaissances actuelles sur les carbures d'hydrogène et sur les alcools qui en dérivent ; spécialement en ce qui touche la série camphénique, intermédiaire entre la série grasse et la série aromatique, les termes de cette série camphénique jouant un rôle capital dans la chimie végétale et les synthèses qui s'y rattachent ;

L'étude des alcools polyatomiques et de leurs aldéhydes, surtout celle des sucres et des hydrates de carbone, avec l'exposition des recherches et synthèses essentielles, accomplies récemment dans ce domaine qui est si important en physiologie végétale ;

L'étude des acétones, des camphres et des quinones complexes, dérivés des familles générales de la chimie organique, étude qui a pris, depuis quelques années, une très grande étendue.

On trouvera ces divers sujets exposés dans le présent volume avec une ampleur qui l'a accru de plus de 200 pages, par rapport à l'édition précédente.

Le second volume, consacré aux acides et aux composés azotés de toute nature, amides, alcalis, dérivés azoïques, ne renferme pas des additions moindres en étendue et en importance.

Dans la présente édition, nous nous sommes efforcés dans tous les cas, ainsi que nous n'avons cessé de le déclarer, de maintenir la généralité de la science, au milieu de la description indéfinie des faits particuliers.

Heureux si la jeunesse, à laquelle le présent ouvrage est dédié, peut y trouver quelque secours pour cultiver son esprit par le travail, cette ressource première et dernière de la patrie et de l'humanité !

M. Berthelot, E. Jungfleisch.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE PREMIER VOLUME

PRÉFACE V

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE PREMIER VOLUME VII

LIVRE PREMIER. — **Généralités** 1

CHAPITRE PREMIER. — **Objet et méthodes de la chimie organique** 1

§ 1er. — Objet de la chimie organique 1
2. — Analyse et synthèse 1
3. — Les principes immédiats organiques 2
4. — Les éléments organiques 3
5. — Analyse intermédiaire 5
6. — La synthèse organique 6
7. — Travaux moléculaires de synthèse et d'analyse. Leur mesure thermique 11

CHAPITRE II. — **Analyse élémentaire. — Formules** 14

§ 1er. — Analyse qualitative des éléments 14
2. — Analyse quantitative des éléments 15
3. — Poids moléculaire des principes organiques. Leur détermination fondée sur l'analyse chimique 21
4. — Poids moléculaire des principes organiques. Leur détermination fondée sur les propriétés physiques 22

I. — Emploi des densités gazeuses 23
II. — Emploi des propriétés des dissolutions 27

5. — Formules en général 29
6. — Formules symboliques 30
7. — Notation atomique 32
8. — Isomérie 36
9. — Nomenclatures 43

CHAPITRE III. — **Classification des substances organiques** 45

§ 1er. — Les fonctions chimiques 45
2. — Classification par séries 48
3. — Substitution 49

LIVRE II. — **Carbures d'hydrogène** 35

CHAPITRE PREMIER. — **Carbures d'hydrogène en général** 53

§ 1er. — Les quatre carbures fondamentaux 53
2. — Classes de carbures d'hydrogène 54
3. — Formation des carbures par analyse 57

4. — Formation des carbures par synthèse 58
5. — Ordre adopté 59

CHAPITRE II. — **Photohydrure de carbone ou acétylène** 60

§ 1er. — Historique 60
2. — Synthèse de l'acétylène 60
3. — Formation régulière de l'acétylène par analyse 61
4. — Conditions universelles de la formation de l'acétylène 62
5. — Préparation et propriétés 63
6. — Action de l'hydrogène 65
7. — Action de l'oxygène 67
8. — Action du soufre 68
9. — Action de l'azote 68
10. — Action des éléments halogènes 68
11. — Combinaisons métalliques 70
12. — Action des hydracides 72
13. — Hydrates d'acétylène 72
14. — Action de l'électricité et de la chaleur sur l'acétylène. Carbures pyrogénés 73

CHAPITRE III. — **Dihydrure de carbone ou éthylène** 75

§ 1er. — Historique 75
2. — Synthèse de l'éthylène 75
3. — Formation de l'éthylène par décomposition 75
4. — Préparation et propriétés 76
5. — Action de la chaleur 77
6. — Action de l'hydrogène 78
7. — Action de l'oxygène 78
8. — Action des corps halogènes 79
9. — Action des acides 82

CHAPITRE IV. — **Quadrihydrure de carbone ou formène** 85

§ 1er. — Historique 85
2. — Synthèses 85
3. — Productions analytiques 86
4. — États naturels 87
5. — Préparation et propriétés 87
6. — Action de la chaleur 89
7. — Action de l'hydrogène et de l'oxygène 89
8. — Action du chlore 89

I. — Formène monochloré ou éther méthylchlorhydrique 90
II. — Formène dichloré 91
III. — Formène trichloré ou chloroforme 91
IV. — Formène perchloré 95

9. — Action du brome, de l'iode et du fluor 96
10. — Action des acides 98

CHAPITRE V. — **Divers carbures forméniques, éthyléniques, acétyléniques** 100

§ 1er. — Séries diverses de carbures d'hydrogène 100
2. — Carbures forméniques ou carbures saturés 100

I. — Hydrure d'éthylène ou éthane 103
II. — Hydrure de propylène ou propane 106
III. — Hydrures de butylène ou butanes 107
IV. — Hydrures d'amylène ou pentanes 108
V. — Hydrures d'hexylène ou hexanes 108

VI. — Carbures saturés divers 109
VII. — Pétroles américains 109

3. — Carbures éthyléniques 112

I. — Propylènes 114

a. — Propylène proprement dit 114
b. — Triméthylène 115

II. — Butylènes 116
III. — Amylènes 117

a. — Amylènes divers 117
b. — Amylène ordinaire 118

IV. — Carbures éthyléniques divers 119
V. — Paraffènes 120

4. — Carbures acétyléniques 121

I. — Propines 123
II. — Butines 124
III. — Pentines 125
IV. — Carbures acétyléniques divers 126

5. — Carbures triéthyléniques 126
6. — Carbures diacétyléniques 127
7. — Sur l'éclairage au moyen des composés organiques 128
8. — Sur l'analyse des gaz hydrocarbonés 133

CHAPITRE VI. — **Série benzénique** 137

§ 1er. — Des carbures pyrogénés en général 137
2. — Carbures benzéniques 139
3. — Benzine 144

I. — Action de la chaleur et des éléments 147
II. — Action des éléments halogènes 148
III. — Action de l'acide nitrique 150
IV. — Action de l'acide sulfurique 152
V. — Action des acides divers 154

4. — Toluène 155

I. — Action du chlore 157
II. — Action de l'acide nitrique 159
III. — Action de l'acide sulfurique 160

5. — Carbures méthylbenzéniques 161
6. — Autres carbures homologues de la benzine 163
7. — Carbures hydrobenzéniques 165

I. — Carbures dihydrobenzéniques 166
II. — Carbures tétrahydrobenzéniques 167
III. — Carbures hexahydrobenzéniques 168

8. — Carbures benzéniques divers 170

CHAPITRE VII. — **Série polyacétylénique** 175

§ 1er. — Série polyacétylénique 175
2. — Styrolène 175
3. — Naphtaline 176
4. — Acénaphtène 183
5. — Anthracène 183

6. — Phénanthrène 187
7. — Fluorène 188
8. — Diphényldiacétylène 188
9. — Carbures pyrogénés divers 189

CHAPITRE VIII. — **Série camphénique** 190

§ 1er. — Série camphénique 190
2. — Premier groupe : Carbures dimères 192
3. — Deuxième groupe : Carbures trimères 196
4. — Troisième groupe : Carbures tétramères 196
5. — Quatrième groupe : Carbures polymères plus élevés 196

A. — *Carbures camphéniques proprement dits* 197

6. — Térébenthènes 197
7. — Térébenthène gauche 198

I. — Action des éléments 199
II. — Action de l'acide sulfurique 200
III. — Action des hydracides 201
IV. — Action des acides divers 202
V. — Hydrates 202

8. — Térébenthène droit et térébenthène inactif 203
9. — Camphènes 203
10. — Fenchènes 206

B. — *Carbures terpiléniques* 206

11. — Terpilènes 206

I. — Terpilène droit 206
II. — Terpilène gauche 207
III. — Terpilène inactif 207

12. — Sylvestrène 209
13. — Terpinolène 210

C. — *Carbures relativement saturés* 210

14. — Phellandrènes 210
15. — Terpinène 210

D. — *Carbures camphéniques divers* 211

16. — Caoutchouc et gutta-percha 211

LIVRE III. — **Alcools** 215

CHAPITRE PREMIER. — **Alcools en général** 215

§ 1er. — Des alcools et des éthers 215
2. — Classification des alcools 218
3. — Alcools primaires 223

I. — Leurs ordres rangés par atomicité 225
II. — Familles des alcools primaires monoatomiques 226

4. — Alcools secondaires 229
5. — Alcools tertiaires 231
6. — Ordre adopté 232

CHAPITRE II. — **Alcool ordinaire ou alcool éthylique** 233

§ 1er. — Historique 233
2. — Synthèse 233
3. — Formation par analyse 234
4. — Fermentation alcoolique 235

5. — Distillation des liqueurs alcooliques 236
6. — Préparation de l'alcool anhydre 241
7. — Propriétés physiques 242
8. — Alcoométrie 243
9. — Action de la chaleur 245
10. — Action de l'hydrogène 246
11. — Action de l'oxygène 246

I. — Action de l'oxygène libre 246
II. — Fermentation acétique 247
III. — Action des corps oxydants 247

12. — Action des corps halogènes 248
13. — Action des métaux alcalins et des alcalis 249
14. — Dérivés éthérés de l'alcool 250

CHAPITRE III. — **Formation et propriétés générales des éthers composés de l'alcool éthylique** 251

§ 1er. — Combinaisons de l'alcool éthylique avec les divers acides 251
2. — Formation des éthers composés 252

I. — Action directe d'un acide libre sur l'alcool libre 252
II. — Action des acides naissants sur l'alcool libre 254
III. — Action entre les acides et l'alcool naissants 255

3. — Décomposition des éthers composés par l'eau et les alcalis 255

I. — Action de l'eau sur les éthers composés 255
II. — Action des alcalis hydratés sur les éthers composés 256
III. — Action des alcalis anhydres sur les éthers composés 257
IV. — Action oxydante des alcalis sur les éthers composés 257

4. — Action de l'ammoniaque sur les éthers composés 257
5. — Action des acides sur les éthers composés 258
6. — Action des corps simples sur les éthers composés 259
7. — Propriétés physiques des éthers composés 260

CHAPITRE IV. — **Éthers composés de l'alcool éthylique** 262

A. — *Éthers des acides minéraux* 262

§ 1er. — Éther éthylchlorhydrique 262
2. — Éther éthylbromhydrique 263
3. — Éther éthyliodhydrique 263
4. — Éthers éthylsulfhydriques 264

I. — Acide éthylsulfhydrique 264
II. — Éther éthylsulfhydrique neutre 266

5. — Isomères de l'éther éthylcyanhydrique 267
6. — Éther éthylnitrique 268
7. — Éther éthylnitreux 269
8. — Éthers éthylsulfuriques 270

I. — Acide éthylsulfurique 270
II. — Éther éthylsulfurique neutre 271

9. — Éthers éthylsulfureux 272
10. — Éthers éthylphosphoriques 273
11. — Éther éthylborique neutre 273
12. — Éther éthylsilicique 273

B. — *Éthers des acides organiques* 273

13. — Éther éthylformique 274
14. — Éther éthylacétique 274

15. — Éthers éthylbutyriques 275
16. — Éther éthylstéarique et analogues 276
17. — Éther éthylbenzoïque 276
18. — Éther éthylcyanique 277
19. — Éthers éthyloxaliques 277
20. — Éther éthylsuccinique neutre 278
21. — Éthers éthylcarboniques 278
22. — Éther éthyltartrique neutre 279

CHAPITRE V. — **Éthers formés par l'union de deux molécules alcooliques** 280

§ 1er. — Théorie générale 280
2. — Éther ordinaire ou oxyde d'éthyle 281

I. — Production de l'éther 282
II. — Propriétés de l'éther 285
III. — Réactions de l'éther 286

CHAPITRE VI. — **Alcools monoatomiques divers** 288

§ 1er. — Éthérification des alcools de différentes classes 288

A. — *Alcools saturés d'hydrogène* 289

2. — Alcool méthylique 289

I. — Éthers méthyliques formés par les acides minéraux 292
II. — Éthers méthyliques formés par les acides organiques 293
III. — Éthers-oxydes 294

3. — Alcools propyliques 295

I. — Alcool propylique primaire 295
II. — Alcool propylique secondaire 295

4. — Alcools butyliques 296
5. — Alcools amyliques 297

I. — Alcool amylique inactif 299
II. — Alcool amylique gauche 301

6. — Alcools hexyliques et heptyliques 301
7. — Alcools octyliques 301
8. — Alcool éthalique 302
9. — Alcool cérylique 303
10. — Alcool mélissique 303

B. — *Alcools* $C^nH^{2n}O$ 305

11. — Alcool vinylique 305
12. — Alcool allylique 305
13. — Citronellol 307
14. — Alcool mentholique 308

C. — *Alcools* $C^nH^{2n-2}O$ 310

15. — Alcool propargylique 310
16. — Diallylcarbinol 311
17. — Géraniol 311
18. — Linalols 313
19. — Alcools campholiques 314

I. — Alcool campholique droit 314
II. — Alcool campholique gauche 316
III. — Alcool campholique inactif 317

20. — Isobornéols 317
21. — Isocamphénols 318

22. — Fenchols 319
23. — Terpilénols 319

D. — *Alcools* $C^nH^{2n-4}O$ 321
E. — *Alcools* $C^nH^{2n-6}O$ 322

24. — Alcool benzylique 322

F. — *Alcools cinnaméniques* $C^nH^{2n-8}O$ 323

25. — Alcool cinnamylique 323
26. — Alcool cholestérique 323

G. — *Alcools* $C^nH^{2n-14}O$ 324

27. — Diphénylcarbinol 324

H. — *Alcools* $C^nH^{2n-16}O$ 325
28. — Hydro-anthranol 325

I. — *Alcools* $C^nH^{2n-18}O$ 325

29. — Anthranol 325

J. — *Alcools* $C^nH^{2n-22}O$ 325

30. — Triphénylcarbinol 326
31. — Tolyldiphénylcarbinol 327

CHAPITRE VII. — **Alcools polyatomiques en général** 328

§ 1er. — Définition 328
2. — Fonctions mixtes 331
3. — Classification 333

CHAPITRE VIII. — **Alcools diatomiques** 336

§ 1er. — Méthodes de formation et propriétés générales 336
2. — Glycol éthylénique 337

I. — Éthers composés à acides minéraux 339
II. — Éthers composés à acides organiques 340
III. — Éthers-oxydes 341

3. — Glycols propyléniques 343
4. — Glycols butyléniques 343
5. — Glycols hexyléniques 344
6. — Glycols à poids moléculaires élevés 344
7. — Quinite 345
8. — Terpine 345
9. — Glycol camphénylique et isomères 348
10. — Glycols aromatiques 349

CHAPITRE IX. — **Alcools triatomiques** 351

§ 1er. — Alcools triatomiques en général 351
2. — Glycérine 352
3. — Action des réactifs sur la glycérine 354
4. — Combinaison de la glycérine avec les acides 356
5. — Formation des éthers composés de la glycérine 358
6. — Décomposition des éthers composés de la glycérine 359

A. — *Éthers des acides minéraux* 361

7. — Éthers chlorhydriques de la glycérine 361

I. — Monochlorhydrines 361
II. — Dichlorhydrines 362
III. — Trichlorhydrine 363

8. — Éthers bromhydriques de la glycérine 363
9. — Éther trinitrique de la glycérine 363
10. — Éthers sulfuriques et phosphoriques de la glycérine 365

B. — *Éthers des acides organiques*..... 365

11. — Éthers acétiques de la glycérine..... 365
12. — Éthers butyriques de la glycérine..... 366
13. — Éthers valérianiques, lauriques et myristiques de la glycérine..... 367
14. — Éthers palmitiques de la glycérine..... 367
15. — Éthers stéariques de la glycérine..... 368

I. — Monostéarine..... 368
II. — Distéarine..... 368
III. — Tristéarine..... 368

16. — Éthers oléiques de la glycérine..... 369

I. — Monoléine..... 369
II. — Dioléine..... 369
III. — Trioléine..... 369

17. — Éthers composés divers de la glycérine..... 370
18. — Corps gras naturels..... 371

C. — *Éthers-oxydes de la glycérine*..... 373

19. — Combinaisons de la glycérine avec les autres alcools..... 373
20. — Éthers-oxydes dérivés de la glycérine seule..... 374
21. — Phloroglucite..... 376

CHAPITRE X. — **Alcools polyatomiques d'atomicité élevée**..... 377

A. — *Alcools tétratomiques*..... 377

§ 1er. — Érythrite..... 377
2. — Autres alcools tétratomiques..... 379

B. — *Alcools pentatomiques*..... 380

3. — Arabite, xylite et adonite..... 380
4. — Rhamnite..... 382
5. — Quercite..... 382

C. — *Alcools hexatomiques*..... 383

6. — Alcools hexatomiques et hexites..... 383
7. — Mannites..... 387

I. — Mannite droite..... 387
II. — Mannite gauche..... 391
III. — Mannite inactive..... 392

8. — Dulcite..... 392
9. — Sorbites..... 393
10. — Talites..... 393
11. — Idites..... 394
12. — Rhamnohexites..... 394
13. — Inosites..... 395

I. — Inosite droite..... 395
II. — Inosite gauche..... 395
III. — Inosite racémique..... 396
IV. — Inosite inactive..... 396

14. — Alcools hexatomiques divers..... 397

D. — *Alcools heptatomiques*..... 398

15. — Mannoheptites..... 398
16. — Glucoheptites et galaheptites..... 399
17. — Volémite..... 399

E. — *Alcools octatomiques et monatomiques*..... 399

18. — Manno-octite et gluco-octite 399
19. — Gluconónite 399

CHAPITRE XI. — **Phénols proprement dits** 400

§ 1er. — Des phénols en général 400
2. — Classification des phénols à fonction simple 403

A. — *Premier ordre : Phénols monoatomiques* 406

3. — Phénol ordinaire 406

I. — Action des éléments 409
II. — Action des acides 411
III. — Action de l'acide sulfurique 411
IV. — Action de l'acide nitrique 413
V. — Action de l'acide nitreux 415
VI. — Éthers formés par les acides minéraux 416
VII. — Éthers formés par les acides organiques 418
VIII. — Éthers-oxydes 419
IX. — Réactions diverses 420

4. — Crésylols 421
5. — Xylénols 423
6. — Méthylisopropylphénols 423
7. — Allylphénols et isomères 425
8. — Naphtols 427

B. — *Deuxième ordre : Phénols diatomiques* 430

9. — Pyrocatéchine 430
10. — Résorcine 433
11 — Hydroquinone 435
12. — Diphénols toluéniques 437

I. — Toluhydroquinone 437
II. — Homopyrocatéchine 437
III. — Orcine 439

13. — Allyldioxybenzols et isomères 441

C. — *Troisième ordre : Phénols triatomiques* 444

14. — Triphénols benzéniques 444

I. — Pyrogallol 444
II. — Phloroglucine 447
III. — Oxyhydroquinone 448

15. — Triphénolméthane 448
16. — Crésoldiphénolméthane 449
17. — Trioxynaphtalines 449

D. — *Quatrième ordre : Phénols tétratomiques* 450

18. — Tétraoxybenzols 450

E. — *Sixième ordre : Phénols hexatomiques* 451

19. — Hexaoxybenzol 451

CHAPITRE XII. — **Phénols à fonction mixte** 452
Alcools-phénols 452

§ 1er. — Définition 452
2. — Alcools-phénols oxybenzyliques 452

1. — Alcool-phénol orthoxybenzylique 452
II. — Alcool-phénol métaoxybenzylique 454
III. — Alcool-phénol paraoxybenzylique 454

3. — Alcools-phénols dioxybenzyliques 455
4. — Alcool-phénol dioxyphénylpropénylique 456
5. — Dioxytriphénylcarbinol 457
6. — Triphénolcarbinol 457
7. — Crésoldiphénolcarbinol 459

LIVRE IV. — **Aldéhydes** 461

CHAPITRE PREMIER. — **Généralités et aldéhydes primaires** 461

§ 1er. — Historique 461
2. — Définition, notation et classification 462
3. — Aldéhydes primaires 465

A. — *Aldéhydes primaires monoatomiques* 471

4. — Aldéhyde formique 471
5. — Aldéhyde acétique 476

I. — Action du chlore sur l'aldéhyde acétique 484
II. — Aldéhyde acétique monochloré et aldéhyde acétique bichloré 485
III. — Aldéhyde acétique trichloré ou chloral 485
IV. — Dérivés bromés et iodés de l'aldéhyde acétique 489

6. — Homologues supérieurs de l'aldéhyde acétique 489
7. — Aldéhyde acrylique 490
8. — Homologues de l'aldéhyde acrylique 491
9. — Citral 491
10. — Aldéhyde benzoïque 492
11. — Aldéhydes toluiques 498
12. — Aldéhyde cuminique 499
13. — Aldéhyde cinnamique 499

B. — *Aldéhydes primaires diatomiques* 500

14. — Caractères généraux des aldéhydes diatomiques 500
15. — Glyoxal 500
16. — Aldéhydes phtaliques 502

CHAPITRE II. — **Aldéhydes secondaires** 503

§ 1er. — Aldéhydes secondaires en général 503

A. — *Aldéhydes secondaires monoatomiques simples* 512

2. — Acétone ordinaire 512
3. — Propione 517
4. — Butyrones 518
5. — Valérones et leurs homologues 518
6. — Benzone 519

B. — *Aldéhydes secondaires monoatomiques mixtes* 520

7. — Méthyléthylacétone 520
8. — Acétobutyrone 521
9. — Acétocaprone 521
10. — Pinacoline 522
11. — Méthylhepténone 522
12. — Acétophénone 523
13. — Phénylbenzylacétone 524

C. — *Aldéhydes secondaires diatomiques* 525

14. — Caractères généraux et classification des acétones diatomiques 525
15. — Diacétyle 527
16. — Acétylacétone 528
17. — Benzoïlacétone 529

18. — Acétonylacétone 530
19. — Dibenzoïle 531
20. — Naphtodiacétone 531
21. — Diphénylènediacétone 532

CHAPITRE III. — **Camphres** 535

§ 1er. — Camphres en général 535
2. — Camphres proprement dits 537

I. — Camphre droit 537
II. — Camphre gauche 543
III. — Camphre racémique 543

3. — Fenchones 544
4. — Pulégone 545
5. — Dihydrocarvones 546
6. — Carvones 546
7. — Menthones 548
8. — Tanacétone 548
9. — Tétrahydrocarvones 549
10. — Camphres dérivés des paraffènes 549

I. — Oxyde d'allyléne 549
II. — Adipone 549
III. — Pimélone 550
IV. — Subérone 550
V. — Dihydrorésorcine 551
VI. — Dicétohexaméthylène 551

CHAPITRE IV. — **Quinones** 553

§ 1er. — Historique 553
2. — Des quinones en général 553
3. — Benzoquinone 556
4. — Toluquinone 559
5. — Xyloquinones 559
6. — Thymoquinone 560
7. — Naphtoquinone 560

CHAPITRE V. — **Aldéhydes-alcools d'atomicités peu élevées** 562

§ 1er. — Aldéhydes à fonction mixte en général 562
2. — Aldéhydes-alcools en général 562

A. — *Aldéhydes-alcools diatomiques* 564

3. — Aldéhyde glycolique 564
4. — Aldéhyde-alcool oxybutyrique 565
5. — Méthylacétol 566
6. — Hydracétylacétone 566
7. — Oxyméthylènacétone 567

B. — *Aldéhydes-alcools triatomiques et tétratomiques* 567

8. — Trioses et tétroses 567
9. — Aldéhydes glycériques 568
10. — Aldéhyde pyromucique 570
11. — Érythrose 573

C. — *Aldéhydes-alcools pentatomiques* 573

12. — Pentoses 573

I. — Arabinoses 575
II. — Xyloses 578
III. — Lyxose 579

IV. — Ribose 579
V. — Pentoses diverses 580

13. — Méthylpentoses 580

I. — Rhamnose 580
II. — Méthylpentoses diverses 582

CHAPITRE VI. — **Aldéhydes-alcools hexatomiques** 584

§ 1er. — Glucoses et hexoses 584
2. — Glucoses 593

I — Glucose droite 593
II. — Glucose gauche 610
III. — Glucose inactive 610

3. — Guloses 611
4. — Mannoses 611

I. — Mannose droite 611
II. — Mannose gauche 613
III. — Mannose inactive 613

5. — Idoses 613
6. — Galactoses 614

I. — Galactose droite 614
II. — Galactose gauche 616
III. — Galactose inactive 616

7. — Taloses 616
8. — Chitose 616
9. — Fructoses 617

I. — Lévulose ou fructose-*d* 617
II. — Fructose-*l* 621
III. — Fructose-*i* 621

10. — Sorbose 622
11. — Hexoses diverses 623
12. — Rhamnohexoses 624
13. — Digitalose 625

CHAPITRE VII. — **Aldéhydes-alcools heptatomiques, octatomiques et nonatomiques** 626

§ 1er. — Aldoheptoses 626

I. — Glucoheptoses 626
II. — Mannoheptoses 627
III. — Galaheptoses 627
IV. — Volémose 627

2. — Rhamnoheptose 627
3. — Aldo-octoses 628

I. — Gluco-octose-α 628
II. — Manno-octoxe-*d* 628

4. — Rhamno-octose 628
5. — Aldononoses 629

CHAPITRE VIII. — **Saccharoses** 630

§ 1er. — Les saccharoses en général 630

A. — *Saccharobioses* 633

2. — Saccharose proprement dit ou sucre de canne 633
3. — Tréhalose 649
4. — Lactose ou sucre de lait 650
5. — Maltose 652
6. — Isomaltose 654
7. — Saccharobioses diverses 656
8. — Arabinone 656

B. — *Saccharotrioses* 657

9. — Raffinose 657
10. — Mélézitose 658
11. — Gentianose 659
12. — Stachyose 660

CHAPITRE IX. — **Polysaccharides** 661

§ 1er. — Des polysaccharides en général 661

A. — *Pentosanes* 664

2. — Arabine 664
3. — Xylane 666
4. — Pentosanes diverses 667

B. — *Hexosanes* 667

5. — Dextrines 667
6. — Lévulines 670
7. — Glycogène 670
8. — Lactosine 671
9. — Cellulosine 671
10. — Lévosine 672
11. — Galactanes 672
12. — Mannanes 673
12. — Dextranes 674
13. — Amidon 674
14. — Paramylon 681
15. — Inuline 681
16. — Celluloses 682
17. — Tunicine 687
18. — Principes ulmiques et charbonneux 688

I. — Dérivés ulmiques des sucres 688
II. — Dérivés ulmiques des autres principes organiques 690
III. — Principes charbonneux 690
IV. — Charbons proprement dits 691
V. — Carbones purs 691

CHAPITRE X. — **Glucosides** 692

§ 1er. — Glucosides en général 692

A. — *Glucosides non azotés* 693

2. — Arbutine 693
3. — Coniférine 694
4. — Convolvuline 695
5. — Daphnine 697
6. — Digitalines 697
7. — Esculine 700
8. — Franguline 701
9. — Gaulthérine 701
10. — Hespéridine 702
11. — Iridine 703
12. — Phlorizine 703

13. — Quercitrin 704
14. — Quinovines 704
15. — Salicine 705
16. — Strophantines 708

B. — *Glucosides azotés* 709

17. — Amygdaline 709
18. — Acide myronique 710
19. — Glycyrrhizine 712
20. — Solanine 713
21. — Glucosides divers 714

CHAPITRE XI. — **Aldéhydes-phénols** 721

§ 1er. — Aldéhydes-phénols en général 721
2. — Aldéhydes-phénols oxybenzoïques 722

I. — Aldéhyde orthoxybenzoïque 722
II. — Aldéhyde méta-oxybenzoïque 724
III. — Aldéhyde para-oxybenzoïque 725

3. — Aldéhydes-phénols oxytoluiques 727
4. — Aldéhyde-phénol protocatéchique 727

I. — Vanilline 729
II. — Isovanilline 731
III. — Aldéhyde diméthylprotocatéchique 732
IV. — Aldéhyde méthylène-protocatéchique 732

5. — Aldéhydes-phénols dioxybenzoïques divers 733
6. — Aldéhydes-phénols trioxybenzoïques 734
7. — Phénols-acétones en général 734
8. — Acétylphénols 735
9. — Benzoïlphénols 736
10. — Oxyanthraquinones 739
11. — Dioxyanthraquinones 740

I. — Alizarine 740
II. — Isomères de l'alizarine 744

12. — Homologues des dioxyanthraquinones 746
13. — Trioxyanthraquinones 747

I. — Purpurine 747
II. — Isomères de la purpurine 748

14. — Homologues des trioxyanthraquinones 748
15. — Tétraoxyanthraquinones 749
16. — Hexaoxyanthraquinones 749

Errata du premier volume 751

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE ORGANIQUE

LIVRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

OBJET ET MÉTHODES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

§ 1er. — Objet de la chimie organique.

La chimie organique, comme son nom l'indique, a pour objet l'étude chimique des matières contenues dans les êtres vivants. Elle étudie les méthodes par lesquelles on isole ces matières ; elle détermine leurs éléments, leurs caractères propres ainsi que les transformations qu'elles éprouvent par l'action de la chaleur, de l'air, de l'eau et des divers corps, tant simples que composés. Les principes qui forment les liquides et les tissus des animaux et des plantes étant à peu près tous carbonés et donnant naissance par leurs transformations à des composés carbonés, on a été conduit à étendre cette définition et à faire entrer dans le cadre de la chimie organique la totalité des composés du carbone. Enfin la chimie organique, et c'est là l'une de ses plus belles attributions, nous apprend à former de toutes pièces les matières organiques au moyen des éléments ou corps simples qui les constituent.

§ 2. — Analyse et synthèse.

1. Analyse chimique. — Pour mieux faire comprendre l'étendue et la portée des problèmes que cette science embrasse, nous allons rappeler les conceptions fondamentales de la chimie, telles qu'elles résultent de l'étude des matières minérales. Prenons pour exemple une roche naturelle, le granit, et cherchons comment la chimie procède dans l'examen de cette substance. A première vue, il est facile de reconnaître que le granit est formé par l'association de trois matériaux distincts, savoir : des cristaux blancs, durs et transparents : c'est le

quartz ou cristal de roche ; d'autres cristaux plus tendres, opaques et lamelleux, colorés de teintes diverses, blanche, rose ou bleuâtre, suivant les variétés de granit : c'est le feldspath ; enfin des paillettes minces, brillantes et flexibles, interposées entre les cristaux de quartz et de feldspath : c'est le mica. En concassant le granit, c'est-à-dire en usant de moyens purement mécaniques, on peut le résoudre entièrement dans ces trois substances : quartz, feldspath et mica. Chacune d'elles préexiste dans la roche ; chacune constitue une espèce minérale distincte, douée de propriétés déterminées. L'opération par laquelle on isole ces espèces porte le nom d'*analyse immédiate*.

2. La chimie opère ensuite sur chacune de ces espèces, et elle les détruit pour en extraire les éléments. Elle décompose le quartz ou acide silicique, par exemple, en oxygène et silicium ; elle résout d'abord le feldspath en acide silicique, alumine et potasse, ce qui constitue une *analyse intermédiaire ;* puis elle décompose l'acide silicique en silicium et oxygène, l'alumine en aluminium et oxygène, la potasse en potassium et oxygène.

La chimie atteint ainsi les corps simples, terme qu'elle ne saurait dépasser dans l'état présent de nos connaissances : la série d'opérations par lesquelles elle y arrive s'appelle *analyse élémentaire*. Analyse élémentaire, analyse intermédiaire, analyse immédiate, tels sont les degrés que l'on rencontre dans l'étude chimique des principes naturels. Aussi la chimie a-t-elle été souvent définie la *science de l'analyse*.

3. Synthèse chimique. — Mais, en décomposant ainsi les substances fournies par la nature et en les ramenant à leurs éléments, nous n'avons résolu que la moitié du problème : la chimie n'est pas seulement la science de l'analyse, c'est aussi la *science de la synthèse*. En d'autres termes, pour démontrer que l'analyse a été complète, et qu'elle n'a rien omis dans ses recherches, il faut reprendre les éléments des corps et recomposer ceux-ci avec leurs propriétés primitives.

A cet effet, nous combinerons entre eux les éléments révélés par l'analyse : l'union du potassium et de l'oxygène reconstituera la potasse ; l'union de l'aluminium et de l'oxygène reconstituera l'alumine ; l'union du silicium et de l'oxygène reconstituera l'acide silicique. Enfin, en combinant, par des méthodes appropriées, l'acide silicique, la potasse et l'alumine, nous reproduirons le feldspath. De même, en suivant une marche convenable pour former l'acide silicique au moyen du silicium et de l'oxygène, nous le reconstituerons avec des propriétés identiques à celles du quartz. Nous aurons donc reproduit de toutes pièces les principes immédiats de la roche.

C'est ainsi que la nature des corps minéraux peut être établie complètement par le concours de l'analyse et de la synthèse. Il est facile de voir que la synthèse seule donne à la chimie son caractère complet ; c'est elle qui établit pleinement la puissance de la science sur la nature et qui distingue la chimie des sciences naturelles, fondées jusqu'ici sur une pure anatomie.

§ 3. — Les principes immédiats organiques.

Appliquons maintenant les mêmes idées à l'étude chimique des êtres organisés. Soit une matière végétale, un citron, par exemple. Nous pouvons le soumettre à une première analyse, capable de le résoudre en matériaux

distincts et homogènes. Le citron peut être séparé d'abord en deux masses dissemblables, le jus et l'écorce.

Le jus est liquide, acide, sucré, légèrement mucilagineux. Or ces propriétés résident dans certains principes immédiats, susceptibles d'être isolés, à savoir : l'eau, principe liquide qui tient tous les autres en dissolution ; l'acide citrique, corps solide et cristallisé, dans lequel réside le caractère acide du citron ; le sucre de canne ainsi que deux autres espèces de sucres, la glucose et la lévulose, dans lesquels réside le goût sucré du citron. Ajoutons encore une matière gommeuse particulière, un principe analogue à l'albumine, enfin des sels peu abondants, et nous aurons énuméré les corps dans lesquels on peut résoudre le jus du citron.

L'écorce se décompose de la même manière en principes immédiats. Ainsi, par simple pression, on en retire l'essence de citron, corps liquide et volatil, dans lequel réside l'odeur de ce fruit. L'action de l'éther extrait une matière colorante jaune, à laquelle est due la couleur propre du citron. Enfin la masse principale de l'écorce est constituée par un principe ligneux et insoluble.

Telles sont les diverses substances dont l'association constitue le citron et que l'analyse immédiate permet d'en extraire. Le citron est formé, disons-nous, par leur assemblage, comme le granit était formé par l'assemblage du quartz, du feldspath et du mica. C'est ici le moment de marquer nettement la limite qui sépare la chimie organique de la physiologie.

La chimie organique s'occupe des principes immédiats et des méthodes capables de les isoler ; elle traite également, comme nous le dirons bientôt, des méthodes capables de résoudre les principes immédiats en leurs éléments, et des méthodes capables de former, en sens inverse et de toutes pièces, les mêmes principes immédiats. Mais elle n'a pas pour objet d'étudier la structure des tissus organisés, ni leur disposition en fibres ou en cellules ; encore moins

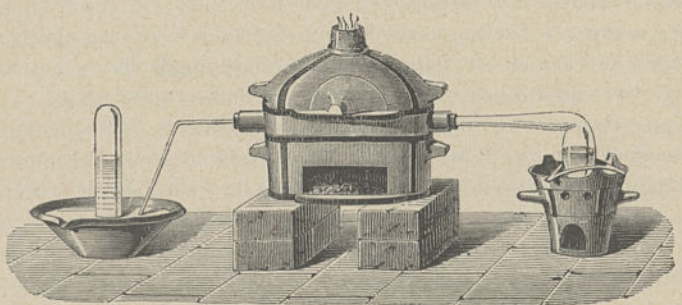


FIG. 1. — Décomposition de l'essence de citron par la chaleur.

la chimie se propose-t-elle de reproduire les cellules, les fibres ou les organes des êtres vivants : ces problèmes ne sont point de son domaine ; ils relèvent de l'anatomie et de la physiologie.

§ 4. — Les éléments organiques.

Nous avons défini l'analyse immédiate, telle qu'on la pratique en chimie organique ; il convient de parler maintenant de l'analyse élémentaire.

Reprenons chacun des principes isolés par la décomposition du citron.

Soit d'abord l'essence de citron. On peut la décomposer par l'action d'une haute température, par exemple en dirigeant sa vapeur au travers d'un tube de porcelaine rouge de feu (fig. 1). Elle se réduit ainsi en deux éléments : l'hydrogène, lequel se dégage et peut être recueilli sous forme gazeuse ; et le carbone, noir et solide, lequel reste en partie dans le tube, tandis qu'une autre portion est entraînée avec le gaz. On peut encore démontrer l'existence des mêmes éléments en trempant une baguette dans l'essence de citron, enflammant la goutte qui reste suspendue et plongeant aussitôt la baguette au milieu d'une éprouvette renversée. Quand la combustion est finie, l'éprouvette se trouve recouverte intérieurement d'une légère rosée formée par de l'eau, et elle renferme un gaz qui trouble l'eau de chaux. La production de l'eau atteste l'existence de l'hydrogène, et celle du gaz carbonique est la preuve de l'existence du carbone dans l'essence de citron.

Carbone et hydrogène, voilà donc les deux éléments de l'essence de citron. Ces éléments se retrouvent dans toutes les matières organiques, tantôt seuls, tantôt associés avec divers éléments que nous allons reconnaître par l'analyse des autres principes immédiats du citron.

Soit le sucre de canne. Chauffons une parcelle de ce corps, placée dans un tube fermé par un bout. Bientôt le sucre fond, jaunit, se boursoufle ; puis, il noircit et se décompose entièrement. Les produits principaux de cette décomposition sont du charbon, qui reste au fond du tube, et de l'eau, qui se condense à la partie supérieure. Il résulte de là que le sucre renferme du carbone associé avec de l'hydrogène et de l'oxygène, puisque ces deux derniers corps sont les composants de l'eau. Ces mêmes éléments, carbone, hydrogène et oxygène, sont contenus dans les autres espèces de sucres, dans l'acide citrique, dans la gomme, dans le principe ligneux, etc.

L'albumine renferme les mêmes éléments et, en outre, de l'azote. En effet, l'albumine, soumise à l'action de la chaleur, fournit à la fois un charbon noir et boursouflé, de l'eau et de l'ammoniaque; il est facile de reconnaître ce dernier gaz, parce qu'il ramène au bleu le papier de tournesol rougi.

Nous avons maintenant énuméré les quatre éléments fondamentaux des substances organiques : carbone, hydrogène, oxygène et azote. Ces quatre substances simples, associées avec de petites quantités de soufre, de phosphore, etc., forment le corps de tous les êtres vivants, des animaux comme des végétaux. Un si petit nombre d'éléments organiques contraste avec la multiplicité des éléments qui forment les minéraux, et dont le nombre s'élève à près de soixante-dix. Tel est donc le terme de l'analyse élémentaire des substances organiques.

Mais, si les éléments organiques sont peu nombreux, il n'en est pas de même des composés qui résultent de la combinaison desdits éléments, pris deux à deux, trois à trois, quatre à quatre. En effet, ces composés, distincts à la fois par la proportion et par l'arrangement des éléments, sont pour ainsi dire innombrables. Les chimistes ont préparé et étudié plusieurs milliers de composés organiques ; ils ont découvert des méthodes permettant de former à coup sûr plusieurs centaines de milliers d'alcalis, plusieurs centaines de millions de corps gras neutres, etc. La multitude de ces composés contraste, comme il arrive d'ordinaire, avec leur faible stabilité.

§ 5. — Analyse intermédiaire.

1. C'est assez dire quelles difficultés doivent s'opposer à la synthèse des substances organiques au moyen de leurs éléments. Aussi, pour pouvoir l'entreprendre, est-il nécessaire d'étudier non seulement les éléments de chaque principe immédiat, mais aussi la suite progressive des décompositions qui précèdent sa résolution finale dans lesdits éléments. De là un genre d'analyse, qui joue un rôle plus grand encore en chimie organique qu'en chimie minérale : c'est l'*analyse intermédiaire*.

L'analyse intermédiaire procède suivant deux modes distincts, selon qu'elle décompose les corps sans faire intervenir d'élément étranger, ou bien qu'elle les détruit par l'action successive d'un autre élément tel que l'oxygène. Voici des exemples de ces deux procédés.

2. Décomposition. — Soit le principe ligneux, lequel forme la plus grande masse des tissus végétaux. Ce principe est doué d'une structure organisée; il est fixe et insoluble; son poids moléculaire est fort élevé, mal connu, représenté par un multiple de la formule $C^6H^{10}O^5$.

Traitons le principe ligneux par l'acide sulfurique, avec le concours de l'eau, et nous le changerons en un nouveau principe, la glucose ou sucre de raisin. La glucose est cristallisée; elle n'est pas volatile, mais elle se dissout aisément dans l'eau. Son poids moléculaire, égal à 180, est représenté par la formule $C^6H^{12}O^6$. C'est évidemment un composé moins compliqué que le ligneux.

Faisons maintenant agir sur la glucose un réactif, la levure de bière. Sous cette influence, la glucose se dédouble en gaz carbonique et en alcool. L'alcool est un composé plus simple et plus stable que la glucose. Il est liquide, fort volatil; son poids moléculaire égale 46, et sa formule est C^2H^6O.

Poursuivons le cours de nos décompositions. Sous l'influence de la chaleur, ou mieux de l'acide sulfurique, l'alcool peut être simplifié de nouveau et changé en eau et en gaz oléfiant. Le gaz oléfiant ne renferme que deux éléments, C^2H^4; son poids moléculaire est 28 : sa stabilité est déjà très grande.

Soumis à l'action de la chaleur rouge, il se décompose pourtant de nouveau, avec mise à nu de la moitié de l'hydrogène qu'il renferme et formation d'un nouveau carbure, l'acétylène, C^2H^2, plus simple et plus stable que le gaz oléfiant.

Enfin l'acétylène peut être résolu finalement en ses éléments, carbone et hydrogène, sous l'influence d'une température extrêmement élevée.

Telle est l'*échelle de décomposition*, descendue successivement depuis un principe organisé, le ligneux, jusqu'aux éléments. Le tableau que voici la retrace sous une forme concise :

Points de départ de la réaction.				*Résultats de la réaction.*		
$(C^6H^{10}O^5)^n$ Principe ligneux, organisé, fixe, insoluble.	+	nH^2O	=	$nC^6H^{12}O^6$ Glucose cristallisée, fixe, soluble.		.....
$C^6H^{12}O^6$ Glucose cristallisée, fixe, soluble.		.....	=	$2C^2O^6O$ Alcool liquide, volatil.	+	$2CO^2$ Gaz carbonique.

Points de départ de la réaction.			*Résultats de la réaction.*		
C^2H^6O	.....	=	C^2H^4	+	H^2O
Alcool liquide, volatil.			Gaz oléfiant.		Eau.
C^2H^4	.....	=	C^2H^2	+	H^2
Gaz oléfiant.			Acétylène		Hydrogène.
C^2H^2	.....	=	C^2	+	H^2
Acétylène.			Carbone.		Hydrogène.

3. Combustion. — Dans la destruction progressive du ligneux, nous n'avons fait intervenir aucun élément étranger. Donnons maintenant un exemple de la décomposition par oxydation; autrement dit, exposons l'*échelle de combustion*. Soit l'alcool pris comme point de départ. Il a pour formule C^2H^6O. Soumis à l'influence de l'oxygène, par degrés successifs, il peut perdre son hydrogène et fournir d'abord de l'aldéhyde, C^2H^4O, puis de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, puis encore de l'acide oxalique, $C^2H^2O^4$. L'acide oxalique, à son tour, chauffé au contact de la glycérine, se dédouble en gaz carbonique et acide formique, CH^2O^2. L'acide formique peut être encore réduit en eau et oxyde de carbone, CO. Enfin l'oxyde de carbone est changé par oxydation en gaz carbonique, CO^2. La totalité des éléments de l'alcool se trouve ainsi ramenée à l'état d'eau et de gaz carbonique, non du premier coup, mais par une suite de transformations régulières.

Points de départ de la réaction.				*Résultats de la réaction.*		
C^2H^6O	+	O	=	C^2H^4O	+	H^2O
Alcool.				Aldéhyde.		Eau.
C^2H^4O	+	O	=	$C^2H^4O^2$		.....
Aldéhyde.				Acide acétique.		
$C^2H^4O^2$	+	3O	=	$C^2H^2O^4$	+	H^2O
Acide acétique.				Acide oxalique.		Eau.
$C^2H^2O^4$		.....	=	CH^2O^2	+	CO^2
Acide oxalique.				Acide formique.		Gaz carbonique.
CH^2O^2		.....	=	CO	+	H^2O
Acide formique.				Oxyde de carbone.		Eau.
CO	+	O	=	CO^2		.....
Oxyde de carbone.				Gaz carbonique.		

Tels sont les types des méthodes d'analyse intermédiaire. En les appliquant à l'étude des principes immédiats naturels, les chimistes ont découvert successivement un grand nombre d'êtres artificiels, les uns identiques avec des êtres naturels déjà connus, tandis que les autres n'existent point dans la nature. Ils ont ainsi construit, par une lente recherche, les premières assises de la chimie organique.

§ 6. — La synthèse organique.

1. Cependant l'analyse est demeurée pendant longtemps la base principale de cette science. A l'exception de quelques substances très simples et très voisines des composés minéraux, telles que l'urée, la synthèse organique a semblé pendant longtemps impraticable; c'est ainsi que Gerhardt écrivait, il y a une trentaine d'années :

« Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante; il brûle, détruit, opère

par analyse; la force vitale seule opère par synthèse; elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. »

Tel était l'état de la chimie organique, à une époque encore peu éloignée. Aujourd'hui, cet état d'imperfection de la science a cessé : il a cessé, grâce aux travaux exécutés depuis trente ans, travaux accomplis, pour la plupart, par l'un des auteurs de ce livre : qu'il lui soit permis de le rappeler. Aujourd'hui la chimie organique peut procéder par synthèse, de même que la chimie minérale. Elle sait former les principes immédiats en combinant graduellement leurs éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote; elle sait aussi les former en prenant pour point de départ les mêmes éléments complètement oxydés, c'est-à-dire l'eau et le gaz carbonique, à l'instar de la nature végétale, quoique par des voies différentes.

Nous allons préciser les deux marches suivant lesquelles les principes organiques peuvent être recomposés, tantôt à partir des éléments libres, tantôt à partir de l'eau et du gaz carbonique.

2. Synthèse en partant des éléments. — Nous prendrons d'abord le carbone et l'hydrogène et nous les combinerons directement, de façon à former un premier carbure d'hydrogène : c'est l'acétylène. Pour effectuer cette combinaison, il suffit de diriger un courant d'hydrogène sur le carbone porté à l'incandes-

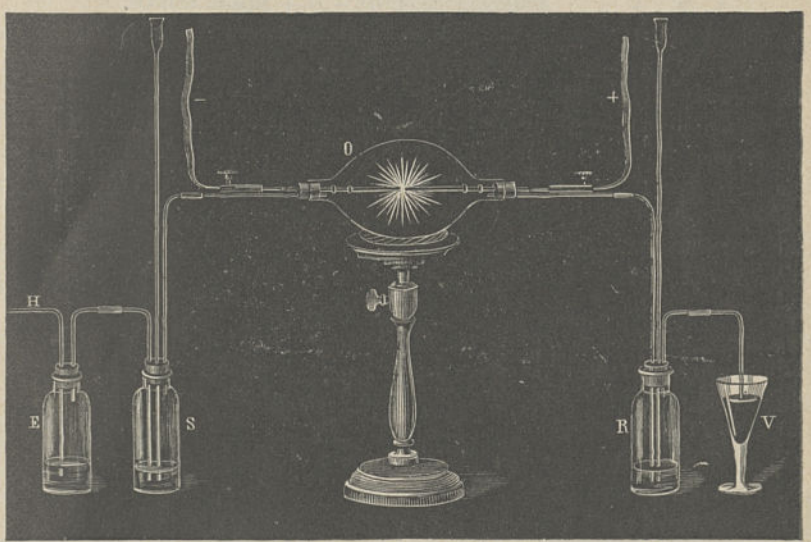


Fig. 2. — Synthèse de l'acétylène.

cence par le passage de l'arc électrique (fig. 2). On opère avec un ballon O, dans lequel circule un courant d'hydrogène lavé et séché dans les flacons E et S. L'arc y éclate entre deux crayons de charbon de cornue. Sous la double influence de la chaleur et de l'électricité, les éléments s'unissent, et l'acétylène, C^2H^2, en résulte :

$$C^2 + H^2 = C^2H^2.$$

Pour en manifester la formation, on fait passer les gaz dans un laveur R, contenant une solution ammoniacale de chlorure cuivreux : l'acétylène précipite cette dissolution, en produisant un composé rouge caractéristique, l'acétylure cuivreux. L'expérience est des plus brillantes.

3. L'acétylène ainsi formé sert de point de départ pour d'autres synthèses. Il peut s'unir à l'hydrogène naissant, et même à l'hydrogène libre, en produisant un second carbure d'hydrogène, le gaz oléfiant, C^2H^4 :

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4.$$

Le gaz oléfiant, mis en présence de l'eau, dans les conditions de l'état naissant, s'y combine et engendre l'alcool, C^2H^6O :

$$C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O.$$

L'alcool devient à son tour l'origine d'une multitude d'autres composés.

Ces trois formations successives de l'acétylène, du gaz oléfiant, de l'alcool, au moyen des éléments, sont précisément inverses des décompositions signalées plus haut : elles établissent l'existence de l'*échelle de synthèse*, réciproque avec l'échelle de décomposition.

4. L'acétylène, en effet, peut donner naissance à un grand nombre de composés organiques. Par exemple, son union avec l'oxygène libre, en présence de l'eau et d'un alcali, engendre l'acide acétique, $C^2H^4O^2$:

$$C^2H^2 + O + H^2O = C^2H^4O^2.$$

L'union de l'acétylène avec l'oxygène naissant engendre l'acide oxalique, $C^2H^2O^4$:

$$C^2H^2 + O^4 = C^2H^2O^4.$$

Pour effectuer cette nouvelle synthèse, il suffit de faire réagir l'acétylène libre sur une solution alcaline de permanganate de potasse (fig. 3). L'acétylène est

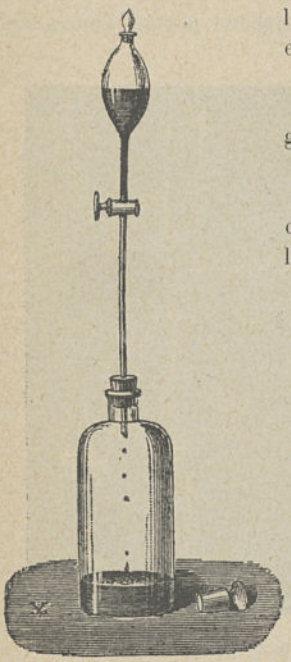


Fig. 3. — Synthèse de l'acide oxalique.

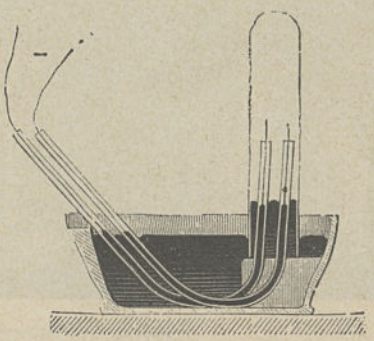


Fig. 4. — Synthèse de l'acide cyanhydrique.

contenu dans un flacon ; on y fait couler goutte à goutte le liquide oxydant : on agite. La liqueur perd sa couleur violette, et elle manifeste les réactions de l'acide oxalique. L'acide oxalique, composé ternaire, est ainsi formé par l'union successive des trois éléments qui le constituent.

5. L'acétylène réagit aussi directement sur l'azote libre (fig. 4), sous l'influence de l'étincelle électrique, pour produire l'acide cyanhydrique, CAzH :

$$C^2H^2 + Az^2 = 2CAzH.$$

Les deux gaz sont mélangés dans une éprouvette avec 3 ou 4 fois leur volume d'hydrogène, et l'on y fait jaillir une série de fortes étincelles électriques pen-

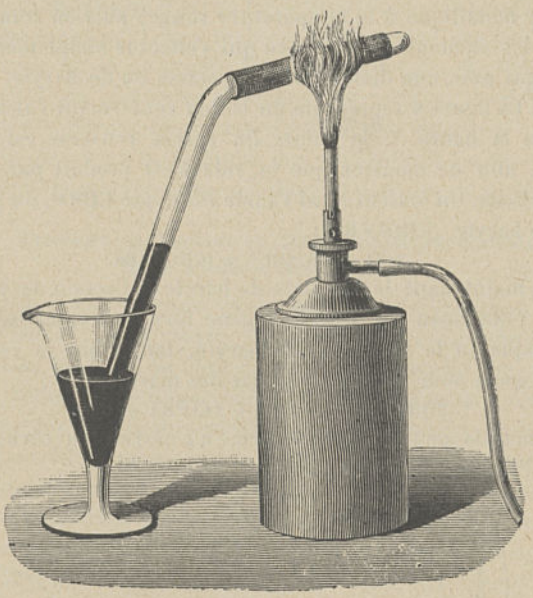


Fig. 5. — Synthèse de la benzine.

dant un quart d'heure. On constate l'acide cyanhydrique en le transformant en bleu de Prusse.

6. L'acétylène, enfin, peut être changé en benzine, C^6H^6, carbure plus condensé qui résulte de la réunion de trois molécules d'acétylène unies en une seule :

$$3C^2H^2 = C^6H^6.$$

On y parvient en chauffant l'acétylène au rouge, dans une cloche courbe, pendant une demi-heure (fig. 5) : le gaz se change peu à peu en un liquide, dont l'identité avec la benzine est facilement constatée.

7. Voici un tableau résumant ces diverses formations :

Points de départ de la réaction.				*Résultats de la réaction.*	
(Éléments)	$2C$	$+ 2H$	$=$	C^2H^2	(Acétylène)
(Acétylène)	C^2H^2	$+ H^2$	$=$	C^2H^4	(Éthylène)
(Éthylène)	C^2H^4	$+ H^2O$	$=$	C^2H^6O	(Alcool)
(Acétylène)	C^2H^2	$+ O + H^2O$	$=$	$C^2H^4O^2$	(Acide acétique)
(Acétylène)	C^2H^2	$+ 4O$	$=$	$C^2H^2O^4$	(Acide oxalique)
(Acétylène)	C^2H^2	$+ Az^2$	$=$	$2CAzH$	(Acide cyanhydrique)
(Acétylène)	$3C^2H^2$		$=$	C^6H^6	(Benzine)

8. Synthèse par réduction des éléments oxydés. — Nous allons maintenant établir par des exemples l'*échelle de réduction*, réciproque avec l'échelle de combustion.

Prenons comme point de départ l'eau et le gaz carbonique. Il s'agit d'enlever à ces composés leur oxygène, et d'unir leur carbone avec leur hydrogène. A cet effet, on change d'abord le gaz carbonique, CO^2, en oxyde de carbone, CO, par l'action du fer métallique à la température rouge; puis on combine l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau, ce qui s'effectue simplement par le contact prolongé du gaz avec une dissolution de potasse ou de baryte, soit à froid, soit mieux à 100°. La figure 6 représente un ballon renfermant l'alcali et l'oxyde de carbone. Dans la figure 7, la pointe du ballon renversé est cassée sous une couche d'eau, afin de montrer que le vide s'est produit par l'absorption de l'oxyde de carbone. On obtient ainsi l'acide formique CH^2O^2, ou plus exactement le formiate de baryte, $(CHO^2)^2Ba$:

$$2CO + Ba(OH)^2 = (CHO^2)^2Ba.$$

Soumettons maintenant le formiate de baryte à l'action de la chaleur : il se décompose de telle façon que tout l'oxygène forme un composé stable, comme le gaz carbonique ou le carbonate de baryte, tandis que le reste du carbone s'unit à l'hydrogène pour constituer le gaz des marais, CH^4 :

$$2(CHO^2)^2Ba = CH^4 + 2CO^3Ba + CO^2.$$

Le gaz des marais peut donc être formé au moyen du carbone du gaz carbonique et de l'hydrogène de l'eau.

Fig. 6 et 7. — Synthèse de l'acide formique.

En oxydant alors le gaz des marais par des méthodes indirectes, on peut le changer en alcool méthylique, CH^4O, et l'alcool méthylique devient le point de départ d'un grand nombre d'autres formations :

Points de départ de la réaction.					*Résultats de la réaction.*
		Formation de l'oxyde de carbone :			
(Gaz carbonique)	CO^2	— O	=	CO	(Oxyde de carbone)
		Formation de l'acide :			
(Oxyde de carbone)	CO	+ H^2O	=	CH^2O^2	(Acide formique)

Points de départ de la réaction. *Résultats de la réaction.*

Formation du carbure :

(Acide formique) $4CH^2O^2$ ..... $= 3CO^2 + 2H^2O + CH^4$ (Gaz des marais)

Formation de l'alcool :

(Gaz des marais) $CH^4 + O = CH^4O$ (Alcool méthylique)

On voit par ces exemples, qu'il serait facile de multiplier, comment la synthèse des matières organiques peut être réalisée. La fécondité des méthodes de synthèse est plus grande qu'on ne saurait l'imaginer d'abord : en effet, les lois générales sur lesquelles ces méthodes s'appuient permettent, non seulement de reproduire les êtres naturels, mais aussi de créer une infinité d'êtres artificiels, inconnus dans la nature et susceptibles des applications les plus fécondes, soit dans le domaine de la science pure, soit dans le domaine de l'industrie.

§ 7. — Travaux moléculaires de synthèse et d'analyse. Leur mesure thermique.

1. Au moment de la combinaison chimique, il y a précipitation des molécules les unes sur les autres : de là résulte un dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc de deux masses sensibles, animées d'une certaine vitesse, telles que deux boulets, ou un marteau projeté sur une enclume. En effet, chacune des masses moléculaires ainsi précipitées est animée de trois espèces de mouvements : mouvements de translation, surtout sensibles dans les gaz ; mouvements de rotation, propres aux gaz et aux liquides ; mouvements de vibration, qui existent dans les gaz, les liquides et les solides ; ces mouvements sont détruits ou transformés dans la formation du nouveau composé, par suite de la réunion des molécules constituantes. Les travaux effectués pendant ces divers changements se traduisent en général par des dégagements de chaleur.

Ainsi *la chaleur dégagée dans les réactions mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans ces réactions.* Ce principe fournit la mesure du travail des affinités chimiques ; il montre toute l'importance des mesures thermochimiques : la quantité de chaleur mise en jeu dans les réactions n'est pas une propriété physique quelconque, propre à caractériser un corps, telle que la densité, le point d'ébullition, l'indice de réfraction, etc. ; c'est, on le répète, la mesure même des travaux moléculaires.

Cette quantité dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système d'éléments qui entrent en réaction : elle est constante, de même que la somme des poids des éléments eux-mêmes.

2. Au point de vue thermochimique, les combinaisons peuvent être partagées en deux classes fondamentales, savoir :

1° Les *combinaisons exothermiques*, c'est-à-dire formées avec dégagement de chaleur : telles que l'oxydation ou la chloruration des métaux, la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène ou le chlore, l'union du chlore avec les carbures d'hydrogène, etc. ; ces combinaisons sont les seules qui soient susceptibles de se former directement, entre les corps purs ou isolés, et sans le concours d'énergies étrangères ou de dissolvants ;

2° Les *combinaisons endothermiques*, c'est-à-dire formées avec absorption de

chaleur, telles que l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsenié, l'eau oxygénée, etc. Ces combinaisons ne se forment pas directement, mais seulement avec le concours d'énergies étrangères, telles que celle de l'électricité, qui change l'état moléculaire du carbone en le réduisant en vapeur ; ou bien encore celle des doubles décompositions, où intervient une réaction chimique simultanée qui fournit le travail nécessaire. Cette intervention est utile, d'ailleurs, même pour déterminer les réactions exothermiques. Il en est particulièrement ainsi dans une multitude de synthèses organiques, dont les conditions générales relèvent ainsi de notions thermochimiques.

3. L'importance de ces notions apparaît également dans la comparaison du travail accompli lors des transformations fondamentales, telles que celles des carbures d'hydrogène homologues, des carbures plus ou moins hydrogénés, des carbures polymères; celles des alcools, des aldéhydes, des acides, des alcalis, des amides, des composés azoïques, etc. Elles se retrouvent partout et servent perpétuellement de guides pour le chimiste.

C'est ce que montre le tableau suivant :

C^2H^2 Acétylène	$+ H^2$	=	C^2H^4 Ethylène	dégage : + 43,5	Calories ;
C^2H^2 Acétylène	$+ 2H^2$	=	C^2H^6 Hydrure d'éthyle	dégage : + 81,4	»
C^2H^6 Hydrure d'éthyle	$+ O^2$	=	$C^2H^5(OH)$ Alcool	dégage : + 46,6	»
$C^2H^5(OH)$ Alcool	$+ O^2$	=	$C^2H^3O(OH) + H^2O$ Ac. acétique	dégage : + 47,9	»
C^2H^2 Acétylène	$+ O^4$	=	$C^2H^2O^4$ Ac. oxalique	dégage : + 255,7	»
$3C^2H^2$ Acétylène		=	C^6H^6 Benzine (gaz)	dégage : + 163	»

Il est donc nécessaire de connaître la chaleur de formation par les éléments des combinaisons résultant de l'union du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

4. Cette chaleur peut être mesurée dans un grand nombre de cas particuliers par la voie des réactions successives. Mais il existe une méthode générale, découverte par M. Berthelot, qui permet de ramener la chaleur de formation d'un composé quelconque à sa chaleur de combustion complète : il suffit d'évaluer la chaleur de combustion des éléments, changés en gaz carbonique et oxygène, et d'en retrancher la chaleur de combustion du composé. Soit, par exemple, l'alcool, C^2H^6O.

La combustion de 2 atomes de carbone :

$$C^2 + O^4 = 2CO^2, \quad \text{dégage : + 188,6 Calories.}$$

La combustion de 6 atomes d'hydrogène :

$$3H^2 + 3O = 3H^2O, \quad \text{dégage : + 207,0 Calories.}$$

Celle de l'oxygène ne dégageant évidemment rien, nous ferons la somme :

$$188,6 + 207 = 395,6 \text{ Calories.}$$

Brûlons maintenant une molécule d'alcool :

$$C^2H^6O \text{ (liquide)} + 6O = 2CO^2 + 3H^2O \quad \text{dégage : + 325,7 Calories.}$$

Or 395,6 — 325,7 = + 69,9 Calories.

Telle est la quantité de chaleur dégagée par l'union des éléments :

$$C^2 + H^6 + O = C^2H^6O \quad \text{dégage : } + 69{,}9 \text{ Calories.}$$

M. Berthelot a donné un procédé général pour déterminer la chaleur de combustion d'un composé quelconque, gazeux, liquide ou solide. Il consiste à opérer la combustion par l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, dans un appareil appelé *bombe calorimétrique*.

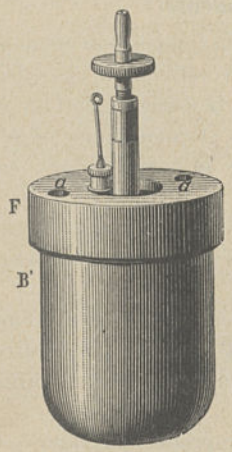


Fig. 8. — Bombe calorimétrique de M. Berthelot.

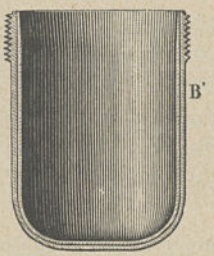


Fig. 9. — Récipient de la bombe calorimétrique.

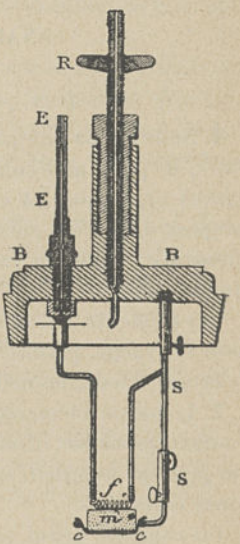


Fig. 10. — Disposition intérieure de la bombe calorimétrique.

La combustion, qui est généralement incomplète sous la pression atmosphérique, devient, au contraire, totale dans ces conditions.

5. La connaissance des chaleurs de combustion ne conduit pas seulement à l'étude des chaleurs de formation des composés organiques ; mais ces données sont d'une application industrielle continuelle pour l'évaluation de la valeur des divers combustibles. Elles servent également de base dans tous les calculs relatifs à la chaleur animale, à la respiration et au pouvoir nutritif des aliments.

CHAPITRE II

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. — FORMULES

§ 1er. — Analyse qualitative des éléments.

1. Nous allons dire par quelles méthodes on détermine la composition élémentaire, le poids moléculaire, la formule brute et la formule rationnelle des substances organiques. A cet effet, on commence par définir la matière que l'on se propose d'étudier; puis on pratique l'analyse qualitative et quantitative de ses éléments ; enfin on examine suivant quels rapports elle se combine avec les autres corps.

Les éléments des substances organiques sont : le carbone, l'hydrogène, souvent l'oxygène, parfois l'azote ; plus rarement le soufre, le phosphore, le chlore, le brome, l'iode, les métaux, etc.

2. L'analyse élémentaire d'une substance organique doit être précédée d'un examen préalable, destiné à établir si celle-ci est un composé défini, c'est-à-dire un *principe immédiat*, une *espèce chimique*, ou bien un mélange de divers principes immédiats.

Un composé défini est caractérisé par l'identité des propriétés physiques et chimiques de la masse primitive et de celles de toutes les parties dans lesquelles on peut la diviser, soit par des moyens mécaniques, soit par distillation, dissolution ou tout autre procédé qui n'en altère pas la nature. Ces propriétés physiques sont : la densité, la forme cristalline, le point d'ébullition sous une certaine pression, le point de fusion, le pouvoir rotatoire, le coefficient de solubilité, etc., etc.

3. Que la substance soit un composé défini ou un mélange de plusieurs composés, voici comment on procède à la reconnaissance de ses éléments, c'est-à-dire à son *analyse qualitative*.

1° On commence par rechercher si la substance contient du *carbone*. Cet élément se reconnaît : soit par la calcination en vase clos, qui laisse un résidu charbonneux avec les corps fixes; soit en dirigeant les vapeurs des corps volatils à travers un tube de porcelaine porté au rouge, dans lequel la plupart d'entre eux abandonnent un dépôt de charbon; soit en brûlant la substance par l'oxygène libre, ou par un oxyde métallique (oxyde de plomb, de cuivre, etc.), ce qui fournit du gaz carbonique, reconnaissable au moyen de l'eau de chaux.

2° Si le composé renferme de l'*hydrogène*, sa combustion par l'oxygène ou par un corps oxydant fournit de l'eau, substance caractéristique.

3° Si le composé renferme de l'*oxygène*, sa décomposition par la chaleur ou le passage de sa vapeur à travers un tube porté au rouge, fournira nécessairement de l'eau, du gaz carbonique ou de l'oxyde de carbone, toutes matières caractéristiques de la présence de l'oxygène.

4° Les substances organiques contenant de l'*azote* dégagent d'ordinaire des vapeurs d'ammoniaque, quand on les chauffe avec un hydrate alcalin. Toutes, chauffées, même en très petite quantité, jusqu'au rouge sombre dans un tube fermé par un bout, avec une trace de sodium, donnent un résidu renfermant du cyanure de sodium; après refroidissement, on reprend par un peu d'eau, on ajoute un mélange de sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer, et l'on acidule par l'acide chlorhydrique : la liqueur montre alors la coloration du bleu de Prusse, formé aux dépens de l'azote recherché.

5° et 6° Le *soufre* et le *phosphore* sont transformés et reconnus à l'état d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Pour cela, on projette dans un creuset rouge la matière à analyser, préalablement mélangée de carbonate et d'azotate de potasse. On reprend la masse par l'eau, et l'on recherche dans la liqueur les acides en question.

7° Le *chlore*, le *brome* et l'*iode* donnent des chlorures, des bromures et des iodures, faciles à caractériser, quand on chauffe au rouge les composés organiques chlorés, bromés ou iodés en présence de la chaux vive bien pure.

8° Les *matières minérales fixes*, lesquelles existent surtout dans les sels, sont décelées par le résidu qu'elles fournissent après incinération sur une lame de platine. Leur nature peut être déterminée par l'examen des cendres, en suivant les méthodes de la chimie minérale.

Dans le cas où l'on aurait affaire à des radicaux métalliques composés, volatils, il faudrait les brûler par l'oxygène libre, ou par un oxyde, et rechercher ensuite, par les procédés ordinaires, le métal dans les produits de la combustion.

§ 2. — Analyse quantitative des éléments.

1. La nature des corps simples composant la matière à analyser étant connue, on procède à l'*analyse quantitative*, c'est-à-dire à la détermination des proportions suivant lesquelles ces corps simples sont combinés.

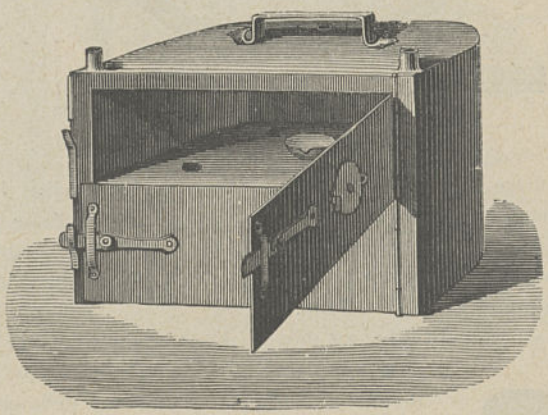


FIG. 11. — Étuve.

2. DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE. — Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'une substance ne renfermant pas d'autres éléments que le car-

bone, l'hydrogène et l'oxygène. La méthode que l'on suit alors a été indiquée en principe par Berzelius et Gay-Lussac; elle a reçu de Liebig des perfectionnements qui l'ont amenée à un degré de précision remarquable. Elle consiste à brûler la substance, en la chauffant à une température élevée au contact d'un oxyde métallique facilement réductible, tel que l'oxyde de cuivre. Le carbone et l'hydrogène se transforment en gaz carbonique et en eau, que l'on recueille séparément et que l'on pèse. Des deux poids trouvés on déduit les deux poids respectifs du carbone et l'hydrogène. L'oxygène se calcule par différence.

On agit habituellement sur des poids de matière qui varient entre 2 et 5 décigrammes. Lorsque la substance est susceptible de retenir l'humidité, on la dessèche préalablement ; à cet effet, on la maintient, jusqu'à ce que son poids reste constant, soit dans une étuve chauffée (fig. 11), soit sous une cloche, où elle est placée au voisinage d'un vase contenant un corps avide d'eau, tel que l'acide sulfurique (fig. 12).

La *combustion* s'opère dans un tube de verre peu fusible, de 10 à 15 millimètres de diamètre intérieur et de 75 à 80 centimètres de longueur. A l'une de ses extrémités, ce tube est étiré en pointe et fermé ; il est ouvert à l'autre.

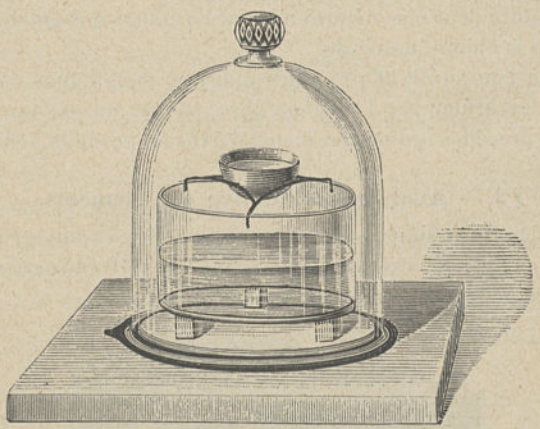


Fig. 12. — Cloche à dessécher.

L'oxyde de cuivre employé peut être préparé en grillant à l'air de la tournure de cuivre ; en le tamisant, on le partage en deux portions, l'une pulvérulente, l'autre formée de fragments plus grossiers. Avant d'en faire usage, on le porte au rouge, puis on le laisse refroidir à l'abri de l'air ; il est ainsi débarrassé des poussières organiques et de l'humidité.

On introduit au fond du tube, au moyen d'une main de cuivre (fig. 13), une courte colonne d'oxyde de cuivre grossier (10 centimètres de longueur), puis un mélange d'oxyde de cuivre fin avec la substance pesée (15 centimètres), celle-ci étant supposée fixe, puis encore un peu d'oxyde de cuivre au moyen duquel on a entraîné toute trace du mélange précédent restée sur les parois des vases dont on s'est servi ; enfin

Fig. 13.— Main de cuivre.

on achève de remplir le tube avec de l'oxyde de cuivre grossier. Quand la substance est liquide et volatile, on l'introduit dans le tube, après l'avoir enfermée et pesée dans une ampoule finement effilée, dont on casse la pointe au moment même.

Ceci fait, on dispose le tube sur une grille à analyse qui permettra de le chauffer au moyen des flammes d'une série de becs de gaz ; on l'y place sur une rigole demi-cylindrique en cuivre, en interposant de la magnésie en poudre ou une bande de toile d'amiante ; si le verre du tube n'est pas très résistant à la chaleur, on protège le tube en l'entourant d'une feuille de clinquant. On adapte alors à l'orifice, au moyen d'un bouchon fin, la série des appareils destinés à recueillir les produits de la combustion (fig. 14).

Le premier appareil, B, est un petit tube en U, plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et muni à ses extrémités de deux tubes recourbés, dont l'un porte une ampoule A, destinée à retenir l'eau condensée : il s'adapte exactement au bouchon. Les gaz qui proviennent de la combustion se dessèchent au

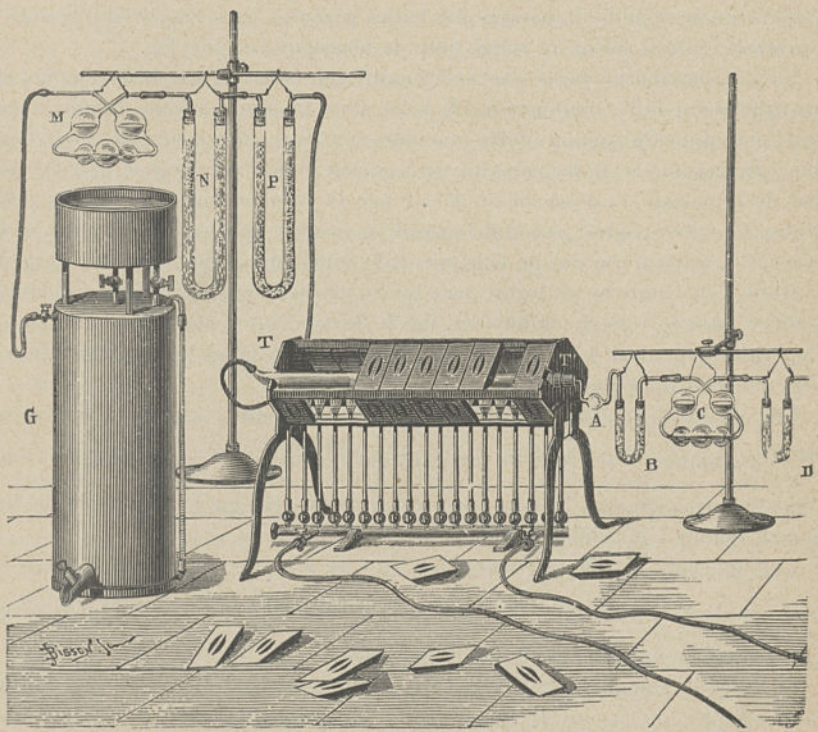


Fig. 14. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

contact de l'acide sulfurique : de telle sorte que, si l'on a pesé le tube avant l'expérience, en le pesant de nouveau après, on aura le poids de l'eau formée.

Le deuxième appareil, C, que l'on relie au premier par un tube de caoutchouc, est destiné à arrêter le gaz carbonique : on le désigne ordinairement sous le nom

de *tube de Liebig*. Il consiste en une suite de cinq boules reliées entre elles par des étranglements ou par des tubes étroits, et disposées de telle sorte qu'un gaz qui traverse l'appareil doit subir un contact répété avec le liquide placé à l'intérieur. On introduit dans le tube de Liebig une solution de potasse caustique de densité égale à 1,380 ; une solution plus dense mousserait par l'agitation, tandis qu'une solution moins dense abandonnerait beaucoup de vapeur d'eau au gaz sec qui doit la traverser.

Le troisième appareil, D, est un petit tube en U, garni de potasse caustique fondue. On le rattache au deuxième par un tube de caoutchouc. Il est destiné à arrêter surtout les petites quantités d'eau enlevées par le gaz sec à la solution de potasse. La somme des augmentations de poids constatées pour les deux tubes à potasse exprimera le poids du gaz carbonique formé pendant l'opération.

Les joints étant bien étanches, on porte d'abord au rouge sombre les parties du tube à combustion qui ne contiennent que de l'oxyde de cuivre, en protégeant les autres, s'il est nécessaire, au moyen d'écrans métalliques. On chauffe ensuite peu à peu le mélange de l'oxyde de cuivre avec la substance, en se réglant sur la rapidité du passage des bulles gazeuses dans l'appareil à boules C ; on arrive enfin à porter au rouge toute la longueur du tube TT'.

Une absorption ne tarde pas à se manifester dans l'appareil de Liebig ; elle marque la fin de la combustion. On brise alors la pointe fermée du tube à analyse, et l'on met la portion effilée en communication, par un tube de caoutchouc, avec un gazomètre G, fournissant un courant régulier d'oxygène, purifié en M par de la potasse, et desséché en N et P par de la ponce imbibée d'acide sulfurique. Le cuivre réduit pendant l'opération s'oxyde de nouveau, et avec lui les traces de charbon qui ont pu échapper à la combustion. Finalement, l'oxygène, cessant d'être absorbé, entraîne avec lui les traces d'eau et de gaz carbonique restées dans le tube à combustion. On le déplace lui-même par de l'air sec, et l'opération est alors terminée. Il ne reste plus qu'à peser les appareils pour la seconde fois, après les avoir laissé refroidir.

Une molécule d'eau, $H^2O = 18$ grammes, contient 2 atomes d'hydrogène, $H^2 = 2$ grammes : dès lors, en divisant par $\frac{18}{2}$ ou par 9 le poids d'eau trouvé dans l'analyse, on aura la quantité de l'*hydrogène* contenu dans le poids de substance soumis à la combustion.

Une molécule de gaz carbonique, $CO^2 = 44$ grammes, contient 1 atome de carbone, $C = 12$ grammes : dès lors, en prenant les $\frac{12}{44}$ ou les $\frac{3}{11}$ du poids de gaz carbonique trouvé, on aura le poids du *carbone*.

Si les poids réunis du carbone et de l'hydrogène égalent le poids de la substance brûlée, on en conclut que cette dernière ne renferme pas d'oxygène. Dans le cas contraire, la différence entre ces deux poids donne l'*oxygène*, à supposer qu'il n'y ait pas d'autre élément.

La même méthode est applicable à la détermination du carbone et de l'hydrogène des composés organiques renfermant de l'azote, du chlore, etc. On doit seulement se mettre à l'abri des erreurs que peuvent causer ces éléments.

L'azote, par exemple, donne souvent des dérivés oxygénés, qui, étant arrêtés

par l'acide sulfurique et la potasse, fausseraient l'analyse. Pour éviter cet accident, on place dans le tube à combustion, un peu avant son large orifice, une colonne de tournure de cuivre ; ce métal réduit les composés oxygénés de l'azote. Par le même artifice on arrête aussi le chlore, le brome et l'iode, qui pourraient s'échapper dans les combustions des substances chlorées, bromées ou iodées.

3. Dosage de l'azote. — La méthode la plus générale de dosage de l'azote est due à Dumas. Elle consiste essentiellement à brûler la matière avec de l'oxyde de cuivre, à recueillir le mélange gazeux dégagé, à isoler l'azote qu'il renferme et à mesurer son volume.

On se sert d'un tube analogue à celui employé pour le dosage du carbone, mais un peu plus long. On introduit au fond 20 ou 25 grammes de bicarbonate de soude, puis successivement de l'oxyde de cuivre grossier (10 centimètres de longueur), le mélange de matière à analyser et d'oxyde de cuivre fin (15 centimètres), l'oxyde de cuivre ayant servi au lavage des vases (10 centimètres), une colonne d'oxyde de cuivre grossier (25 centimètres) et une colonne de tournure de cuivre (25 centimètres) ; enfin on entoure le tube de clinquant et on le dispose sur une grille. A l'orifice on adapte, au moyen d'un bouchon fin, un tube à trois branches, dont l'une, horizontale, reçoit les gaz dégagés ; une autre, verticale, est disposée de manière à les conduire sur une cuve à mercure placée à plus de 80 centimètres en contre-bas de la grille à combustion. La dernière branche, beaucoup plus courte, met le tout en communication avec une machine à faire le vide.

On commence par enlever exactement l'air contenu dans l'appareil : on fait le vide et le mercure s'élève dans la longue branche du tube à dégagement ; on chauffe ensuite légèrement une portion du bicarbonate de soude, pour en dégager du gaz carbonique, et l'on fait de nouveau le vide. Cette double opération ayant été répétée plusieurs fois, l'air est entièrement expulsé et le gaz carbonique recueilli sur la cuve est devenu complètement absorbable par la potasse.

On place alors sur la cuve à mercure une cloche renversée, garnie de mercure et contenant un peu de potasse caustique, et l'on procède à la combustion en opérant comme pour le dosage du carbone. Le mélange gazeux formé se rend sous la cloche, la potasse absorbe le gaz carbonique, et l'azote s'accumule.

L'opération terminée, on chauffe le reste du bicarbonate de soude, et l'acide carbonique dégagé chasse devant lui dans la cloche l'azote resté dans l'appareil.

Après avoir exactement absorbé l'acide carbonique dans la cloche, on transporte celle-ci, avec l'azote qu'elle renferme, sur une cuve à eau : il ne reste plus qu'à mesurer le volume du gaz V en centimètres cubes et sa température t.

H étant la pression barométrique au moment de l'expérience, f la tension de la vapeur d'eau à $t°$, et $0^{gr},001256$ le poids d'un centimètre cube d'azote à 0°, on a pour le volume V_0 de l'azote sec, ramené à 0° et à la pression $0^{m},760$:

$$V_0 = \frac{V}{1+0,00367t} \times \frac{H-f}{0,760} ; \text{ son poids est dès lors } P = \frac{V}{1+0,00367t} \times \frac{H-f}{0,760} \times 0,001256.$$

Ce mode d'analyse est applicable à toutes les substances azotées indistinctement.

4. On fait encore usage d'un autre procédé beaucoup plus rapide, mais qui ne

peut être employé pour certains corps très riches en azote, non plus que pour ceux dans lesquels l'azote est à l'état de composé oxygéné. Il est basé sur ce fait que les hydrates alcalins, à haute température, dégagent à l'état d'ammoniaque tout l'azote des matières organiques, autres que celles qui viennent d'être exceptées (MM. Will et Varrentrapp). On n'emploie pas, il est vrai, les hydrates alcalins purs, parce que ces substances, très fusibles, détruiraient les vases de verre ; on les remplace par un mélange intime des hydrates alcalins avec la chaux, mélange peu fusible connu sous le nom de *chaux sodée*. On opère dans un tube à combustion plus court que les précédents (fig. 15). Au fond du tube on introduit quelques grammes d'oxalate de chaux pur et sec AB, puis successivement de la chaux sodée concassée BC (10 centimètres de longueur), le mélange de chaux sodée et de matière à analyser CD (15 centimètres), la chaux sodée ayant servi

FIG. 15. — Dosage de l'azote.

au lavage des vases DE (10 centimètres), et enfin de la chaux sodée concassée EF (20 centimètres), que l'on maintient en FG par un tampon d'amiante. A l'orifice on adapte un tube à trois boules, contenant un volume exactement mesuré d'acide sulfurique titré (Peligot) : l'ammoniaque formée dans la réaction opérée par la chaleur, neutralise partiellement l'acide sulfurique que les gaz traversent pour s'échapper. Il est facile, par un essai acidimétrique, de déterminer le poids d'acide SO^4H^2 ainsi neutralisé. Ce poids, multiplié par 0,2857, donne celui de l'azote.

En additionnant la matière à analyser d'un mélange à parties égales d'hyposulfite de soude et d'acétate de soude, préalablement fondus ensemble dans leur eau de cristallisation sans chasser celle-ci, on rend la méthode applicable à presque toutes les matières organiques azotées, et même à des mélanges, tels que la terre végétale ou les plantes, qui renferment à la fois des nitrates et des sels ammoniacaux. Il est nécessaire d'opérer dans des tubes de verre larges, pour éviter les obstructions dues à l'hydratation de la chaux.

5. Une méthode fort employée aujourd'hui pour doser l'azote (M. Kjeldahl) consiste à maintenir pendant quelques heures la substance au contact de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et bouillant : l'azote est transformé en sulfate d'ammoniaque. La transformation est activée par l'addition de divers oxydants ; 1 gramme de mercure agit efficacement comme tel, après s'être changé en sulfate. Le produit, dilué et additionné de soude pure en léger excès, laisse échapper à la distillation toute l'ammoniaque. Cette ammoniaque recueillie dans l'acide sulfurique titré est déterminée par un dosage volumétrique semblable à celui indiqué plus haut.

6. DOSAGE DU SOUFRE. — Le soufre qui se rencontre dans divers principes organiques se dose d'ordinaire sous forme de sulfate de baryte. On dirige lente-

ment la vapeur du corps sur du carbonate de potasse pur, chauffé au rouge sombre ; on suroxyde ensuite les produits par un courant d'oxygène, ce qui change tout le soufre en sulfate de potasse ; ce dernier est enfin transformé en sulfate de baryte.

On peut aussi doser le soufre par combustion instantanée de la matière organique dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique (p. 13), en présence de l'eau ; le soufre est changé en acide sulfurique.

7. Dosage du phosphore. — On dose le phosphore d'une manière analogue, au moyen du carbonate de potasse, en le ramenant à l'état de phosphate de potasse, puis de phosphate ammoniaco-magnésien. On peut également opérer la combustion dans la bombe calorimétrique.

8. Dosage du chlore, etc. — Le *chlore* fait partie d'un grand nombre de principes artificiels, quoiqu'il ne se rencontre jamais dans les principes organiques naturels. On le dose en décomposant le composé organique chauffé au rouge dans un long tube avec de la chaux pure, ce qui change le chlore en chlorure de calcium. On dissout le contenu du tube dans l'acide azotique étendu, puis on précipite le chlore sous forme de chlorure d'argent.

Même procédé pour le *brome* et pour l'*iode*.

9. Dosage des métaux. — Enfin les métaux se déterminent, en général, sous la forme d'oxydes ou de sels, en faisant concourir l'oxydation et l'incinération.

§ 3. — Poids moléculaires des principes organiques. — Leur détermination fondée sur l'analyse chimique.

Les éléments d'un principe organique étant connus, ainsi que leurs rapports, il s'agit de fixer la formule de ce principe. C'est à quoi on parvient en déterminant d'abord le *poids relatif de sa molécule*, autrement dit son *poids moléculaire* rapporté à celui de l'atome d'hydrogène pris pour unité, le nom de *molécule* étant donné à la plus petite quantité du composé pouvant exister à l'état libre.

Or le poids moléculaire relatif, ou, comme on dit par abréviation, le *poids moléculaire* des substances organiques, se détermine en vertu des mêmes notions que le poids moléculaire relatif des substances minérales, c'est-à-dire en se fondant sur la composition des combinaisons qu'une matière organique considérée forme avec des éléments ou des composés bien connus.

Citons quelques exemples : 1° Soit un *acide*, l'acide formique. Faisons agir sur lui un métal monovalent, tel que le sodium ; il se produit un formiate avec dégagement d'hydrogène. Eh bien, le poids de la molécule de l'acide formique est le poids de cet acide, qui s'unit avec 1 atome de métal pour former le sel. Mais, dans la réaction précédente, il se dégage 1 atome d'hydrogène : l'hydrogène étant l'unité à laquelle on rapporte les poids des atomes aussi bien que ceux des molécules des composés, on peut dire encore que le poids moléculaire de l'acide formique est le poids de cet acide qui dégage 1 gramme d'hydrogène par l'action d'un métal. On trouve ainsi pour le poids moléculaire de l'acide formique le nombre 46.

Dans la pratique, on analyse de préférence un sel tout formé. Le formiate de sodium, par exemple, étant trouvé contenir 33,33 de sodium pour 100, le poids de sel contenant 1 atome de sodium, Na = 23, est dès lors 68, et le poids de

matière organique qu'il contient 68 — 23 = 45 ; à ce dernier poids, il convient, pour avoir celui de la molécule de l'acide, d'ajouter le poids de l'hydrogène remplacé par le sodium lors de la formation du sel, soit 1. On a ainsi 46 comme poids moléculaire de l'acide formique. On arrive encore au même résultat en déterminant le rapport entre le carbone et le métal.

2° On déterminera de même le poids moléculaire d'un *alcali* organique, en cherchant le poids de cet alcali qui s'unit avec 1 molécule d'un acide monobasique connu, tel que l'acide chlorhydrique. Dans la pratique, on analyse surtout le sel double, formé par l'union de ce chlorhydrate avec le bichlorure de platine.

3° Le poids moléculaire d'un *alcool* peut être déterminé en cherchant le poids de cet alcool qui s'unit avec 1 molécule d'un acide connu, pour former un éther dont on détermine la composition.

4° Le poids moléculaire de la plupart des *carbures d'hydrogène* peut être fixé de même, en les combinant avec les hydracides. Ainsi le gaz oléfiant s'unit directement à l'acide iodhydrique, en formant de l'éther iodhydrique, que l'on analyse.

Les carbures qui échappent à cette règle peuvent être attaqués par le chlore, qui donne naissance à des produits dérivés, en remplaçant l'hydrogène par atomes successifs. La composition de ces produits, comparée au poids atomique connu du chlore, permet de calculer le poids moléculaire du carbure d'hydrogène.

C'est donc par l'analyse que le poids moléculaire d'un principe organique peut être déterminé d'ordinaire. Dans cette étude, de même qu'en chimie minérale, on rencontre des cas douteux : ce sont, en particulier, ceux dans lesquels le corps minéral, qui sert de terme de comparaison, contracte plusieurs combinaisons avec le principe organique. Par exemple, l'acide tartrique et la potasse forment deux sels définis ; l'acétylène et l'acide iodhydrique donnent naissance à deux iodhydrates ; le chlore et le gaz des marais engendrent quatre dérivés distincts par substitution, etc. On lève souvent cette difficulté en considérant que les combinaisons dont il s'agit obéissent nécessairement à la loi des proportions multiples ; en général, il suffira donc de choisir la plus simple de ces combinaisons pour fixer le poids cherché. Plus généralement encore, on prendra le poids moléculaire qui satisfait le mieux à l'ensemble des réactions et des transformations. Enfin, si le composé dont il s'agit dérive par une réaction nette d'un autre composé dont le poids moléculaire est certain, la relation ainsi établie entre les deux corps permet de fixer le poids moléculaire du premier : l'aldéhyde C^2H^4O dérivant de l'alcool par perte de H^2, ce fait indique que le poids moléculaire de l'aldéhyde est 44, celui de l'alcool étant bien connu et fixé à 46.

§ 4. — Poids moléculaires des principes organiques. — Leur détermination fondée sur les propriétés physiques.

Les renseignements analytiques dont l'emploi vient d'être indiqué ne suffisent pas toujours pour établir le poids moléculaire d'un composé organique ; il en est ainsi notamment pour les corps neutres, dépourvus de relation bien nette avec quelque substance voisine, à poids moléculaire certain. On peut souvent être fixé à l'égard de ces matières par plusieurs de leurs propriétés physiques. On a fondé, en effet, sur cet ordre de considérations des méthodes générales de

détermination des poids moléculaires qu'on utilise, en outre, fréquemment pour contrôler l'exactitude des nombres fournis par les méthodes chimiques.

Les densités gazeuses, les températures de solidification et les températures d'ébullition des dissolutions, la pression osmotique et la tension superficielle des liquides ont été utilisées dans ce but.

I. — *Emploi des densités gazeuses.*

1. Gay-Lussac a formulé, en 1808, les lois qui, dans les réactions chimiques, règlent les relations de volume des composants et des composés, tous étant pris à l'état gazeux. Dès 1811, Avogadro, guidé par des considérations relatives à ces lois et aussi à la loi de Mariotte, a formulé une hypothèse à laquelle Ampère fut également conduit en 1814 par une voie quelque peu différente. Cette hypothèse, sensiblement modifiée par la suite, s'énonce d'ordinaire aujourd'hui de la manière suivante : *Volumes égaux des différents gaz ou vapeurs contiennent le même nombre de molécules ;* d'après cela *les molécules des différents corps composés, en prenant la forme gazeuse, occupent toutes le même volume ;* d'après cela aussi *les poids des molécules de deux gaz différents sont proportionnels aux poids de volumes égaux de ces gaz,* c'est-à-dire *aux densités de ces mêmes gaz.* Toutefois, c'est beaucoup plus tard seulement que Dumas a fondé sur les *lois de Gay-Lussac,* dites *lois des volumes,* l'application des densités gazeuses à la détermination des poids moléculaires.

2. L'expérience a établi que les principes chimiques dont les poids moléculaires sont bien connus, étant pris sous ces poids moléculaires et réduits en vapeurs, occupent le même volume, dans des circonstances identiques de température et de pression ; on a généralisé et on a admis que ce fait doit se présenter également pour tous les composés chimiques. L'expérience a montré de plus que ce volume commun à tous les composés est double de celui occupé dans les mêmes conditions physiques par 1 gramme d'hydrogène (H = 1). On a exprimé cette double relation en disant que *les poids moléculaires de tous les composés chimiques correspondent à 2 volumes de vapeur,* le volume occupé par 1 gramme d'hydrogène étant pris pour unité de volume. Ceci conduit à admettre que *les poids moléculaires relatifs de tous les composés chimiques sont les poids de ces corps qui, vaporisés, occupent le même volume que 2 grammes d'hydrogène.* Le volume occupé par 1 gramme d'hydrogène, à 0° et sous la pression $0^{m},760$, étant $11^{lit},1358$, un composé chimique, pris sous son poids moléculaire et vaporisé, occupera un volume double, soit $22^{lit},2716$.

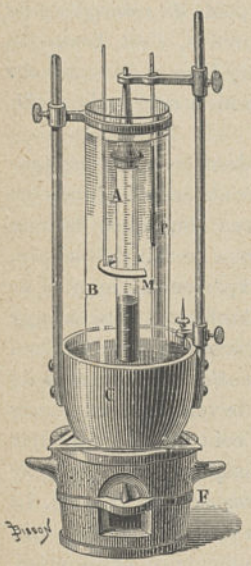
Les poids de volumes égaux de différents gaz étant entre eux comme les densités de ces gaz, il résulte de ce qui précède que *les poids moléculaires des composés gazeux sont proportionnels aux densités des gaz qu'ils constituent.*

D'après cette relation générale, il suffira de connaître la densité gazeuse d'un principe organique pour en conclure son poids moléculaire. Par exemple, la densité du gaz oléfiant, rapportée à l'air et mesurée sous la pression $0^{m},760$, à la température de 0°, étant 0,9784, 1 litre de ce gaz pèse $0,9784 \times 1,293 = 1^{gr},2651$, et par suite $22^{lit},2716$ pèsent 28 grammes ; le poids moléculaire du gaz oléfiant est donc représenté par 28, l'atome d'hydrogène étant supposé peser 1. De même, la densité de vapeur de l'éther ordinaire étant 2,21 par rapport à l'air,

1 litre de vapeur d'éther pèse $2{,}21 \times 1{,}293 = 2{,}8573$, et $22^{lit},2716$ pèsent 74 grammes ; 74 est donc le poids moléculaire de l'éther ordinaire.

Si la densité gazeuse était évaluée par rapport à l'hydrogène pris pour unité, *cette densité doublée se confondrait avec le poids moléculaire.* Or, d'autre part, la densité rapportée à l'air, multipliée par le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène, $\frac{1}{0{,}06947}$, donne la densité rapportée à l'hydrogène. *En multipliant la densité gazeuse d'un composé organique, exprimée par rapport à l'air, par le double du rapport de la densité de l'air à la densité de l'hydrogène,* soit par $\frac{2}{0{,}06947}$, *on obtient* dès lors *le poids moléculaire de ce composé.* Par exemple, la densité de vapeur de l'alcool ordinaire étant 1,61 par rapport à l'air, cette densité, multipliée par $\frac{2}{0{,}06947}$, donne 46, le poids moléculaire de l'alcool.

Inversement le poids moléculaire P d'un principe défini étant connu, on calcule aisément la *densité gazeuse théorique* D, par comparaison avec l'hydrogène dont la densité est 0,06947. On a, en effet, $\frac{P}{2} = \frac{D}{0{,}06947}$ et par suite $D = P\,\frac{0{,}06947}{2}$. *En multipliant le poids moléculaire par la moitié de la densité de l'hydrogène, on a donc la densité de vapeur théorique.*



G. 16. — Appareil de Gay-Lussac pour les densités gazeuses.

Ce qui précède donnant en chimie organique une grande importance à la connaissance des densités gazeuses, nous indiquerons les principales méthodes permettant de mesurer ces dernières.

3. Détermination des densités gazeuses. — 1° Procédé de Gay-Lussac. — On prend un poids déterminé de substance, pesé dans une petite ampoule, et on l'introduit dans une éprouvette graduée A, retournée sur le mercure et remplie de ce métal. Cette éprouvette est entourée d'un manchon B (fig. 16) garni d'un liquide transparent. L'ampoule étant brisée, on échauffe le tout jusqu'à ce que la substance soit complètement vaporisée. On mesure alors le volume de la vapeur, ainsi que la température du liquide du manchon et la pression à laquelle la vapeur est soumise. Ces données acquises, on calcule quel est le poids d'air qui occuperait le même volume, à la même température et à la même pression. Le rapport entre le poids de la vapeur, c'est-à-dire le poids du contenu de l'ampoule, et ce poids d'air exprime la densité de la vapeur.

En multipliant ce rapport par le poids du litre d'air réduit à 0° et $0^{m},760$, c'est-à-dire par 1,2932, on a le poids P_0 de 1 litre de la vapeur, supposée réduite à la même température et à la même pression. Le coefficient de dilatation de l'air étant α, à une température t et à une pression H, le poids P de la

vapeur devra être $P = \frac{P_0}{1 + \alpha t} \times \frac{H}{0{,}760}$, pourvu que cette vapeur suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. On s'en assure en faisant plusieurs déterminations de la densité à des températures et des pressions différentes. Il est quelques substances qui ne satisfont pas à cette condition au voisinage de leur point d'ébullition sous la pression normale ; elles la remplissent à une centaine de degrés plus haut (Cahours).

2° Procédé de W. Hofmann. — Ce procédé constitue une modification de celui de Gay-Lussac. On l'applique à l'aide d'un appareil représenté ci-dessous (fig. 17).

L'éprouvette, qui renferme un poids connu de la substance, est entourée d'un

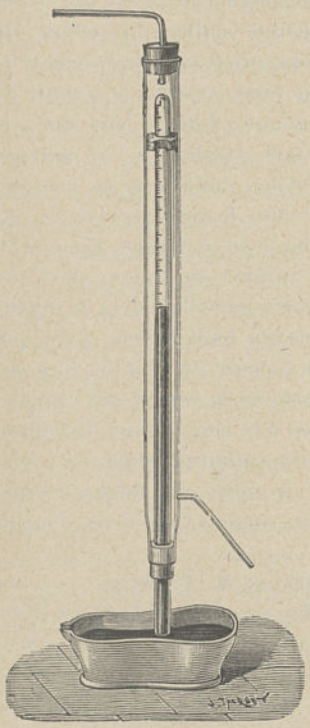


Fig. 17. — Appareil de W. Hofmann pour les densités gazeuzes.

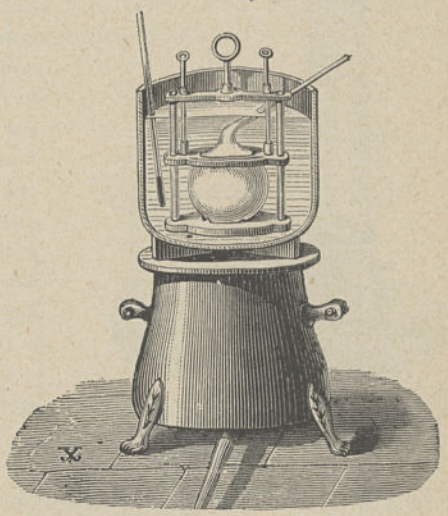


Fig. 18. — Appareil de Dumas pour les densités gazeuses.

manchon dans lequel circule un courant de vapeur, destiné à maintenir l'éprouvette à une température fixe, telle que 100° s'il s'agit de la vapeur d'eau. La température de la substance gazeuse est ainsi connue d'une façon plus certaine qu'avec le dispositif de Gay-Lussac, et le maniement de l'appareil lui-même est plus facile.

3° Procédé de Dumas. — On opère sur un volume fixe de vapeur, en faisant varier le poids de la matière, contrairement à ce qui arrive dans le procédé de Gay-Lussac. A cet effet, on introduit dans un ballon pesé (fig. 18) un poids quelconque, suffisamment grand, de la substance et on effile le col du ballon ;

ou bien encore, lorsque la substance est liquide, on y plonge la pointe ouverte du col étiré du ballon, que l'on a pesé plein d'air et dont on a dilaté l'air intérieur par la chaleur, ce qui fait pénétrer le liquide pendant le refroidissement. On chauffe le ballon dans un bain d'huile ou d'alliage, à une température fixe, supérieure au point d'ébullition de la matière. Celle-ci se réduit en vapeur, chasse l'air du ballon, qu'elle remplit en totalité. Quand le ballon a pris la température du bain, tout est vaporisé ; on ferme alors au chalumeau la pointe effilée du ballon. On enlève celui-ci, on le laisse refroidir et on le pèse. On brise ensuite la pointe du ballon immergée dans le mercure ; la vapeur s'étant condensée, le mercure remplit le ballon ; une pesée du mercure qui garnit ainsi le vase permet de calculer le volume de ce dernier. Comme on connaît le volume du ballon, ainsi que l'excès de poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air, que l'on a pesé d'abord, on peut dès lors calculer le poids de la vapeur qui remplissait le ballon à la température du bain et sous la pression atmosphérique. Ce poids, divisé par le poids du même volume d'air dans les mêmes conditions, fournit la densité.

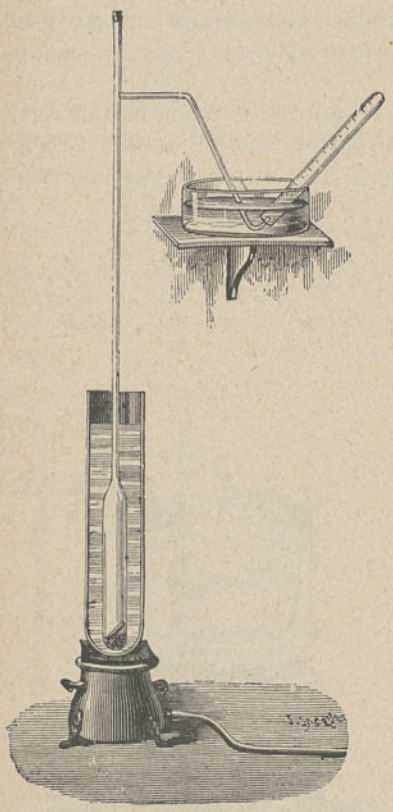


Fig. 19. — Appareil de M. V. Meyer pour les densités gazeuses.

4° Procédé de M. V. Meyer. — Cette méthode, dite aussi *par déplacement d'air*, est plus expéditive mais moins exacte que les précédentes. On y mesure le volume de l'air déplacé par un poids donné de vapeur. A cet effet, un tube thermométrique, de grandes dimensions (fig. 19), étant préalablement chauffé dans un bain d'huile ou d'air, on y introduit par sa très longue tubulure verticale un poids connu du corps à expérimenter, contenu dans un petit tube, et l'on bouche aussitôt. Dès qu'elle est parvenue à la partie inférieure de l'appareil, la matière se vaporise brusquement et déplace un certain volume d'air, que l'on recueille sur l'eau par un tube à dégagement latéral. Ce volume, corrigé de l'erreur apportée dans sa mesure par la vapeur d'eau, est précisément égal au volume de la vapeur produite, ramené par le calcul à la même température et à la même pression. Le poids de la vapeur étant connu, ainsi que le poids d'un égal volume d'air dans des conditions identiques, la densité se calcule aisément. On a, en effet, $D = \frac{P}{V \times 0{,}001293} \times \frac{0{,}760\ (1 + 0{,}003665\ t)}{B - e}$, D étant la

densité, P le poids de la substance, V le volume de l'air, t la température de l'eau, B la hauteur barométrique réduite à 0°, et e la tension de la vapeur d'eau à t°.

II. — *Emploi des propriétés des dissolutions.*

1. Abaissement du point de congélation. — Lorsqu'on refroidit un corps liquide, dans des conditions telles que la surfusion ne puisse se produire, il se solidifie à une température constante, identique à sa température de fusion. Lorsqu'il tient en dissolution une matière étrangère, son point de solidification se trouve abaissé proportionnellement au poids de la matière dissoute (*loi de Blagden*). Après Blagden, Rüdorff et M. de Coppet, M. Raoult a étudié les lois de cet abaissement. Il a constaté que si, dans une quantité constante d'un dissolvant liquide et cristallisable, on dissout séparément divers composés pris en des poids proportionnels aux poids moléculaires de chacun d'eux, l'abaissement que subit le point de congélation du dissolvant reste constant (*loi de Raoult*). Il résulte de là que l'abaissement produit par 1 partie d'un composé, dissoute dans 100 parties d'un dissolvant (*coefficient d'abaissement*), étant multiplié par le poids moléculaire, donnera un nombre constant pour chaque dissolvant, 50 pour la benzine, 39 pour l'acide acétique, 18,5 pour l'eau, 68 pour le phénol, etc. ; ce nombre constant est l'*abaissement moléculaire de congélation* du dissolvant.

D'une manière générale, N étant l'abaissement du point de congélation d'une dissolution, P le poids de la substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant, M le poids moléculaire du corps dissous, et A l'abaissement moléculaire du dissolvant, on a $\frac{NM}{P} = A$, c'est-à-dire $M = \frac{AP}{N}$.

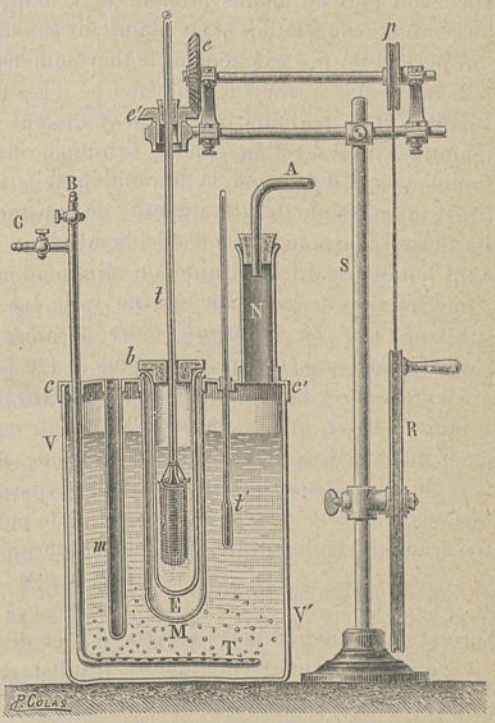


Fig. 20. — Appareil cryoscopique de M. Raoult.

M. Raoult a fondé sur ces relations une méthode aujourd'hui fort utilisée de détermination des poids moléculaires, la *méthode cryoscopique*. Si, en effet, on dissout 1 partie d'un corps dans 100 parties d'un dissolvant, la benzine, par exemple, dont on connaît le point de congélation et l'abaissement moléculaire A = 50 ; si, de plus, on détermine l'abaissement (N degrés) de la tempéra-

ture de congélation de la benzine causé par la dissolution du corps, d'après ce qui précède $\frac{50}{N}$ sera le poids moléculaire du corps dissous.

Pour la pratique de la *cryoscopie*, M. Raoult se sert d'une éprouvette en verre mince E (fig. 20), contenant le liquide dont on veut déterminer le point de congélation, et fixée par un bouchon dans l'axe d'une autre éprouvette M, un peu plus grande et garnie d'air sec. L'ensemble de ces éprouvettes est plongé dans un liquide destiné à effectuer la réfrigération, soit par exemple du sulfure de carbone, enfermé dans un vase exactement clos VV', à la partie inférieure duquel l'aspiration d'une trompe agissant en A fait passer un courant d'air sec, arrivant par le tube T; l'évaporation du sulfure de carbone produit une réfrigération énergique, qu'on règle en modérant la vitesse de l'air sec par le robinet B. La température du liquide à congeler est donnée par un thermomètre très sensible *t*, occupant l'axe de l'éprouvette, et jouant en même temps le rôle d'agitateur; à cet effet, le réservoir porte, fixée par des fils de platine formant ressort, une petite spirale de toile de platine *l*, et un dispositif approprié, R*pee'*, permet de faire tourner le thermomètre autour de son axe. On agite pendant le refroidissement; bientôt la cristallisation commence après une surfusion plus ou moins prononcée; la température remonte immédiatement au point de congélation et s'y maintient pendant la durée de la solidification, ce qui permet de lire exactement le thermomètre.

2. Élévation du point d'ébullition. — La température d'ébullition d'un corps volatil s'élève toujours quand on y dissout un corps fixe. Si l'on dissout des quantités diverses d'une même substance fixe dans un poids constant d'un liquide volatil déterminé, la diminution de la tension de vapeur du liquide volatil est proportionnelle à la quantité de substance fixe dissoute (*loi de Wüllner*). De plus, si l'on dissout 1 molécule de substance fixe quelconque dans 100 grammes d'un liquide volatil déterminé, on diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction de sa valeur, qui ne varie pas sensiblement avec la nature de la substance fixe (*loi de Raoult*). Cette dernière loi est encore exacte lorsque le corps dissous, sans être fixe, bout à plus de 120 degrés au-dessus du dissolvant; elle présente des relations étroites avec celle sur laquelle est fondée la cryoscopie; comme celle-ci, elle a fourni à M. Raoult une méthode de détermination des poids moléculaires, la *méthode tonométrique*. M étant, en effet, le poids moléculaire du corps dissous, A une constante propre à chaque liquide volatil (*diminution moléculaire de tension de vapeur*), P le poids de la substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant, *f* la tension de vapeur du dissolvant, et *f'* la tension de vapeur de la dissolution, on a $\frac{(f-f')M}{fP} = A$, d'où $M = \frac{AfP}{f-f'}$, relation qui permet de calculer M après mesure de *f* et de *f'*.

La *tonométrie* donne en pratique des résultats moins avantageux que la cryoscopie.

On peut mesurer directement les tensions de vapeurs, mais il est plus commode de déterminer les températures d'ébullition, la diminution de tension se traduisant par une élévation E de la température d'ébullition. Dans ce dernier cas, on a $M = \frac{BP}{E}$, B étant un facteur constant, propre à chaque liquide : 25 pour

la benzine, 21,5 pour l'éther, 16,8 pour l'acétone, 11,5 pour l'alcool, 5,2 pour l'eau, etc. La proportion du corps dissous (P) ne doit jamais dépasser 15 pour 100.

3. Pression osmotique. — Les lois physiques auxquelles obéissent les corps pris à l'état gazeux sont applicables également aux corps pris à l'état de dissolutions étendues (M. Van t'Hoff). A ce point de vue, la tension de vapeur est comparable à la *pression osmotique*, c'est-à-dire à la pression suivant laquelle un corps dissous tend à traverser une paroi poreuse, baignée d'un côté par la dissolution, et de l'autre par le dissolvant pur. Le calcul permet d'établir que la pression osmotique est égale à la pression qu'exercerait sur la paroi de son contenant la substance vaporisée sous un volume égal à celui de la dissolution. S'il en est ainsi, les relations signalées plus haut entre les tensions de vapeur et les poids moléculaires se retrouvent entre les pressions osmotiques et les poids moléculaires.

L'insuffisance des méthodes de détermination de la pression osmotique a limité jusqu'ici les applications de cet ordre de considérations.

§ 5. — Formules en général.

1. Signification des formules. — L'analyse fournit la composition centésimale d'un corps; cette donnée ne suffit pas pour établir la formule de ce corps. Il existe, en effet, une infinité de formules représentant cette composition.

Soit, par exemple, l'acide formique. D'après l'analyse élémentaire, 100 parties de cet acide renferment 26,10 de carbone, 4,35 d'hydrogène et 69,55 d'oxygène. En divisant chacun de ces nombres par le poids atomique de l'élément auquel il correspond, on a la même relation exprimée en nombre d'atomes de chaque élément :

$$\frac{26,10}{12} = 2,175\,; \qquad \frac{4,35}{1} = 4,35\,; \qquad \frac{69,55}{16} = 4,35\,;$$

c'est-à-dire que, dans l'acide formique, C : H : O = 2,175 : 4,35 : 4,35. En divisant le tout par 2,175, la même relation est traduite en nombres entiers, et l'on a C : H : O = 1 : 2 : 2. La formule la plus simple, assignée ainsi par l'analyse à l'acide formique, est CH^2O^2; mais, d'autre part, $C^2H^4O^4$, $C^3H^6O^6$, $C^4H^8O^8$, $C^5H^{10}O^{10}$, etc., représentent également les mêmes relations de quantités entre les composants.

Or *on est convenu de représenter dans les formules non seulement la composition, mais encore le poids moléculaire des corps.* Le poids moléculaire de l'acide formique, déterminé par l'analyse des formiates aussi bien que par les méthodes physiques, étant 46, on devra choisir pour représenter cet acide, entre toutes les formules précitées, celle qui correspond à un poids total de matière égal à 46, c'est-à-dire $CH^2O^2 = 12 + 2 + 32 = 46$.

2. Formules brutes. — Les formules déterminées par les considérations précédentes sont des *formules brutes*. Elles suffisent et même elles sont plus claires que toute autre dans beaucoup de réactions. Cependant elles ne permettent pas de distinguer les uns des autres les corps nombreux qui ont à la fois la même composition centésimale et le même poids moléculaire ; d'ailleurs il est souvent nécessaire d'aller plus loin pour exprimer la suite des transformations des composés organiques. Par exemple, l'éther acétique est décomposé : 1° par l'eau, en acide acétique et alcool :

$$C^4H^8O^2 + H^2O = C^2H^4O^2 + C^2H^6O\,;$$

2° Par la potasse, en acétate de potassium et alcool :

$$C^4H^8O^2 + KOH = C^2H^3O^2K + C^2H^6O;$$

3° Par les agents oxydants, en aldéhyde et acide acétique :

$$C^4H^8O^2 + O = C^2H^4O + C^2H^4O^2;$$

4° Par l'ammoniaque, en acétamide et alcool :

$$C^4H^8O^2 + AzH^3 = C^2H^5AzO + C^2H^6O; \text{ etc.}$$

Bref, l'éther acétique se partage dans la plupart des réactions en deux groupes, renfermant chacun 2 atomes de carbone. Or ces groupes correspondent précisément aux deux principes, alcool et acide acétique, dont la réunion forme l'éther acétique par la voie la plus simple :

$$C^2H^6O + C^2H^4O^2 - H^2O = C^4H^8O^2.$$

3. Équations génératrices. — Dans les cas de ce genre, le procédé le plus exact pour représenter le composé consiste à envisager toujours les générateurs les plus prochains dudit composé, c'est-à-dire à le remplacer dans les raisonnements et dans les calculs par son *équation génératrice*. Ainsi, la dernière équation écrite plus haut représente la génération de l'éther acétique, sans aucune hypothèse; elle permet de rendre compte avec la plus grande netteté de toutes ses réactions et décompositions. Cette méthode est la seule rigoureuse.

§ 6. — Formules symboliques.

1. Radicaux. — Toutefois, un grand nombre de chimistes ont préféré abréger l'équation génératrice d'un corps, de façon à employer une formule unique, dans laquelle figurent certains symboles représentatifs des corps générateurs.

A cet effet, ils ont adopté d'abord, il y a cinquante ans, à la suite de Berzelius et de Liebig, le système des *radicaux fictifs*, remplaçant chaque corps réel par un signe plus court, qui exprime la portion conservée intacte dans une suite de réactions. Dans ce système, les radicaux fictifs jouent en chimie organique le même rôle que les éléments dans les combinaisons minérales. L'alcool ordinaire a été ainsi représenté comme un dérivé du radical fictif *éthyle* C^2H^5, et regardé comme un hydrate d'oxyde d'éthyle : $C^2H^6O = (C^2H^5)O^{1/2},HO^{1/2}$. L'éther acétique est un acétate d'éthyle, $C^4H^8O^2 = C^2H^3O^2(C^2H^5)$, comparable à l'acétate de potassium $C^2H^3O^2K$. L'éther chlorhydrique devient un chlorure d'éthyle : $C^2H^5Cl = (C^2H^5)Cl$. Etc.

2. Notation typique. — Cette notation, venue ensuite, a été imaginée par Gerhardt; elle a été basée sur des comparaisons faites entre les divers composés, en les considérant uniquement au point de vue de leurs réactions et en négligeant les différences qui peuvent exister entre leurs propriétés, si dissemblables que soient celles-ci. On classe ainsi ces composés en un petit nombre de groupes; on envisage chacun de ces derniers comme un *type chimique*, représenté par l'un des corps les plus simples parmi ceux que le groupe renferme.

C'est ainsi que l'acide acétique et l'alcool, par exemple, peuvent être rapportés à un même type, l'eau. L'acide acétique serait de l'eau, dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par le radical *acétyle*, C^2H^3O; de même, l'alcool serait de l'eau, dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par le radical *éthyle*, C^2H^5 :

Eau..... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, Acide acétique..... $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$; Alcool..... $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Considérés à ce point de vue, l'acide acétique et l'alcool, si différents par leurs propriétés, produisent des réactions pareilles et qui correspondent aux réactions subies par l'eau dans les mêmes conditions. Ainsi, le perchlorure de phosphore, en agissant sur l'eau, donne de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = PCl^3O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Or le même réactif donne avec l'acide acétique et l'alcool deux combinaisons, le chlorure d'acétyle et le chlorure d'éthyle, lesquelles sont comparables avec l'acide chlorhydrique, au même titre et de la même manière que l'acide acétique et l'alcool peuvent être comparés avec l'eau :

$$PCl^5 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\} O = PCl^3O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\},$$

$$PCl^5 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} O = PCl^3O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

3. Types chimiques fondamentaux. — Le nombre des types que l'on pourrait envisager ainsi est illimité ; mais, dans la pratique, on est convenu de rapporter les principes organiques à quatre *types* minéraux simples, dont les trois premiers ont été introduits par Gerhardt, le quatrième par Kékulé. Ces types répondent aux valences supposées des éléments : H′ monovalent ; O″ divalent ; Az‴ trivalent ; C^{iv} tétravalent. Ce sont :

1° L'hydrogène doublé, *type monoatomique*, dérivé de l'élément monovalent H′ :

$$\textit{Hydrogène}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};$$

Hydrure d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$, Hydrure d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$;

et l'*acide chlorhydrique* $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, qui est analogue :

Chlorure d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$, Chlorure d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$.

2° L'eau, *type diatomique*, dérivé de l'élément divalent oxygène O″ :

$$\textit{Eau}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O;$$

Alcool $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} O$, Acide acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\} O$,

Éther $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O$, Éther acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O$.

3° L'ammoniaque, *type triatomique*, dérivé de l'élément trivalent azote, Az‴ :

$$\textit{Ammoniaque}, \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} Az;$$

Éthylamine $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\} Az$, Éthylméthylamine $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\\H\end{matrix}\right\} Az$,

Éthylméthylphénylamine $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH\\C^6H^5\end{matrix}\right\} Az$, Acétamide $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\} Az$.

4° Le formène, *type tétratomique*, dérivé de l'élément tétravalent carbone, C^{iv} :

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} C$, Formène. $\left.\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\} C$, Chloroforme. $\left.\begin{matrix}AzH^2\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} C$, Méthylamine.

Les combinaisons et les substitutions réciproques des radicaux mono, bi, tri, tétratomiques dans ces types, permettent de représenter la formation et les réactions des composés organiques les plus divers.

Ce système ingénieux offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs, qui finissent par prendre dans l'esprit la place des corps véritables et réellement existants. Développé peu à peu, il en est venu à une complication et à un arbitraire tels qu'il est souvent plus difficile de remonter des radicaux aux corps réels que de se borner à mettre ceux-ci en évidence dans les réactions.

§ 7. — Notation atomique.

1. Aussi ce système a-t-il été remplacé par un autre plus compréhensif et en même temps plus vague, dans lequel on fait intervenir directement les atomes des éléments, hydrogène, oxygène, azote, carbone, chacun avec sa *valence* ou *atomicité* propre, ces atomes se saturant réciproquement en s'unissant entre eux. On arrive par là à s'attacher seulement aux enchaînements des atomes et à leurs saturations réciproques.

On applique ainsi un ensemble d'hypothèses, par lesquelles, depuis une époque très reculée, on a cherché à se représenter la constitution de la matière. Les philosophes grecs avaient imaginé que la matière est composée de particules indivisibles ou *atomes*, pour lesquelles on a supposé les modes d'agglomération les plus divers. Au commencement du siècle, Dalton a donné en chimie une forme plus précise à cette hypothèse par laquelle il chercha à expliquer la loi des proportions multiples qu'il venait de découvrir. Il supposa que, pour chaque espèce de matière élémentaire, les atomes possèdent un poids invariable et que, de plus, les atomes des diverses espèces de matière élémentaire se juxtaposent sans se pénétrer. Les *proportions définies* représentaient ainsi les rapports invariables entre les poids des atomes qui s'assemblent lors de la combinaison, les poids des atomes définissant les proportions des combinaisons formées ; de même, les *proportions multiples*, observées lorsque les éléments produisent ensemble plusieurs composés, résultent de ce que les différents poids sous lesquels un élément se combine à un autre sont dès lors des multiples de son propre poids atomique.

2. En 1858, Couper et Kékulé ont développé l'hypothèse de Dalton.

Kékulé a imaginé un mode particulier de réunion des atomes dans la molécule chimique et a représenté ses conceptions par des *formules de constitution* ou *formules de structure*. Ses hypothèses ont donné naissance à la *notation atomique*, généralement usitée aujourd'hui. Les développements qu'elle a reçus, l'usage qui en est fait dans la plupart des travaux de chimie publiés actuellement montrent que les avantages pratiques de son emploi font oublier l'inconvénient qu'elle présente de porter l'esprit à confondre les faits avec les hypothèses, la notation atomique étant, dans une certaine mesure, inséparable de la *théorie atomique*.

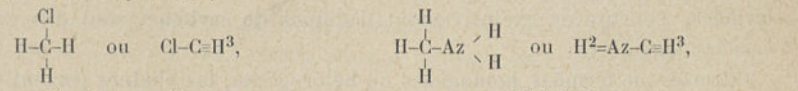
La notation atomique des composés organiques est fondée principalement sur trois propriétés attribuées à l'atome de carbone.

1° *L'atome de carbone* (C = 12) *est tétravalent*. Il s'unit au maximum à 4 atomes

ou groupes d'atomes monovalents, identiques entre eux ou différents :

Formène. Formène monochloré. Tétrachlorure de carbone. Méthylamine.

2° *Les quatre valences de l'atome de carbone sont identiques.* Cela est fondé sur ce fait que tous les dérivés du formène, obtenus en remplaçant un atome d'hydrogène par un autre atome d'élément monovalent, sont identiques entre eux, et qu'il en est de même lorsqu'un remplacement semblable est effectué par un groupement monovalent. On ne connaît qu'un seul formène monochloré et qu'une seule méthylamine,



Formène monochloré. Méthylamine.

alors qu'il en existerait plusieurs si les 4 valences du carbone n'étaient pas identiques entre elles.

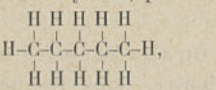
3° *Les atomes de carbone sont susceptibles de s'unir entre eux.* Ils donnent ainsi des groupements d'atomes possédant des valences disponibles moins nombreuses. Par exemple, 2 atomes de carbone peuvent s'unir ainsi de trois manières, en saturant réciproquement et partiellement leurs valences :

a. Les 2 atomes s'unissent par 1 seule valence, en formant un groupement conservant 6 valences disponibles : ≡C-C≡ ;

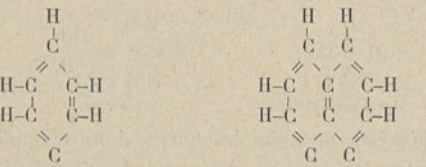
b. Les 2 atomes s'unissent par 2 valences, en formant un groupement conservant 4 valences disponibles : =C=C= ;

c. Les 2 atomes s'unissent par 3 valences, en formant un groupement conservant 2 valences disponibles : -C≡C-.

3. Chaînes. — En s'unissant entre eux conformément aux principes précédents, les atomes de carbone peuvent constituer des *chaînes ouvertes*, lorsque 2 atomes de carbone n'y sont liés chacun qu'à 1 seul atome de carbone, ou des *chaînes fermées*, lorsque tous les atomes de carbone y sont liés à 2 autres atomes de carbone. La formule de l'hydrure d'amylène, par exemple,



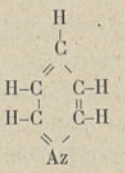
contient une chaîne ouverte d'atomes de carbone, tandis que la formule de la benzine contient une chaîne fermée, et que celle de la naphtaline en contient deux :



Benzine. Napthaline.

Les combinaisons à chaînes fermées sont dites encore *combinaisons cycliques*. Une chaîne ouverte d'atomes de carbone peut être transformée en chaîne

fermée par l'union des deux carbones extrêmes avec un élément polyvalent autre que le carbone. Supposant l'existence d'une chaîne fermée de ce genre dans la pyridine,

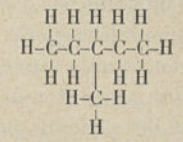


on rappelle cette hypothèse lorsqu'on dit que la pyridine est un *composé hétérocyclique*. Par opposition, les corps dont les formules comportent des chaînes fermées, constituées exclusivement d'atomes de carbone, sont dits *composés homocycliques*.

Ouvertes ou fermées, homogènes ou hétérogènes, les chaînes portent encore le nom de *squelettes*. Les chaînes hétérocycliques ou homocycliques reçoivent parfois le nom de *noyau*.

Étant donnée une chaîne ouverte ou fermée d'atomes de carbone, les valences de ces atomes, qui ne sont pas employées à la constitution de la chaîne, peuvent être saturées par des éléments monovalents, comme ils le sont par l'hydrogène dans les exemples précités; ils peuvent l'être aussi par des éléments polyvalents. Lorsque, dans ce dernier cas, un élément polyvalent n'échange pas, avec les atomes constituant la molécule, la totalité de ses valences, il devient, en se saturant par de nouveaux éléments, l'origine d'une *chaîne latérale*. C'est ainsi que l'hydrure de méthylamylène diffère, par une chaîne latérale, de l'hydrure d'amylène formulé ci-dessus :

Hydrure de méthylamylène

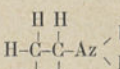


Les substances dont la formule contient à la fois une *chaîne principale* et une chaîne latérale sont désignées parfois sous le nom de *corps arborescents;* leur *chaîne* est dite *arborescente*.

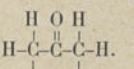
4. Formules atomiques. — On représente les matières organiques par des formules du genre des précédentes, dans lesquelles les valences restées libres sur le carbone ou sur la chaîne des carbones sont saturées soit par des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, etc., soit par des groupements monovalents ou polyvalents :

Formène.

Alcool méthylique.



Etylamine.



Acétone.

On nomme *combinaisons saturées* les corps dans lesquels il n'existe que des liaisons simples entre les atomes de carbone, c'est-à-dire les corps dont les atomes de carbone n'échangent entre eux qu'une seule valence. Ces composés sont incapables de donner des réactions d'addition, parce qu'ils ne peuvent acquérir de nouvelles valences disponibles que par la dislocation de la chaîne

des atomes de carbone qui les constitue. L'hydrure d'éthylène, par exemple, est un composé saturé : $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$.

Les *combinaisons non saturées*, au contraire, sont celles dans lesquelles il existe des atomes de carbone unis en échangeant entre eux 2 ou 3 valences. L'échange d'une valence seulement par atome suffisant pour que la chaîne subsiste, une transformation de la molécule non saturée pourra s'effectuer : une liaison simple remplacera une liaison double ou triple, et 1 ou 2 valences rendues libres permettront aux réactions d'addition de s'opérer. L'acétylène et l'éthylène sont des combinaisons non saturées ; ces composés peuvent fixer de l'hydrogène, comme il vient d'être dit, et se changer en hydrure d'éthylène :

(Acétylène) $H-C\equiv C-H + H^2 =$ $H-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H$ (Éthylène),

(Éthylène) $H-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H + H^2 =$ $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$ (Hydrure d'éthylène).

Beaucoup de composés organiques contiennent dans leurs formules des liaisons doubles du carbone avec l'oxygène ($=C=O$) ; les aldéhydes sont dans ce cas. D'autres présentent des liaisons triples du carbone avec l'azote ($-C\equiv Az$) ; c'est ce qui a lieu pour les nitriles, etc. Les combinaisons ainsi formulées sont, ainsi que les précédentes, envisagées comme des composés non saturés ; par rupture des liaisons multiples, elles sont susceptibles de donner des réactions d'addition :

(Aldéhyde ordinaire) $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}=O + 2H =$ $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH$ (Alcool éthylique),

(Acétonitrile) $H-\overset{H}{C}-C\equiv Az + 4H =$ $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Az\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ (Éthylamine).

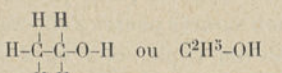
Dans les formules atomiques, chaque atome intervient uniquement par ses valences ; aucun n'apporte une propriété spéciale lui permettant de jouer un rôle prépondérant. Il résulte de ces conventions que les radicaux, tels qu'on les a définis plus haut, disparaissent en principe du système. Toutefois, ils s'y retrouvent sous une autre forme : on a, en effet, conservé le nom de *radical* à tout groupement d'atomes susceptible de traverser plusieurs réactions sans se détruire, de passer intact d'une combinaison dans une autre, les groupements de ce genre étant d'ailleurs monovalents ou polyvalents. Tels sont le *méthyle* monovalent, l'*éthylène* divalent, et l'*acétyle* monovalent :

Méthyle : $H-\overset{H}{C}-$, Éthylène : $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$, Acétyle : $H-\overset{H}{C}-\overset{}{\underset{O}{C}}-$.

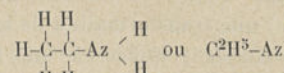
Ces divers groupements stables, dont on suppose ainsi l'existence dans la molécule, permettent de simplifier beaucoup la formule de cette dernière. On écrit alors la formule brute du groupement en figurant par des traits ou des points le nombre de valences disponibles qu'on lui attribue ; les trois formules précédentes sont ainsi remplacées par les suivantes beaucoup plus courtes :

CH^3- ou $CH^{3\cdot}$, $C^2H^4=$ ou $C^2H^{4}:$, C^2H^3O- ou $C^2H^3O^{\cdot}$.

On donne le nom de *résidu*, ou celui de *groupe*, à certains groupements hypothétiques, d'origine minérale le plus souvent, c'est-à-dire non carbonés, que l'on isole fréquemment dans les formules atomiques où ils indiquent certaines propriétés des corps. Le groupe *hydroxyle* -OH et le groupe *amidogène* -AzH², par exemple, provenant de l'eau et de l'ammoniaque, entrent ainsi, le premier dans les formules des alcools et des phénols, le second dans celles des alcalis et des amides :



Alcool ordinaire.



Éthylamine.

§ 8. — Isomérie.

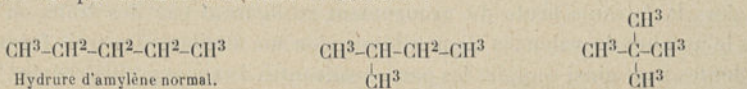
1. Isomères. — On a attaché d'abord à la composition des principes définis une influence exclusive sur leur nature ; on attribuait alors des compositions différentes à tous les corps différenciés par leurs propriétés. En 1824, Liebig constata, au contraire, que l'acide cyanique et l'acide fulminique, quoique très différents par leurs propriétés, sont composés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions. Les corps différents par leurs propriétés, alors qu'ils sont identiques par leurs compositions, sont connus en très grand nombre aujourd'hui ; Berzelius leur a donné, dès 1830, le nom de *corps isomères*. Nous dirons ici comment l'isomérie peut se représenter dans les formules.

On distingue plusieurs sortes d'isoméries : l'*isomérie proprement dite*, l'*isomérie dynamique* et la *polymérie*.

2. Isomères proprement dits. — Ces isomères, appelés *métamères* par Berzelius, sont les corps de même composition et de même poids moléculaire, doués de propriétés différentes. Ainsi l'alcool éthylique, C^2H^5-OH, et l'éther méthylique, CH^3-O-CH^3, sont deux isomères proprement dits ; de même, la propylamine, C^3H^7-AzH², est l'isomère proprement dit de l'éthylméthylamine, C^2H^5-AzH-CH^3, et aussi de la triméthylamine $(CH^3)^3$=Az.

Dans ces derniers temps, on a réservé plus spécialement le nom de *métamères* aux isomères proprement dits produits par l'union de générateurs différents, un générateur de l'un des corps présentant avec le générateur correspondant du corps métamère la même différence qui distingue en sens inverse les autres générateurs ; la *métamérie* est ainsi une sorte d'isomérie par compensation. L'éther éthylformique, C^2H^5-CHO^2, est métamère avec l'éther méthylacétique, CH^3-$C^2H^3O^2$; l'éthylpropylamine, C^2H^5-AzH-C^3H^7, est métamère avec la méthylbutylamine, CH^3-AzH-C^4H^9 ; etc.

Lorsque l'isomérie est attribuée à des différences dans la structure des chaînes d'atomes de carbone qui figurent dans les formules atomiques des composés, on la nomme *isomérie interne* ou *isomérie de chaîne*. Les différences de propriétés constatées entre les trois hydrures d'amylène suivants sont représentées à ce point de vue par les trois formules ci-dessous :

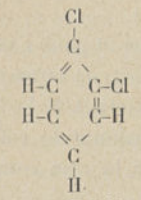


Hydrure d'amylène normal. Hydrure d'isoamylène. Hydrure de pseudoamylène.

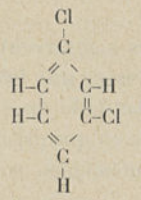
La chaîne qui correspond au *composé normal* est non arborescente, dépourvue de chaînes latérales ; celle de l'*isocomposé* présente une chaîne latérale ; celle du *pseudocomposé* présente deux chaînes latérales.

Il est, d'autre part, des composés dans lesquels l'isomérie ne saurait être expliquée par des différences dans la constitution de la chaîne des atomes de carbone.

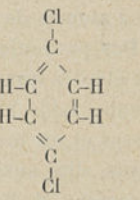
Une pareille hypothèse est inadmissible, par exemple, dans le cas d'isomères que l'on considère comme formés par *substitution*, c'est-à-dire en substituant à un élément un autre élément ou même un groupement de même valence, le remplacement étant, par hypothèse, effectué sans modifier la structure générale du composé primitif. On attribue alors l'isomérie aux positions respectives occupées dans le système par les atomes sur lesquels a porté la substitution ; cette isomérie particulière est dite *isomérie de position*. Les trois benzines dichlorées formulées ci-après sont ainsi des *isomères de position :*



Benzine orthodichlorée.



Benzine métadichlorée.



Benzine paradichlorée.

3. Isomères dynamiques. — M. Berthelot désigne ainsi certains isomères, à fonctions et à générateurs identiques, mais distincts par la somme des énergies emmagasinées, et formant des combinaisons également isomères, qui sont susceptibles de régénérer les corps primitifs. Tels sont le triméthylène comparé au propylène et le térébenthène comparé au camphène.

4. Polymères. — Les polymères sont les corps de même composition, mais de poids moléculaires différents (Berzelius) ; les plus condensés de ces isomères résultent d'ordinaire de l'union de plusieurs molécules semblables entre elles. On distingue sous les noms de corps *dimères*, *trimères*, *tétramères*, *pentamères*, etc., les polymères résultant de l'union de 2, 3, 4, 5, etc. molécules semblables. L'isoamylène, par exemple, C^5H^{10}, donne, en s'unissant à lui-même, le di-isoamylène $(C^5H^{10})^2$ ou $C^{10}H^{20}$, le tri-isoamylène $(C^5H^{10})^3$ ou $C^{15}H^{30}$, le tétra-isoamylène $(C^5H^{10})^4$ ou $C^{20}H^{40}$, etc.

5. Relations des propriétés physiques avec l'isomérie. — Des relations ont pu être établies entre les faits ainsi interprétés et certaines propriétés physiques des corps, les indices de réfraction en particulier.

Appelant *pouvoir réfringent spécifique* la valeur $\frac{P}{\alpha}(n^2 - 1)$, dans laquelle P est l'équivalent, d la densité, et n l'indice de réfraction d'un corps, M. Berthelot a montré, en 1856, que ce pouvoir peut être calculé au moyen des données semblables relatives aux composants du corps. Une relation se trouvait donc ainsi établie entre la composition et l'indice de réfraction. A la relation expérimentale précédente MM. H. Lorentz et L. Lorenz ont substitué récemment une relation théorique, $R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d}$, qui est peu différente, et dans laquelle R est le *pouvoir réfringent moléculaire*, M étant le poids moléculaire.

Des comparaisons effectuées sur un grand nombre de corps avaient d'abord fait penser que les isomères ont des pouvoirs réfringents moléculaires identiques, et que les corps dont les compositions varient d'une manière régulière, les corps homologues (p. 48) par exemple, ont des pouvoirs réfringents moléculaires qui varient aussi régulièrement. Une étude plus approfondie a conduit M. Brühl à reconnaître que ces conclusions ne sont vérifiées que pour les corps de constitutions semblables et qu'il est nécessaire de faire intervenir d'autres considérations ; il les a modifiées de la manière suivante :

1° Dans les composés organiques saturés (voy. p. 34) le pouvoir réfringent moléculaire est indépendant du mode de groupement des atomes.

2° Dans les composés non saturés, le pouvoir réfringent moléculaire est plus élevé que dans les corps saturés, l'excès atteignant 1,707 pour chaque liaison double entre 2 atomes de carbone =C=C=, et 1,97 pour chaque liaison triple entre 2 atomes de carbone -C≡C-.

3° Des particularités analogues s'observent pour l'oxygène et pour l'azote.

Il a été dès lors possible de dresser une *table des équivalents de réfraction* des éléments, table au moyen de laquelle on calcule R en partant de la formule du corps et en tenant compte de ce qui précède. Les équivalents de réfraction suivants, dits aussi *réfractions atomiques*, sont rapportés à la raie rouge α de l'hydrogène (M. Brühl) :

Carbone	= 2.365	Oxygène dans =C-O-C=	= 1.655
Hydrogène	= 1.103	Oxygène dans =CO	= 2.328
Chlore	= 6.014	Double liaison de 2C, =C=C=	= 1.836
Brome	= 8.863	Triple liaison de 2C, -C≡C-	= 2.22
Iode	= 13.808	Azote dans -C≡Az	= 2.76
Oxygène dans -OH	= 1.506	Azote dans AzH^3, AzH^3O, etc.	= 3.309

Cette table permet de calculer le pouvoir réfringent moléculaire quand on connaît la formule du corps ; elle permet, par suite, de contrôler cette formule.

Par exemple, le pouvoir réfringent moléculaire de la benzine, C^6H^6 (voir formule développée, p. 33), calculé avec les données précédentes, conduit à R = 26,316 :

6C	=	6 × 2.365	= 14.190
6H	=	6 × 1.103	= 6.618
3 doubles liaisons de 2C	=	3 × 1.836	= 5.508
R			= 26.316

Cette valeur est identique à celle que fournit le calcul opéré d'après la formule de MM. Lorentz et Lorenz, en partant de la valeur expérimentale de *n*.

La composition centésimale d'un corps et son indice de réfraction fournissent d'après cela des données qui permettent d'interpréter la nature de ce corps dans la notation développée plus haut.

6. Stéréo-isomérie. — Prétendant représenter la structure des molécules, la notation atomique devait paraître insuffisante dès l'origine, puisqu'elle conduit à disposer tous les atomes dans un même plan, celui du papier sur lequel les formules sont écrites, à représenter avec deux dimensions la matière qui est évidemment à trois dimensions. On devait logiquement être conduit à donner à l'hypothèse originelle une très large extension et à considérer l'arrangement des atomes dans l'espace. Des développements de ce genre ont été exposés depuis

longtemps, notamment par Gaudin. Toutefois, ce n'est guère que dans ces dernières années que cette conséquence de la théorie atomique a commencé à être envisagée d'une manière suivie ; encore n'a-t-elle été développée d'abord que pour un groupe assez restreint de substances présentant une isomérie particulière, à laquelle on avait donné le nom d'*isomérie physique*.

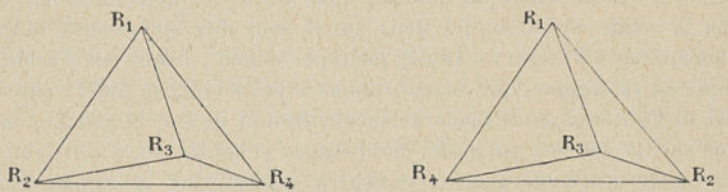
On connaît, en effet, des isomères, identiques quant aux réactions qu'ils peuvent accomplir, fort analogues par leurs propriétés générales, mais différant surtout par l'action qu'exercent leurs dissolutions sur un rayon lumineux polarisé qui les traverse. Les acides tartriques fournissent l'exemple le mieux étudié de corps de ce genre. On en connaît quatre dont deux sont doués du *pouvoir rotatoire moléculaire spécifique ;* ces deux derniers, dits *optiquement actifs*, sont l'acide tartrique droit, dont les dissolutions dévient à droite le plan de la lumière polarisée, et l'acide tartrique gauche, dont les dissolutions effectuent vers la gauche la même déviation ; les deux autres sont dits *optiquement inactifs* ou simplement *inactifs :* l'un est l'acide tartrique inactif ; l'autre est l'acide paratartrique ou racémique, qui, inactif comme le précédent, en diffère parce qu'il résulte de l'union à poids égaux de l'acide droit et de l'acide gauche, dont les actions sur la lumière polarisée, étant égales et contraires, s'annulent. Entre l'acide droit et l'acide gauche, Pasteur a montré, par la comparaison des formes cristallines hémiédriques de certains dérivés, qu'il existe à la fois des analogies et des différences remarquables, les cristaux étant identiques dans les deux cas, à cela près que leurs facettes hémiédriques affectent des dispositions inverses : les deux formes de cristaux d'un tartrate droit et du même tartrate gauche sont en quelque sorte renversées l'une par rapport à l'autre, comme un corps est renversé par rapport à son image vue dans un miroir.

Ce genre particulier d'isomérie peut être attribué à des différences dans la constitution physique des corps (M. Wyrouboff) ; toutefois les interprétations fondées sur des différences dans la constitution chimique sont plus généralement admises actuellement ; elles ont été développées beaucoup dans ces dernières années ; elles ont créé un langage et un système de formules qu'il importe de connaître.

Dès 1860, Pasteur a attribué les différences en question à la disposition dissymétrique des particules constituant les deux acides, le droit et le gauche ; il considérait ceux-ci comme affectés de *dissymétrie moléculaire*. En 1873, au sujet des acides lactiques, M. Wislicenus fut conduit à admettre une différence de distribution dans l'espace des atomes constituant leurs molécules optiquement isomères, molécules dont les formules atomiques sont cependant identiques. L'année suivante, MM. Le Bel et Van t'Hoff ont émis simultanément une hypothèse par laquelle ils ont pensé fournir l'explication de tous les phénomènes de ce genre ; c'est l'hypothèse dite du *carbone asymétrique ;* les développements qu'elle a reçus ont donné naissance à ce qu'on a appelé plus spécialement la *stéréochimie du carbone*.

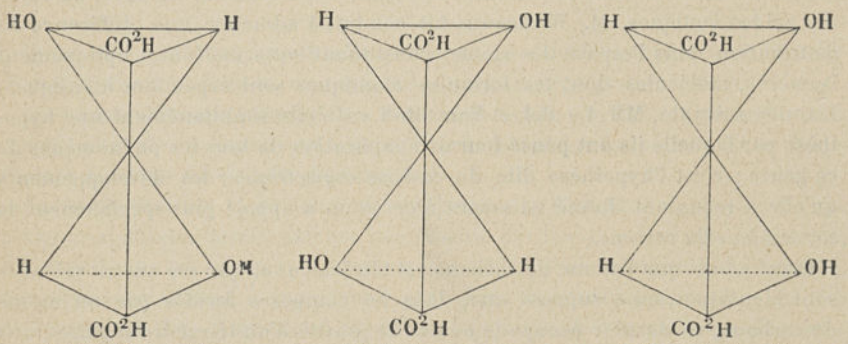
Étant admis que l'atome de carbone est tétravalent et que ses quatre valences sont identiques, on a supposé que, dans les composés formés par un atome de carbone, ce dernier occupe le centre de gravité d'un tétraèdre régulier, aux quatre angles solides duquel sont fixés les atomes ou les groupements qui saturent les valences du carbone. Dans cette hypothèse, lorsque les quatre

valences de l'atome de carbone sont saturées par des éléments ou groupes de deux espèces ou de trois espèces, on ne trouve, dans la disposition du système édifié, rien qui puisse autoriser à prévoir l'existence de plusieurs dérivés isomériques : quel que soit l'arrangement des éléments ou groupes combinés au carbone, on n'obtient dans chaque cas qu'un seul système d'arrangement. Si les valences du carbone sont saturées par 4 éléments ou groupes différents les uns des autres, on peut imaginer au contraire deux systèmes distincts d'arrangements, qui sont l'image non superposable l'un de l'autre ; autrement dit, deux arrangements différents sont possibles. En appelant R_1, R_2, R_3 et R_4 les 4 atomes ou groupements différents, et en les supposant fixés aux quatre sommets du tétraèdre figurant l'atome de carbone tétravalent, on peut imaginer les deux arrangements représentés dans les figures suivantes :



Un atome de carbone ainsi saturé par 4 éléments ou groupes différents est dit *carbone asymétrique*. Les propriétés qu'on lui attribue permettent de le considérer comme étant l'origine de distinctions que n'expriment pas les formules atomiques ordinaires, et notamment l'origine des isoméries différenciées par des oppositions dans l'activité sur la lumière polarisée.

On a observé, en effet, que les composés organiques optiquement actifs, actuellement connus, contiennent au moins un atome de carbone asymétrique ainsi défini. Les quatre acides tartriques, pour conserver le même exemple, étant dans ce cas, on représente trois d'entre eux par les figures suivantes, dans lesquelles les positions des éléments ou groupes sont variées par rapport aux deux carbones asymétriques; dans ces figures ces atomes de carbone asymétriques, qui échangent entre eux deux valences, sont représentés par deux tétraèdres fixés l'un à l'autre par un de leurs sommets :



Acide tartrique droit. Acide tartrique gauche. Acide tartrique inactif.

Quant au quatrième isomère, l'acide paratartrique, on le représente dans le

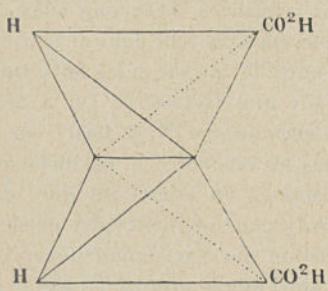
même système comme une combinaison de l'acide droit et de l'acide gauche figurés ci-dessus.

Ces figures dans l'espace peuvent se traduire plus simplement par des formules écrites dans le plan, le carbone asymétrique étant distingué par un **C** :

CO^2H	CO^2H	CO^2H
HO–C–H	H–C–OH	H–C–OH
H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH
CO^2H	CO^2H	CO^2H
Acide tartrique droit.	Acide tartrique gauche.	Acide tartrique inactif.

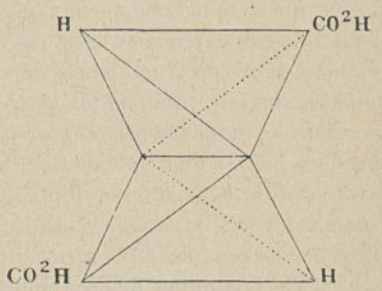
7. Allo-isomérie. — L'hypothèse de l'asymétrie, réservée d'abord exclusivement à l'isomérie des substances douées du pouvoir rotatoire, a été étendue ensuite par M. Van t'Hoff à des corps inactifs, pour lesquels on ne connaît aucun isomère optiquement actif.

Considérons 2 atomes de carbone échangeant entre eux deux valences, pour donner une chaîne conservant encore 4 valences disponibles, =C=C=, ainsi qu'on en écrit une dans la formule de l'éthylène, $H^2=C=C=H^2$, par exemple. Représentons chacun d'eux par un tétraèdre semblable à ceux dont il vient d'être parlé, les deux tétraèdres étant unis de telle manière que l'une des arêtes leur soit commune. La figure dans l'espace ainsi édifiée, étant envisagée de la même manière que l'a été le tétraèdre du carbone asymétrique, permet d'interpréter certaines isoméries que les formules atomiques, écrites dans le plan comme à l'ordinaire, ne sont pas susceptibles de figurer. La première application de ces considérations a été faite à l'isomérie de l'acide fumarique avec l'acide maléique; les groupements CO^2H sont, dans les formules de ces acides, disposés de façons dissymétriques par rapport au groupement des tétraèdres, =C=C=, ou bien par rapport à un plan passant par l'arête commune ainsi que par les centres de gravité des deux tétraèdres :



ou $\begin{matrix} H–C–CO^2H \\ \| \\ H–C–CO^2H \end{matrix}$

Acide maléique.



ou $\begin{matrix} H–C–CO^2H \\ \| \\ CO^2H–C–H \end{matrix}$

Acide fumarique.

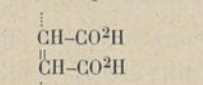
Ce genre d'isoméries a reçu les noms d'*isomérie géométrique* (M. Baeyer) ou d'*allo-isomérie* (M. Michäel) ; on dit que l'acide fumarique, par exemple, est l'acide *allomaléique*, en donnant ainsi un sens spécial au préfixe *allo*.

M. Wislicenus a beaucoup élargi ces interprétations en les étendant à de nombreuses isoméries observées dans les dérivés des composés analogues à l'éthy-

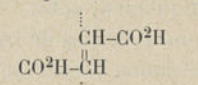
lène ; il y a supposé la présence de un ou de plusieurs carbones doubles, tels que les précédents, et leur a appliqué des raisonnements semblables.

Il fallait dès lors distinguer. Réservant la qualification d'*asymétrie absolue* aux effets du carbone asymétrique lui-même, on a donné le nom d'*asymétrie relative* à l'asymétrie qui résulterait de la considération des atomes doubles de carbone.

Dans l'asymétrie relative, tout étant rapporté au groupe =C=C=, ou, autrement dit, rapporté au plan médian comprenant l'arête commune aux deux tétraèdres, les deux positions possibles pour les éléments ou groupements produisant la dissymétrie ont été désignées par M. Baeyer au moyen des préfixes *cis* (en deçà) et *trans* (au travers). Dans la formule de l'acide maléique ou *acide cismaléique*, par exemple, les deux groupes CO^2H sont en position *cis* par rapport au plan, alors qu'ils sont en position *trans* dans l'acide fumarique ou *acide transmaléique* :



Acide maléique ou acide cismaléique.



Acide fumarique ou acide transmaléique.

On dit encore que l'acide fumarique est l'*acide transfumarique*.

L'hypothèse du carbone asymétrique a trouvé une autre extension dans celle de l'*azote asymétrique*, comportant des conséquences analogues.

8. Tautomérie. — Si les formules dont il vient d'être parlé représentaient la constitution des corps, dans la traduction de toutes les réactions auxquelles un corps donne lieu, la formule de ce corps devrait se transformer en celles des dérivés, d'après des règles simples et régulières ; des parties entières de cette formule devraient se retrouver intactes dans les formules des dérivés. En fait, il n'en est pas toujours ainsi et les cas d'incompatibilité entre la formule initiale et la formule finale s'observent de plus en plus nombreux. Si quelques désaccords de ce genre s'expliquent par des réactions intermédiaires, plus ou moins compliquées, qui avaient échappé aux observations primitives, beaucoup subsistent auxquelles cette explication n'est pas applicable. On a cherché dans de nouvelles hypothèses l'interprétation de ces oppositions entre la théorie et les faits. On les a fondées sur une *transposition moléculaire*, sur une *tautomérie*. On a même admis dans les corps *tautomères* l'existence d'*atomes mobiles* (M. C. Laar), susceptibles de se porter d'un côté ou d'un autre dans les réactions. M. Berthelot avait interprété dès 1875 cette multiplicité de réactions en admettant que, dans certains composés, les atomes constituants d'hydrogène oscillent entre plusieurs centres de carbone, de telle sorte que la réaction qui s'accomplit dépend de l'agent et des conditions déterminantes. C'est ainsi que le propylène, oxydé par l'acide chromique pur, fournit à la fois de l'acétone et de l'aldéhyde propionique. De même, l'acide cyanhydrique, en réagissant sous forme de sel d'argent sur les iodures alcooliques, sur CH^3-I par exemple, donne tantôt un nitrile ammoniacal CH^3-C≡Az, dérivé de l'acide cyanhydrique H-C≡Az formulé avec l'azote trivalent, tantôt un alcalo-nitrile formique ou carbylamine, CH^3-Az≡C, dérivé de l'acide cyanhydrique H-Az≡C formulé avec l'azote pentavalent, tantôt les deux nitriles simultanément :

$$CH^3\text{-I} + C\equiv Az\text{-Ag} = AgI \left\{ \begin{array}{l} + CH^3\text{-}C\equiv Az ; \\ + CH^3\text{-}Az\equiv C. \end{array} \right.$$

L'atome d'hydrogène de l'acide cyanhydrique (ou le groupe CH^3 qui lui correspond) saturerait tantôt l'azote, tantôt le carbone ; il serait l'atome d'hydrogène mobile.

9. Pseudomérie. — De semblables faits ont conduit d'autres chimistes à donner à un même corps plusieurs formules, par exemple les deux précédentes à l'acide cyanhydrique. M. Baeyer admet même l'existence d'un corps correspondant à chacune des formules, une des formes étant instable (*pseudoforme*) ; cette dernière se changerait dans l'autre forme sous les forces les moins énergiques lorsque le corps est mis en liberté, mais subsisterait dans les combinaisons. Les deux formules représenteraient des *pseudomères*, le tout constituant un cas de *pseudomérie*.

10. Desmotropie. — Le mot de desmotropie (changement de liaison) a été donné d'abord par M. Jacobson comme s'appliquant aux mêmes faits que celui de tautomérie. MM. Hantzsch et Herrmann ont réservé ensuite cette désignation au cas des isomères susceptibles de se produire l'un par l'autre sous l'influence d'un changement des conditions physiques extérieures, d'un changement de température notamment. D'après cela, la desmotropie se distinguerait de l'isomérie parce que, dans des circonstances physiques déterminées, il n'existe qu'un seul état desmotrope stable ; elle se rapprocherait alors singulièrement du polymorphisme des cristallographes.

M. Jacobson préfère qualifier plus spécialement de *desmotropes* les isomères qui se changent l'un dans l'autre, lors de certaines réactions que l'on explique au moyen de formules différant entre elles par un changement dans les liaisons d'un seul atome.

§ 9. — Nomenclatures.

1. Nomenclatures diverses. — Les principes organiques ayant été fournis d'abord par les plantes ou les animaux, leur nature propre demeurant alors tout à fait ignorée, leurs premières désignations ont rappelé leurs origines : l'urée était retirée de l'urine, l'acide formique des fourmis, l'acide citrique du citron, la quinine du quinquina, la créatine de la chair musculaire, etc. Plus tard l'étude des produits fournis par l'analyse intermédiaire et par la synthèse a fait créer des désignations très diversement motivées ; la fantaisie de l'inventeur, les idées auxquelles il obéissait, les théories en vigueur, quelque propriété saillante du corps en question, etc., intervenaient le plus souvent. Une nomenclature de pareille origine manque forcément de régularité. De nombreuses tentatives ont été faites pour la rectifier. Celles-ci ont remporté quelques succès partiels, par exemple, dans l'adoption de désinences analogues pour désigner des corps du même genre ; cependant l'ensemble est resté fort irrégulier. D'une part, on s'est heurté aux usages anciennement établis, et particulièrement à la difficulté qu'on éprouve à enlever aux substances les plus usuelles les noms sous lesquels elles sont connues depuis fort longtemps ; d'autre part, les principes organiques sont très nombreux et souvent extrêmement complexes, or il est toujours malaisé d'exprimer un fait compliqué par un mot simple suffisamment expressif.

2. Nomenclature de Genève. — Un congrès international de chimistes (Genève, 1892) a pensé tourner la difficulté en laissant subsister l'ancien nom de

chaque corps et en lui adjoignant ce que l'on a appelé une *désignation officielle ;* formée régulièrement, d'après des règles convenues, celle-ci constituerait surtout la rubrique adoptée dans les tables et les dictionnaires, l'usage des noms anciens devant subsister dans le langage courant. Les règles qui ont été formulées à cet effet sont nombreuses, bien qu'elles ne visent encore qu'une partie des composés organiques. Nous indiquerons les principales à propos des groupes de corps auxquels elles s'appliquent. Nous dirons seulement ici que le nom assigné à un corps organique, par cette nomenclature internationale, dérive de celui du carbure d'hydrogène ou composé hydrocarboné générateur. De plus, la nature du corps, ce qui sera appelé plus loin sa fonction chimique, est indiquée dans le nom par une désinence commune à tous les corps de même fonction ; par exemple, les alcools et les phénols reçoivent des noms terminés en *ol*, les aldéhydes en *al*, les acétones en *one*, les acides en *oïque*, etc. Pour les corps à fonctions multiples, le système conduit à des mots d'une longueur excessive, parfois à des termes bizarres, souvent à des noms de prononciation difficile.

Nous distinguerons les noms officiels du Congrès de Genève en les inscrivant entre les signes [ ]. D'ailleurs une décision n'a été prise par le Congrès que pour des groupes de corps déterminés.

CHAPITRE III

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

§ 1er. — Les fonctions chimiques.

Les substances organiques peuvent être partagées en un certain nombre de groupes ou *fonctions chimiques*, d'après leur composition et leurs propriétés générales. Nous distinguerons ainsi 8 groupes fondamentaux.

1° Les *carbures d'hydrogène* constituent le premier groupe. Ils sont caractérisés par leur composition, étant formés seulement de carbone et d'hydrogène ; tels sont: le gaz des marais, CH^4 ; l'acétylène, C^2H^2 ; le gaz oléfiant, C^2H^4 ; la benzine, C^6H^6 ; etc.

Les carbures sont les plus simples des composés organiques ; nous apprendrons d'abord à les préparer avec leurs éléments. Tous ces carbures résultent en effet, comme M. Berthelot l'a démontré, de l'union du carbone avec l'hydrogène.

Avec les carbures d'hydrogène, on forme les composés ternaires, qui se rangent dans les autres groupes.

2° Les *alcools*, corps dont les types sont l'alcool ordinaire, C^2H^6O ; la glycérine, $C^3H^8O^3$; la mannite, $C^6H^{14}O^6$, etc., ont été distingués d'abord à la suite des travaux de Dumas et Peligot. Ils sont obtenus par la réaction indirecte des éléments de l'eau sur les carbures d'hydrogène. Tantôt l'eau est ajoutée simplement aux éléments d'un carbure ; par exemple, l'union de l'eau, H^2O, avec le gaz oléfiant, C^2H^4, engendre l'alcool ordinaire, C^2H^6O. Tantôt l'eau remplace une portion de l'hydrogène contenu dans un carbure ; par exemple, en remplaçant H^2 dans le gaz des marais, CH^4, par de l'eau prise à volume gazeux égal, on engendre l'alcool méthylique, CH^4O :

$$CH^4 + H^2O - H^2 = CH^4O.$$

La synthèse des alcools a été effectuée par M. Berthelot ; elle devient le point de départ de presque toutes les autres formations.

3° Les *aldéhydes*, composés, comme les alcools, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, résultent d'une première oxydation exercée sur les alcools, laquelle leur enlève simplement de l'hydrogène. C'est ainsi que l'aldéhyde ordinaire, C^2H^4O, dérive de l'alcool, C^2H^6O :

$$C^2H^6O - H^2 = C^2H^4O.$$

Citons parmi les aldéhydes : l'aldéhyde benzylique ou essence d'amandes amères, C^7H^6O ; l'essence de cannelle, C^9H^8O ; le camphre, $C^{10}H^{16}O$, etc. Un grand nombre d'essences végétales sont des aldéhydes. Ce sont les travaux de Dumas et ceux de Liebig et Wœhler qui ont établi l'existence des aldéhydes.

4° Les *acides* sont produits par une oxydation plus avancée des alcools, laquelle fixe de l'oxygène, en même temps qu'elle enlève de l'hydrogène. L'acide acétique, $C^2H^4O^2$, dérive ainsi de l'alcool ordinaire, C^2H^6O :

$$C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O.$$

Tels sont : l'acide formique, CH^2O^2 ; l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$; l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$; l'acide oxalique, $C^2H^2O^4$; l'acide lactique, $C^3H^6O^3$; l'acide malique, $C^4H^6O^5$; l'acide tartrique, $C^4H^6O^6$; et une multitude d'autres acides, tant naturels qu'artificiels.

5° Les *éthers* sont des composés plus complexes que les précédents ; ils résultent de l'union des alcools soit avec les acides, soit avec les alcools eux-mêmes. Ainsi, l'éther acétique ordinaire est obtenu par la combinaison de l'alcool ordinaire avec l'acide acétique :

$$C^2H^6O + C^2H^4O^2 = C^4H^8O^2 + H^2O.$$

Tout acide, tout alcool engendre ainsi une multitude d'éthers. Parmi les principes naturels qui appartiennent à ce groupe, on peut citer l'essence de moutarde, le blanc de baleine, l'essence de *Gaultheria procumbens*, et surtout les corps gras neutres, qui sont des éthers de la glycérine. Les éthers formés par les acides minéraux contiennent des éléments autres que les éléments ordinaires des matières organiques.

Venons maintenant aux composés qui renferment de l'azote : ils appartiennent à deux groupes distincts, les alcalis et les amides.

6° Les *alcalis* sont formés par l'union de l'ammoniaque avec les alcools et les aldéhydes. Par exemple l'éthylamine, C^2H^7Az, dérive de l'alcool ordinaire :

$$C^2H^6O + AzH^3 = C^2H^7Az + H^2O.$$

Les lois de formation des alcalis artificiels ont été découvertes par Zinin, Wurtz et Hofmann.

A ce même groupe se rattachent les alcalis naturels des quinquinas, de l'opium, des strychnées, de la ciguë, etc. ; mais ces principes sont tellement complexes que leur synthèse n'a encore été réalisée jusqu'ici que dans un nombre de cas limité.

7° Les *amides* résultent de la combinaison de l'ammoniaque avec les acides. Ils diffèrent des sels ammoniacaux ayant les mêmes générateurs, par la soustraction des éléments de l'eau, comme Dumas l'a établi. Par exemple l'acétamide, C^2H^5AzO, est formé, en même temps qu'une molécule d'eau, par l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, et l'ammoniaque, AzH^3 :

$$C^2H^4O^2 + AzH^3 = C^2H^5AzO + H^2O.$$

Tels sont l'urée, la glycollamine ou sucre de gélatine, la leucine, l'acide hippurique, principes immédiats des animaux. L'albumine et les composés analogues appartiennent également au groupe des amides. Nous joindrons aux amides les composés azoïques formés simultanément au moyen de l'ammoniaque et des divers oxydes de l'azote, en vertu d'un principe de génération analogue.

8° Ajoutons enfin les *radicaux métalliques composés*, substances artificielles que MM. Bunsen, Kolbe et Frankland ont obtenues en introduisant des métaux sous une forme spéciale parmi les éléments des principes organiques, et nous aurons énuméré les *huit fonctions chimiques fondamentales*, dans lesquelles les principes organiques peuvent être distribués.

Le tableau ci-après résume cette classification constituée en 1860 par M. Berthelot comme système général synthétique d'exposition de la chimie organique.

I. — CARBURES D'HYDROGÈNE :

GAZ DES MARAIS, ACÉTYLÈNE, BENZINE.

Formation.

Acétylène..... $(C + H)^2 = (CH)^2$, c'est-à-dire $C^2 + H^2 = C^2H^2$.
Gaz oléfiant..... $C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$.
Benzine..... $3\,C^2H^2 = C^6H^6$.

II. — ALCOOLS :

ALCOOL ORDINAIRE, GLYCÉRINE, PHÉNOL ORDINAIRE.

Formation.

Alcool ordinaire..... $C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O$.
Alcool méthylique..... $CH^4 + H^2O - H^2 = CH^4O$.
Phénol ordinaire..... $C^6H^6 + H^2O - H^2 = C^6H^6O$.

III. — ALDÉHYDES :

ALDÉHYDE ORDINAIRE, ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

Formation.

Aldéhyde ordinaire..... $C^2H^6O - H^2 = C^2H^4O$.

IV. — ACIDES :

ACIDES FORMIQUE, ACÉTIQUE, TARTRIQUE, STÉARIQUE.

Formation.

Acide acétique..... $C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O$.

V. — ÉTHERS :

ÉTHER ÉTHYL-ACÉTIQUE, ÉTHER ORDINAIRE.

Formation.

Éther éthyl-acétique..... $C^2H^6O + C^2H^4O^2 = C^4H^8O^2 + H^2O$.

VI. — RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS :

ZINC-ÉTHYLE, CACODYLE.

Formation.

Zinc-éthyle..... $2\,C^2H^6 + Zn - 2\,H = (C^2H^5)^2Zn$.

VII. — ALCALIS :

ÉTHYLAMINE, QUININE, MORPHINE.

Formation.

Éthylamine..... $C^2H^6O + AzH^3 = C^2H^7Az + H^2O$.

VIII. — AMIDES :

ACÉTAMIDE, URÉE, ALBUMINE.

Formation.

Acétamide..... $C^2H^4O^2 + AzH^3 = C^2H^5AzO + H^2O$.

§ 2. — Classification par séries.

1. Séries. — Dès 1842, Schiel a fait remarquer qu'il existait entre les quelques alcools alors connus des relations de composition fort simples. Peu après, Dumas signala des relations analogues entre les acides organiques dérivés de ces alcools. Gerhardt développa beaucoup ces rapprochements et les généralisa ; il en fit l'origine d'un mode de classification des matières organiques de même fonction chimique, la *classification par séries.*

2. Séries homologues. — Si l'on compare entre elles les formules des composés organiques de même fonction chimique, on constate que beaucoup d'entre elles diffèrent par CH^2 ou par un certain nombre de fois CH^2. Par exemple, en étudiant de cette façon les alcools, on observe que, parmi ces alcools, il en est un grand nombre dont les formules diffèrent entre elles par une ou plusieurs fois CH^2 et répondent à la forme générale $C^nH^{2n+2}O$, n ayant successivement la valeur de chacun des termes de la série des nombres entiers, 1, 2, 3, 4, 5, etc. De même pour les aldéhydes, on reconnaît l'existence de relations du même genre et notamment celle d'une série d'aldéhydes de formule générale $C^nH^{2n}O$, c'est-à-dire dont les formules diffèrent par une ou plusieurs fois CH^2. De même encore pour les acides monobasiques, une série d'acides de formule générale $C^nH^{2n}O^2$ se distingue aisément. Etc. Par ces rapprochements, on dresse les séries suivantes :

Alcools	$C^nH^{2n+2}O$	*Aldéhydes*	$C^nH^{2n}O$	*Acides*	$C^nH^{2n}O^2$
Alc. méthylique	CH^4O	Ald. formique	CH^2O	Ac. formique	CH^2O^2
Alc. éthylique	C^2H^6O	Ald. acétique	C^2H^4O	Ac. acétique	$C^2H^4O^2$
Alc. propylique	C^3H^8O	Ald. propionique	C^3H^6O	Ac. propionique	$C^3H^6O^2$
Alc. butylique	$C^4H^{10}O$	Ald. butyrique	C^4H^8O	Ac. butyrique	$C^4H^8O^2$
Alc. amylique	$C^5H^{12}O$	Ald. valérique	$C^5H^{10}O$	Ac. valérique	$C^5H^{10}O^2$
Alc. hexylique	$C^6H^{14}O$	Ald. caproïque	$C^6H^{12}O$	Ac. caproïque	$C^6H^{12}O^2$
.....	.....	.....	.....	.....	.....

On appelle *corps homologues* les corps qui font partie d'une *série homologue* de ce genre, c'est-à-dire les corps qui, présentant la même fonction chimique, ont des formules différant l'une de l'autre par une ou plusieurs fois CH^2. Les alcools précités sont donc *homologues entre eux ;* de même pour les aldéhydes ainsi que pour les acides.

Il n'y a pas seulement là un rapprochement de chiffres. D'une part, les propriétés chimiques générales sont à peu près les mêmes pour tous les corps d'une série homologue, ce qui résulte, jusqu'à un certain point, de ce qu'on a comparé entre eux des composés de même fonction ; d'autre part, les propriétés physiques varient suivant des progressions assez régulières, les points d'ébullition, par exemple, s'élevant d'une vingtaine de degrés par chaque accroissement d'une unité dans la valeur de n de la formule $C^nH^{2n}O^2$ des acides précités. Ce mode de classification est donc fort *naturel*, et on est autorisé à penser que la sériation des propriétés elles-mêmes a sa cause dans l'analogie de constitution chimique des corps.

On a été conduit par là à représenter les corps homologues par des formules du même genre : par exemple, la série d'alcools homologues qui vient d'être citée peut être écrite :

Alc. méthylique	CH^3-OH,
— éthylique	CH^3-CH^2-OH,
— propylique	$CH^3-CH^2-CH^2-OH$,
— butylique	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-OH$,
— amylique	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH$, etc.

3. Séries hétérologues. — Gerhardt, en rapprochant les unes des autres diverses séries homologues, a établi en outre un autre genre de relations entre les matières organiques. Les séries homologues, qui viennent d'être citées, fournissent des exemples de ce second ordre de relations. Si l'on compare entre eux les termes de chacune d'elles pour lesquels n présente la même valeur, autrement dit si l'on y compare les corps contenant le même nombre d'atomes de carbone, on constate qu'ils peuvent être produits les uns au moyen des autres par des transformations relativement simples ; de plus, ces transformations sont les mêmes entre tous les corps correspondants de 2 séries homologues. C'est ainsi que l'alcool méthylique déshydrogéné produit l'aldéhyde correspondant, l'aldéhyde formique,

$$CH^4O - H^2 = CH^2O,$$

et que cet aldéhyde lui-même, par fixation d'oxygène, est changé en acide formique :

$$CH^2O + O = CH^2O^2.$$

Inversement, l'acide formique désoxydé régénère l'aldéhyde formique, qui, par hydrogénation, reproduit l'alcool méthylique.

De même, l'alcool éthylique déshydrogéné donne l'aldéhyde acétique, lequel, par oxydation, forme l'acide acétique, le tout avec possibilité de transformation réciproque :

$$C^2H^6O - H^2 = C^2H^4O,$$
$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2.$$

Et ainsi des autres.

Par ces suites de transformations se trouvent constituées des séries de corps dissemblables entre eux, pourvus de fonctions différentes, mais dérivant les uns des autres. Gerhardt a donné aux corps ainsi rapprochés le nom de *composés hétérologues*. Le classement par *séries hétérologues* est tout naturellement celui qui s'est présenté d'abord quand on a observé les transformations des composés organiques les uns dans les autres; il indique surtout des relations d'origine.

Classées par séries homologues et par séries hétérologues, les substances chimiques composent une table à double entrée. Dans le tableau écrit ci-dessus (p. 48), comprenant les trois groupes de corps choisis comme exemples, les séries homologues constituent les colonnes verticales, les séries hétérologues formant les lignes horizontales.

§ 3. — Substitution.

1. En 1834, Dumas a mis en évidence un ordre de faits d'un grand intérêt général; il les a désignés sous le nom de *phénomènes de substitution*. Or la substi-

tution établit, entre des corps de compositions très différentes au premier abord, des relations sériaires analogues aux précédentes.

Dans une foule de composés organiques, les atomes d'hydrogène peuvent, en plus ou moins grand nombre, être remplacés un à un par un élément monovalent ou par un groupement monovalent, principalement par Cl, Br, I, Fl, CAz, AzO^2, AzH^2.

Les corps résultant de ce remplacement, c'est-à-dire de la *substitution* ou *métalepsie*, sont dits *corps substitués*. Ils présentent les mêmes fonctions chimiques que le corps primitif, progressivement accentuées dans leur énergie, ou atténuées suivant les cas, à mesure que le nombre des atomes d'hydrogène remplacés par un même élément ou groupe va en augmentant. Des variations progressives du même genre s'observent simultanément dans certaines propriétés physiques des corps plus ou moins substitués. C'est l'ensemble de ces relations entre le corps primitif et ses dérivés de substitution qui a conduit à dire que, dans la substitution, la structure de la molécule n'a pas été changée : une pierre de l'édifice a été remplacée par une autre pierre, de nature différente, mais l'édifice lui-même n'a pas été renversé (Laurent).

2. C'est ainsi que sous l'action du chlore, par exemple, l'acide acétique perd un atome d'hydrogène qui forme de l'acide chlorhydrique, un atome de chlore prenant la place de cet hydrogène pour donner l'acide acétique monochloré. L'action se poursuivant, un deuxième, puis un troisième atome d'hydrogène peuvent être remplacés de même par le chlore, en donnant l'acide acétique dichloré, puis l'acide acétique trichloré :

C^2H^3–CO^2H,	C^2H^2Cl–CO^2H,	$CHCl^2$–CO^2H,	CCl^3–CO^2H.
Ac. acétique.	Ac. acétique chloré.	Ac. acétique dichloré.	Ac. acétique trichloré.

Ces corps sont tous des acides monobasiques ; ils forment des sels dont les propriétés varient progressivement avec l'avancement de la substitution ; certains chloracétates sont même isomorphes avec les acétates correspondants.

3. Influence sur les propriétés physiques. — D'une manière générale, les points d'ébullition vont en s'élevant à mesure que les atomes d'hydrogène sont remplacés en plus grand nombre. Toutefois, cette élévation n'est pas régulièrement progressive comme on l'a cru d'abord. Les substitutions du premier et du dernier atome d'hydrogène dans une matière organique élèvent davantage le point d'ébullition que les substitutions des autres atomes, celles-ci donnant lieu à des élévations sensiblement égales entre elles (M. Jungfleisch). C'est ce que montrent les tableaux suivants relatifs à la substitution chlorée dans la benzine, c'est-à-dire dans un corps aromatique, et dans le chlorure d'éthylène, c'est-à-dire dans un corps de la série grasse :

		Températures d'ébullition.	Différences.
Benzine	C^6H^6	80°,5	
	C^6H^5Cl	133°	52,5 degrés
	$C^6H^4Cl^2$	171°	38 »
	$C^6H^3Cl^3$	206°	35 »
	$C^6H^2Cl^4$	240°	34 »
	C^6HCl^5	272°	32 »
	C^6Cl^6	326°	54 »

		Températures d'ébullition.	Différences.
Chlorure d'éthylène	$C^2H^4Cl^2$	85°	
			30 degrés
	$C^2H^3Cl^3$	115°	
			20 »
	$C^2H^2Cl^4$	135°	
			19 »
	C^2HCl^5	153°,8	
			28 »
	C^2Cl^6	182°	

4. L'étude de la substitution a permis de reconnaître pour la première fois une loi dans la variation des températures de fusion. La substitution, en effet, fait varier d'une manière régulière les températures de fusion, les dérivés dans lesquels elle a porté sur un nombre impair d'atomes d'hydrogène étant plus fusibles que ceux dans lesquels elle a atteint un nombre pair d'atomes d'hydrogène; la variation est régulière dans chacune des séries ainsi constituées (M. Jungfleisch). Ce fait a été mis en évidence en premier lieu pour les dérivés chlorés de substitution de la benzine :

Série paire.			Différences.	Série impaire.			Différences.
C^6H^5Cl	fond à	— 40°		.....			
			+ 57 degrés	$C^6H^4Cl^2$	fond à	53°	
$C^6H^3Cl^3$	»	+ 17°					+ 86 degrés
			+ 57 degrés	$C^6H^2Cl^4$	»	139°	
C^6HCl^5	»	+ 74°					+ 87 degrés
				C^6Cl^6	»	226°	

5. La substitution peut porter sur des éléments autres que l'hydrogène : à l'oxygène peuvent se substituer le soufre, le sélénium ou le tellure; à l'azote le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine. Des relations de ce genre rapprochent, par exemple, les acides thiobenzoïques de l'acide benzoïque, ou bien la triéthylarsine, la triéthylphosphine et la triéthylstibine de la triéthylamine, etc. :

$C^6H^5-CO^2H$,	C^6H^5-COSH,	$C^6H^5-CS^2H$;
Ac. benzoïque.	Ac. thiobenzoïque.	Ac. dithiobenzoïque.

$Az(C^2H^5)^3$,	$P(C^2H^5)^3$,	$As(C^2H^5)^3$,	$Sb(C^2H^5)^3$.
Triéthylamine.	Triéthylphosphine.	Triéthylarsine.	Triéthylstibine.

La notion de la substitution établit ainsi entre des corps composés d'éléments différents des relations d'une grande netteté.

§ 4. — Ordre adopté.

Nous étudierons les composés organiques en les groupant d'abord d'après leur fonction chimique, puis en classant par séries homologues les corps de même fonction.

LIVRE II

CARBURES D'HYDROGÈNE

CHAPITRE PREMIER

CARBURES D'HYDROGÈNE EN GÉNÉRAL

§ 1er. — **Les quatre carbures fondamentaux.**

1. Le carbone s'unit à l'hydrogène en quatre proportions fondamentales, en formant quatre hydrures, tous gazeux.

1° Un premier composé, le *protohydrure de carbone* ou *acétylène*, résulte de l'union d'un atome de carbone avec un atome d'hydrogène. Les rapports pondéraux de ses éléments s'expriment par la formule CH, formule que l'on double $(CH)^2$ ou C^2H^2, pour l'amener à exprimer le poids moléculaire en même temps que la composition (p. 29).

L'acétylène contient son propre volume d'hydrogène, de même que l'eau, H^2O, et l'hydrogène sulfuré, H^2S.

2° Le *bihydrure de carbone* ou *éthylène* résulte de l'union de la même proportion de carbone, soit 1 atome, avec 2 atomes d'hydrogène. Les rapports de poids de ses éléments s'expriment par la formule CH^2, formule que l'on double, $(CH^2)^2$ ou C^2H^4, pour l'amener à exprimer le poids moléculaire.

L'éthylène contient deux fois son volume d'hydrogène.

3° Le *trihydrure de carbone* ou *hydrure d'éthylène* résulte de l'union de la même proportion de carbone, soit 1 atome, avec 3 atomes d'hydrogène, CH^3, formule que l'on double pour les motifs indiqués plus haut, $(CH^3)^2$ ou C^2H^6.

Ce corps contient trois fois son volume d'hydrogène.

4° Le *quadrihydrure de carbone* ou *formène* résulte de l'union de la même proportion de carbone, soit 1 atome, avec 4 atomes d'hydrogène ; la formule CH^4 en représente le poids moléculaire en même temps que la composition.

Il contient seulement deux fois son volume d'hydrogène.

2. Le premier hydrure, c'est-à-dire l'acétylène, résulte de l'union directe de ses deux éléments sous l'influence de l'arc électrique, comme nous l'avons montré plus haut (p. 7). Cette union est accompagnée d'une absorption de chaleur,

soit 29 Calories pour 1 atome d'hydrogène combiné. Les trois autres peuvent être formés par l'union directe du premier hydrure et de l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur rouge. Cette union a lieu, au contraire, avec dégagement de chaleur, comme toute action chimique accomplie en dehors de l'intervention des énergies étrangères (telles que celle de l'électricité). Ainsi :

$(CH + H)^2 = (CH^2)^2$ dégage.... $+ (22{,}3 \times 2)$ Calories,
$(CH + H^2)^2 = (CH^3)^2$ dégage.... $+ (40{,}7 \times 2)$ Calories,
$CH + H^3 = CH^4$ dégage.... $+ 48$ Calories.

3. Les formules précédentes représentent les proportions multiples des éléments contenus dans les quatre carbures fondamentaux. Quelques-unes d'entre elles ont dû être doublées, parce qu'elles ne se rapportent pas à la même condensation : en effet, la quantité de carbone contenue dans un litre d'acétylène, d'éthylène ou d'hydrure d'éthylène, est double de celle qui est renfermée dans un litre de formène.

4. Les quatre carbures fondamentaux, par leurs combinaisons réciproques et leurs condensations, engendrent tous les autres carburés.

§ 2. — Classes des carbures d'hydrogène.

1. Les carbures d'hydrogène sont les plus simples des composés organiques, car ils renferment seulement deux éléments. Ce sont eux qui servent à produire les principes oxygénés et azotés. Formés de deux corps combustibles, ils se distinguent par leur neutralité de la plupart des combinaisons que l'hydrogène forme avec les métalloïdes, tels que l'acide chlorhydrique et les autres hydracides, l'ammoniaque, etc. Leur nombre est très considérable, ainsi que la variété des proportions de leurs éléments, comme le montrent les formules suivantes : gaz des marais, CH^4 ; acétylène, C^2H^2 ; benzine, C^6H^6 ; naphtaline, $C^{10}H^8$; anthracène, $C^{14}H^{10}$, etc. Les uns sont gazeux, d'autres liquides, d'autres solides et cristallisés ; leurs propriétés chimiques n'offrent pas de moindres différences.

2. Pour étudier des corps aussi divers, il est nécessaire de les partager en un certain nombre de classes, caractérisées par des compositions analogues, un mode de synthèse pareil et des propriétés communes. Ces classes constituent des *séries homologues* (voyez p. 48). Nous énumérerons les principales :

1° *Carbures forméniques.* — Ce sont les plus riches en hydrogène. Le nombre de leurs atomes d'hydrogène est supérieur de 2 unités au nombre doublé de leurs atomes de carbone. Tous sont compris dans la formule générale C^nH^{2n+2}. On les nomme encore *carbures saturés* ou *paraffines* (*parum affinis*), parce qu'ils ne contractent de combinaison simple et directe ni avec l'hydrogène, ni avec le brome, ni avec les hydracides, autrement dit parce qu'ils ne donnent aucune *réaction d'addition*. On les distingue par la désinence [*ane*]. Ils constituent la *série des homologues du formène* ou *homologues du méthane* :

Formène	ou	méthane	CH^4,
Hydrure d'éthylène	ou	éthane	C^2H^6,
Hydrure de propylène	ou	propane	C^3H^8,
Hydrure de butylène	ou	butane	C^4H^{10},
Hydrure d'amylène	ou	pentane	C^5H^{12}, etc.,
.....			
jusqu'à Pentatriacontane			$C^{35}H^{72}$.

La chaleur de formation de ces carbures, prise sous leurs poids moléculaires, augmente de + 5,8 Calories en moyenne lorsqu'on passe d'un homologue à l'homologue supérieur, ce qui donne la formule générale + 13,1 + 5,8n pour le carbure C^nH^{2n+2}.

La chaleur de combustion augmente de + 157,5 Calories en passant d'un homologue à l'homologue supérieur.

Ces accroissements respectifs, de + 5,8 Calories pour la chaleur de formation et de + 157,6 Calories pour la chaleur de combustion, s'appliquent approximativement à toutes les séries homologues de carbures, d'alcools, d'acides, etc.

A partir du butane, les molécules de plus en plus complexes donnent naissance à des isoméries de plus en plus multipliées.

Les carbures saturés sont représentés comme des carbures à chaînes ouvertes (*acycliques*) :

Propane $CH^3-CH^2-CH^3$,

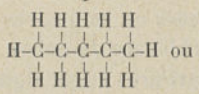
Butane $CH^3-CH^2-CH^2-CH^3$.

Ceux qui, comme les précédents, présentent dans leur formule une chaîne linéaire, sont dits *normaux*.

Les isoméries sont attribuées aux réactions qui groupent en une seule les molécules de plusieurs carbures normaux, l'ensemble formant toujours une molécule de carbure saturé C^nH^{2n+2}.

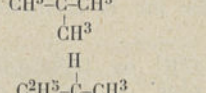
On les représente par des formules comportant des chaînes latérales, c'est-à-dire par des formules à chaînes arborescentes. Les trois carbures isomères suivants en fournissent des exemples :

Pentane normal



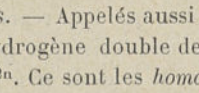
ou $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$,

Tétraméthylméthane



ou $C\equiv(CH^3)^4$,

Éthyldiméthylméthane



ou $C^2H^5-CH=(CH^3)^2$.

2° *Carbures éthyléniques.* — Appelés aussi *oléfines* ou *alkylènes*, ils renferment un nombre d'atomes d'hydrogène double de celui des atomes de carbone. Leur formule générale est C^nH^{2n}. Ce sont les *homologues de l'éthylène*, C^2H^4. On a proposé de désigner chacun d'eux, comme le carbure saturé correspondant, en remplaçant la désinence [*ane*] par [*ène*]. Leur liste est, en quelque sorte, parallèle à celle des carbures saturés :

Éthylène ou éthène C^2H^4,

Propylène ou propène C^3H^6,

Butylène ou butène C^4H^8,

Amylène ou pentène C^5H^{10}, etc.

Des isomères en nombre croissant correspondent aux diverses formules qui se succèdent dans cette liste à partir du butylène.

Les carbures éthyléniques se représentent par des formules à chaînes ouvertes, dans lesquelles un atome de carbone échange avec un autre deux valences ou

autrement dit par des formules dans lesquelles une double liaison existe entre deux atomes de carbone :

Éthylène $CH^2=CH^2$,
Propylène $CH^3-CH=CH^2$,
Butylène $CH^3-CH^2-CH=CH^2$, etc.

Quant aux isoméries, on les figure par des procédés analogues à ceux indiqués pour les carbures saturés :

Butylène normal $CH^3-CH^2-CH=CH^2$,
Pseudobutylène $CH^3-CH=CH-CH^3$,
Isobutylène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH^2$.

3° *Carbures acétyléniques.* — Ils renferment 2 atomes d'hydrogène de moins que le nombre doublé de leurs atomes de carbone, leur formule générale étant C^nH^{2n-2}. Ils forment ainsi une autre liste parallèle à celles des carbures saturés et des carbures éthyléniques. On peut les désigner par des noms analogues à ceux des premiers en remplaçant la désinence [*ane*] par [*ine*]. Ils ont été étudiés en moins grand nombre que les précédents. On les représente par des formules analogues, dont la caractéristique est l'échange de 3 valences entre 2 atomes de carbone, c'est-à-dire par des formules dans lesquelles 2 carbones sont reliés par une triple liaison, -C≡C- :

Acétylène	ou	éthine	C^2H^2	ou	$HC\equiv CH$,
Allylène	ou	propine	C^3H^4	ou	$CH^3-C\equiv CH$,
Crotonylène	ou	butine	C^4H^6	ou	$CH^3-C\equiv C-CH^3$,
Valérylène	ou	pentine	C^5H^8	ou	$CH^3-CH^2-C\equiv C-CH^3$, etc.

Un autre groupe de carbures de formule générale C^nH^{2n-2}, celui des *dioléfines*, se distingue des carbures acétyléniques en ce que ses termes ne réagissent pas comme le font ceux-ci, sur le protochlorure de cuivre ammoniacal. Formés par l'union de 2 molécules d'oléfines (carbures éthyléniques), on les représente par des formules contenant deux fois 2 atomes de carbone unis l'un à l'autre par une double liaison. On les caractérise par la désinence [*diène*]. Nous citerons les suivants comme exemples :

Allène	ou	propadiène	C^3H^4	ou	$CH^2=C=CH^2$,
Érythrène	ou	butadiène	C^4H^6	ou	$CH^2=CH-CH=CH^2$,
Pipérylène	ou	pentadiène	C^5H^8	ou	$CH^2=CH-CH^2-CH=CH^2$, etc.

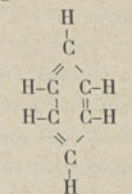
Les carbures des classes précédentes, que l'on représente par des formules à chaînes ouvertes, constituent, avec leurs dérivés oxygénés et azotés, l'ensemble des matières organiques désigné sous le nom de *série grasse* et aussi sous celui de *série aliphatique*, parce qu'il contient les substances constitutives des graisses. Les *substances grasses* ou *aliphatiques* ont été nommées aussi *dérivés du méthane*.

4° *Carbures benzéniques.* — Ces hydrocarbures renferment 6 atomes d'hydrogène de moins que le nombre doublé de leurs atomes de carbone ; ils répondent à la formule générale C^nH^{2n-6}. Tels sont :

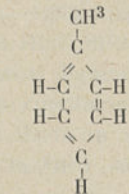
La benzine ou benzène..... C^6H^6,
Le toluène..... ... C^7H^8,
Le xylène..... C^8H^{10},
Le cumène..... C^9H^{12},
Le cymène..... $C^{10}H^{14}$, etc.

Les carbures benzéniques sont caractérisés dans leurs formules atomiques

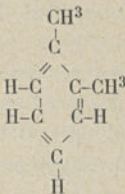
par la présence d'une chaîne fermée, constituée par 6 atomes de carbone échangeant alternativement 1 et 2 valences :



Benzine C^6H^6,



Toluène $C^6H^5-CH^3$,



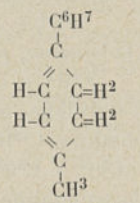
Xylène $C^6H^4=(CH^3)^2$.

On voit d'après ces formules que les hydrocarbures benzéniques sont des composés dits *carbocycliques* ou *homocycliques*, leur chaîne étant constituée d'atomes identiques entre eux (p. 34).

L'ensemble des carbures benzéniques et de leurs dérivés constitue la *série aromatique*, appelée encore *série des dérivés de la benzine*.

5° *Carbures camphéniques.* — Ils renferment 4 atomes d'hydrogène de moins que le nombre doublé de leurs atomes de carbone ; ils correspondent à la formule générale C^nH^{2n-4}. Leur type est le camphène $C^{10}H^{16}$. On les représente par des formules dans lesquelles figure une chaîne fermée constituée, comme celle des carbures benzéniques, par 6 atomes de carbone, avec cette différence qu'une des doubles liaisons est devenue simple, les atomes de carbone qui la produisaient étant d'ailleurs saturés chacun par un atome d'hydrogène ou par un groupement monovalent. Par exemple :

Dihydrocymène



Cette notation range les carbures camphéniques parmi les *carbures hydrocycliques* ou *hydrobenzéniques*. Ceux-ci comprennent des *carbures dihydrobenzéniques*, des carbures *tétrahydrobenzéniques* et des *carbures hexahydrobenzeniques*, lesquels résultent de la fixation de H^2, $2H^2$ ou $3H^2$ sur les carbures benzéniques. On remarquera d'ailleurs que tous ces composés sont intermédiaires entre les carbures de la série grasse et ceux de la série aromatique.

3. Nous bornerons ici nos citations aux classes précédentes. Celles-ci renferment, non pas tous les carbures importants, mais du moins la plupart de ceux dont il était nécessaire de signaler dès maintenant l'existence.

§ 3. — Formation des carbures par analyse.

Les carbures d'hydrogène peuvent être formés soit par analyse, soit par synthèse. Par analyse, ils résultent de la décomposition de certains principes organiques plus complexes.

Tantôt la relation entre le corps primitif et le carbure est régulière. Par exemple, le gaz des marais, CH^4, se forme aux dépens de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, par simple séparation de gaz carbonique : $C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2$;

le gaz oléfiant, C^2H^4, dérive de l'alcool, C^2H^6O, par élimination d'eau :

$$C^2H^6O = C^2H^4 + H^2O ;$$

l'acétylène, C^2H^2, dérive du gaz oléfiant, C^2H^4, par perte d'hydrogène :

$$C^2H^4 = C^2H^2 + H^2 ; \text{ etc.}$$

Tantôt il n'existe aucune relation simple et immédiate entre le corps décomposé et les produits plus ou moins nombreux de sa destruction. Par exemple, l'acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$, distillé avec un alcali, fournit à la fois du gaz oléfiant, C^2H^4, du propylène, C^3H^6, du butylène, C^4H^8, et un grand nombre d'autres carbures.

§ 4. — Formation des carbures par synthèse.

1. Union des éléments. — Par synthèse, les carbures d'hydrogène résultent d'abord de l'union des éléments, libres ou naissants ; puis de la combinaison réciproque des premiers carbures ainsi formés, soit entre eux, soit avec l'hydrogène. Ainsi le carbone et l'hydrogène libres forment l'acétylène, C^2H^2 ; le carbone et l'hydrogène naissants forment le gaz des marais, CH^4 (M. Berthelot).

2. Union des carbures avec l'hydrogène. — L'acétylène, ensuite, s'unit directement à l'hydrogène, H^2, pour former l'éthylène, C^2H^4 ; ce dernier enfin s'unit lui-même à l'hydrogène H^2, toujours directement, et donne l'éthane, C^2H^6.

3. Condensation des carbures. — Ce même acétylène libre, étant condensé par la chaleur, se change en benzine, $(C^2H^2)^3$ ou C^6H^6.

4. Combinaison des carbures libres. — L'acétylène se combine directement avec l'éthylène pour constituer un nouveau carbure, l'éthylacétylène, C^4H^6 :

$$C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6.$$

Il s'unit directement à la benzine, pour constituer le styrolène, C^8H^8 :

$$C^2H^2 + C^6H^6 = C^8H^8.$$

Il s'unit directement au styrolène, pour constituer d'abord l'hydrure de naphtaline, $C^{10}H^{10}$, puis la naphtaline, $C^{10}H^8$, par perte d'hydrogène :

$$C^2H^2 + C^8H^8 = C^{10}H^8 + H^2.$$

Il s'unit directement à la naphtaline, pour constituer l'acénaphtène :

$$C^2H^2 + C^{10}H^8 = C^{12}H^{10},$$

et ainsi de suite indéfiniment (M. Berthelot).

5. Carbures polymères. — La benzine, le styrolène, l'hydrure de naphtaline résultent de l'union successive et directe de plusieurs molécules d'acétylène : ils renferment les mêmes éléments, dans la même proportion, mais avec des condensations différentes : ils sont donc des *polymères* de l'acétylène (voy. p. 37).

Chaque fois qu'une nouvelle molécule d'acétylène entre ainsi en combinaison, il se dégage en moyenne + 54 Calories. La polymérisation des carbures a lieu avec dégagement de chaleur parce qu'elle représente une véritable combinaison de plusieurs molécules identiques entre elles (M. Berthelot). Dans certains cas, elle est provoquée par la présence d'un corps auxiliaire ; l'acide sulfurique, par exemple, dans son action sur l'amylène, change celui-ci en diamylène. Mais alors la transformation du monomère en polymère est précédée par la formation d'une combinaison du carbure primitif avec le corps auxiliaire, combinaison accompagnée d'un certain dégagement de chaleur ; cette combinaison se dédouble ensuite en régénérant le corps auxiliaire et le

polymère, avec un nouveau dégagement de chaleur ; le tout tendant vers la transformation qui dégage la plus grande quantité de chaleur possible.

Les carbures polymérisés sont, en général, plus stables que leurs générateurs. Ceci s'explique en raison de la chaleur dégagée pendant la transformation, soit 163 Calories pour la formation de la benzine gazeuse : or les corps sont d'ordinaire d'autant plus stables qu'ils ont perdu une dose d'énergie plus considérable (M. Berthelot).

6. Combinaison des carbures naissants. — On peut aussi réunir les carbures dans les conditions de l'état naissant. Par exemple, le formène naissant et la benzine naissante engendrent le toluène, C^7H^8, avec perte d'hydrogène :

$$C^6H^6 + CH^4 = C^6H^5\text{-}CH^3 + H^2 ;$$

le formène naissant et le toluène naissant engendrent le xylène, C^8H^{10}, encore avec perte d'hydrogène :

$$CH^4 + C^6H^5\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 + H^2.$$

En général, tous les termes d'une série homologue peuvent être ainsi formés par l'union successive du formène naissant avec le premier terme de la série.

§ 5. — Ordre adopté.

Sans nous arrêter davantage à ces notions générales, nous développerons maintenant l'histoire particulière des carbures d'hydrogène. A cet effet, nous étudierons d'abord avec détails les trois carbures fondamentaux, qui servent de types aux carbures acétyléniques, éthyléniques et forméniques, c'est-à-dire l'acétylène, l'éthylène et le formène ; nous donnerons par là des notions générales, utiles pour envisager nettement l'ensemble des caractères de la fonction chimique elle-même. Ces connaissances acquises, nous procéderons à l'étude individuelle des carbures de toutes les classes importantes, en les rapprochant de l'histoire, dès lors connue, du carbure qui sert de type à chaque classe.

Nous commencerons par le protohydrure de carbone ou acétylène.

CHAPITRE II

PROTOHYDRURE DE CARBONE OU ACÉTYLÈNE

C^2H^2 H–C≡C–H.

§ 1er. — Historique.

L'acétylène est le plus simple et le plus stable des carbures d'hydrogène. Produit par la combinaison directe de ses éléments, il sert à former tous les autres carbures : c'est donc le plus important. Il a été découvert par Davy, mais son étude est due principalement à M. Berthelot. Ce savant en a réalisé la synthèse : il a établi la formation universelle de l'acétylène sous l'influence de la chaleur, de la combustion incomplète et de l'électricité, mise en œuvre sous diverses formes; il a reconnu que l'acétylène est formé depuis ses éléments avec une absorption de chaleur considérable, ce qui le rend explosif et lui fournit une réserve d'énergie en vertu de laquelle il joue le rôle d'un radical composé. Il a établi les relations de l'acétylène avec de nombreuses substances organiques, qu'il a produites synthétiquement en partant de ce carbure; nous citerons : parmi les carbures d'hydrogène, l'éthylène, le formène, l'hydrure d'éthylène, la benzine, le styrolène, la naphtaline, l'acénaphtène, l'anthracène et les carbures pyrogénés en général; parmi les corps oxygénés, les acides acétique, glycolique et oxalique; parmi les corps azotés, l'acide cyanhydrique.

§ 2. — Synthèse de l'acétylène.

1. L'acétylène est engendré par l'union directe du carbone et de l'hydrogène :

$$2C + H^2 = C^2H^2.$$

C'est jusqu'ici le seul carbure d'hydrogène qui puisse être ainsi obtenu. La combinaison de ses éléments, sous l'influence de l'arc électrique, a été décrite antérieurement (p. 7).

2. On peut aussi former l'acétylène avec les divers gaz carbonés exempts d'hydrogène, tels que l'oxyde de carbone, la vapeur de sulfure de carbone ou le cyanogène; on fait passer une série d'étincelles électriques dans ces gaz, préalablement mélangés d'hydrogène, et placés dans l'appareil représenté par la figure 4 (p. 8). L'expérience est particulièrement brillante avec le cyanogène :

$$C^2Az^2 + H^2 = C^2H^2 + 2Az.$$

3. L'acétylène résulte encore de l'action de l'eau sur certains carbures ou acétylures métalliques, le *carbure de sodium*, C^2Na^2 (M. Berthelot), le *carbure de calcium*, C^2Ca (Wœhler), ou le *carbure de baryum*, C^2Ba (M. Maquenne) :

$$C^2Ca + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2.$$

4. Dans ces diverses circonstances, on constate la production de l'acétylène au moyen d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, après avoir enlevé, s'il y a lieu, les gaz absorbables par la potasse. Il se forme un précipité rouge et caractéristique d'acétylure cuivreux.

§ 3. — Formations régulières de l'acétylène par analyse.

1. L'acétylène prend naissance dans une foule de circonstances par l'analyse des matières organiques. Citons d'abord les réactions dans lesquelles il existe une relation régulière entre la formule de l'acétylène et celle des corps qui l'engendrent, par exemple les hydrures de carbone plus riches en hydrogène.

2. Telle est la production de l'acétylène au moyen du *formène :*

$$2CH^4 = C^2H^2 + 3H^2.$$

1° On la réalise en dirigeant le formène à travers un tube de porcelaine rouge de feu ; le gaz précipite ensuite la solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

2° On réussit mieux encore en soumettant le formène aux étincelles électriques (fig. 21). Le formène est amené en FES ; puis il arrive dans un vase ovoïde traversé, suivant son grand axe, par deux tiges de métal, T et T', entre lesquelles une bobine B fait éclater des étincelles ; le réactif cuivreux, placé en R, est précipité par le gaz sortant de l'appareil.

En opérant avec l'appareil représenté dans la figure 4 (p. 8), et en absorbant de temps en temps l'acétylène produit, on transforme en acétylène jusqu'à 90 pour 100 du formène.

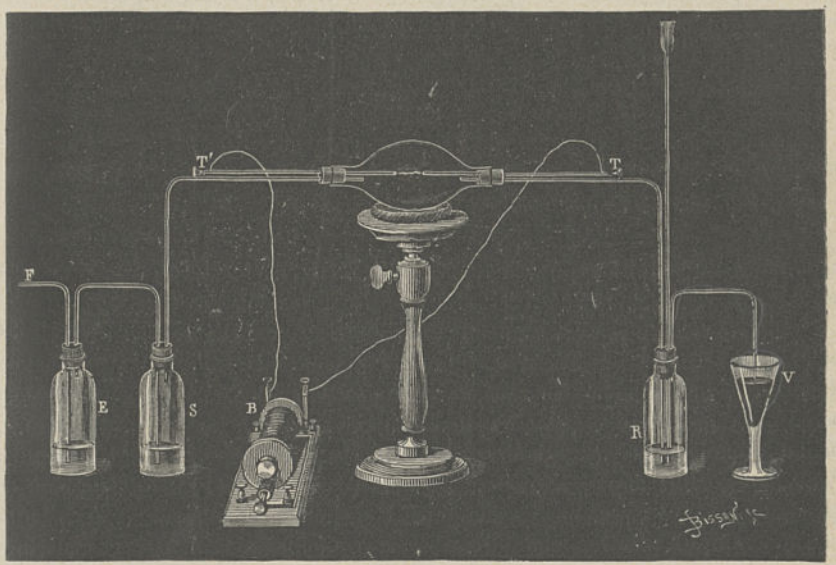


FIG. 21. — Transformation du formène en acétylène par l'étincelle électrique.

3° En enflammant le formène dans une éprouvette tenue presque horizontale et contenant un peu de chlorure cuivreux ammoniacal, le composé rouge apparaît (p. 63, fig. 23).

4° Enfin, on peut ôter à l'avance l'hydrogène que le formène contient de plus que l'acétylène ; on traite le formène par le chlore, qui fournit un dérivé trichloré, le *chloroforme*, $CHCl^3$:

$$CH^4 + 6Cl = CHCl^3 + 3HCl,$$

puis on enlève le chlore à son tour au moyen d'un métal, en dirigeant, par exemple, la vapeur du chloroforme sur du cuivre chauffé au rouge (M. Berthelot) :

$$2\,CHCl^3 + 3Cu^2 = C^2H^2 + 3\,Cu^2Cl^2.$$

En produisant de même le dérivé tribromé, le *bromoforme*, $CHBr^3$, celui-ci, chauffé doucement avec le couple zinc-cuivre humide, dégage régulièrement de l'acétylène (M. Cazeneuve).

La transformation du méthane, CH^4, en acétylène, $(CH)^2$ ou C^2H^2, représente une condensation moléculaire, puisque 1 litre d'acétylène renferme autant de carbone que 2 litres de méthane. Les méthodes avec lesquelles on la réalise sont d'une application générale en chimie organique.

3. On peut former l'acétylène plus régulièrement encore, au moyen de l'*éthane*, C^2H^6, ou de l'*éthylène*, C^2H^4. Il suffit d'ôter à ces hydrocarbures les deux tiers ou la moitié de l'hydrogène qu'ils renferment. On y parvient : 1° par l'action de la chaleur rouge ; 2° par l'action de l'étincelle électrique ; 3° par la combustion incomplète. Toutes ces réactions se réalisent ainsi qu'il vient d'être dit pour le formène, mais avec une production plus considérable d'acétylène.

On peut encore combiner directement l'éthylène au brome, ce qui donne le *bromure d'éthylène*, $C^2H^4Br^2$. Ce dernier, traité à chaud par une solution alcoolique de potasse, produit d'abord de l'*éthylène bromé*, C^2H^3Br, auquel la potasse enlève ensuite les éléments de l'acide bromhydrique pour mettre en liberté l'acétylène (Sawitsch) :

$$C^2H^4Br^2 + KOH = C^2H^3Br + KBr + H^2O ;$$
$$C^2H^3Br + KOH = C^2H^2 + KBr + H^2O.$$

L'éthane pouvant être transformé en éthylène (voir *éthane* et *éthylène*), ce carbure est susceptible d'être changé en acétylène par la réaction précédente.

§ 4. — Conditions universelles de la formation de l'acétylène.

1. L'acétylène peut se former encore aux dépens de presque tous les composés organiques :

1° Par l'*action de la chaleur rouge* sur l'alcool, l'éther, l'aldéhyde, l'esprit-de-bois, l'amylène, les corps gras et la plupart des corps organiques. La production de l'acétylène est surtout considérable avec les dérivés de l'éthylène. C'est en vertu de cette réaction générale que l'acétylène fait partie du gaz de l'éclairage, mélange de divers corps gazeux, obtenu dans la distillation sèche de la houille. Pour y constater la présence de l'acétylène, on remplit d'abord un flacon de gaz d'éclairage, à sec et par déplacement d'air ; on y verse ensuite 2 ou 3 centimètres cubes de solution ammoniacale de protochlorure de cuivre ; l'acétylure cuivreux se manifeste aussitôt, avec sa belle couleur rouge.

2° Par l'*action de l'étincelle électrique*, sur les gaz et vapeurs organiques. Cette action a déjà été signalée avec le formène. Elle est si nette, qu'elle permet de reconnaître quelques millièmes d'une vapeur organique mélangée avec de l'hydrogène ;

3° Sous l'influence de l'*effluve* ou *décharge obscure* et sans étincelle (fig. 22) ;

4° Par la *combustion incomplète* de tous les composés organiques. Versons, par exemple, quelques gouttes d'éther dans une grande éprouvette ; ajoutons 2 ou 3 centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal, et enflammons la vapeur

(fig. 23). Cela fait, inclinons l'éprouvette presque horizontalement et faisons-la tourner lentement entre les doigts ; nous verrons aussitôt sa surface intérieure se tapisser d'acétylure cuivreux.

La même expérience réussit avec l'amylène, avec les pétroles très volatils, et, généralement, avec tous les gaz ou composés suffisamment volatils.

Dans toute combustion incomplète, dans toute flamme émettant du noir de fumée, il y a production d'acétylène. Si l'on observe que l'éclairage par une flamme est dû à la présence dans cette flamme d'une certaine proportion de charbon suspendu, et que celui-ci ne subsiste que dans les parties de la flamme où s'opère une combustion incomplète, on com-

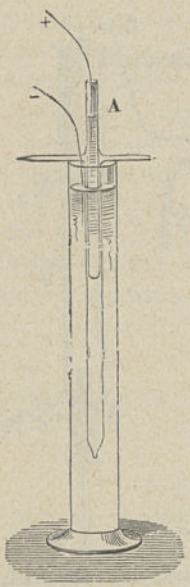


Fig. 22. — Appareil de M. Berthelot pour la décharge obscure.

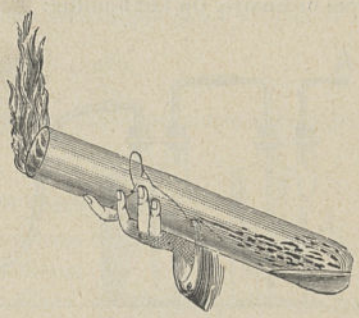


Fig. 23. — Formation de l'acétylène par combustion incomplète.

prendra toute l'importance de la production de l'acétylène dans les conditions qui viennent d'être décrites.

2. La production de l'acétylène *par combustion incomplète* peut avoir lieu *sans le concours de la chaleur :* par exemple, ce carbure apparaît au pôle positif dans l'électrolyse de certains sels organiques, et, en particulier, dans l'électrolyse des sels alcalins de deux acides isomères, l'acide maléique et l'acide fumarique :

$$C^2H^2(CO^2H)^2 = \underbrace{C^2H^2 + 2CO^2}_{\text{pôle }+} + \underbrace{H^2}_{\text{pôle }-}.$$

§ 5. — Préparation et propriétés.

1. Préparation. — 1° Les combustions incomplètes étant une source relativement abondante d'acétylène, on peut extraire celui-ci de leurs produits gazeux en l'absorbant par le protochlorure de cuivre ammoniacal et décomposant ensuite, par l'acide chlorhydrique, l'acétylure cuivreux obtenu.

La combustion incomplète du gaz d'éclairage dans une lampe à flamme renversée (jet d'air enflammé dans une atmosphère de gaz combustible) donne un gaz riche en acétylène et non mélangé d'oxygène en excès qui détruirait le réactif (M. Jungfleisch). Elle a constitué, jusqu'à ces derniers temps, la meilleure préparation de l'acétylène.

Dans le verre V de cette lampe B (fig. 24), un jet d'air pénètre suivant l'axe dans le gaz combustible amené en C ; les produits gazeux, résultant de la combustion opérée au contact des deux gaz, sont aspirés par une trompe à grand débit en MRR'FLA ; l'eau formée se condense en RR' ; l'acétylure se précipite dans le réactif placé en L. Avec un réglage convenable, le rendement en acétylure est élevé ; il l'est plus encore quand on brûle dans le même appareil de l'hydrogène chargé de vapeur d'éther.

L'acétylure cuivreux ayant été lavé par décantation, on l'introduit, humide, dans une fiole, avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique ordinaire. On fait bouillir :

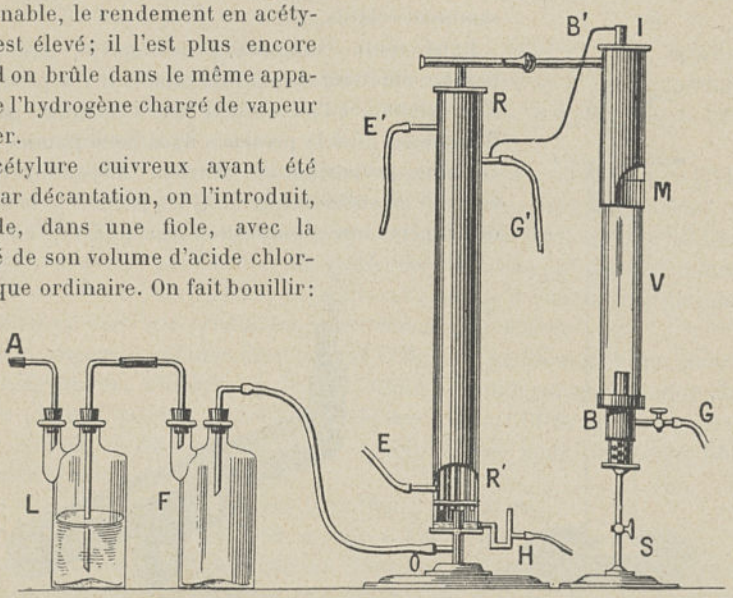


Fig. 24. — Appareil de M. Jungfleisch, pour la préparation de l'acétylène.

l'acétylène se dégage ; il est recueilli sur le mercure, après avoir été lavé à la potasse.

2° M. Moissan ayant montré qu'au four électrique la chaux est réduite par le charbon en donnant l'acétylure de calcium, C^2Ca, et l'industrie produisant aujourd'hui cet acétylure (*carbure de calcium*), celui-ci constitue la matière première la plus avantageuse pour produire l'acétylène : il fournit ce gaz au simple contact de l'eau (voy. p. 60). Il suffit dès lors de placer de l'acétylure de calcium concassé dans un appareil analogue à ceux usités pour préparer l'hydrogène et d'introduire de l'eau dans le même appareil, pour que celui-ci fournisse de l'acétylène. On recueille le gaz sur le mercure après l'avoir desséché sur la potasse caustique solide.

L'industrie prépare aujourd'hui l'acétylène, employé pour l'éclairage, en se servant de cette décomposition du carbure de calcium par l'eau.

2. Propriétés. — C'est un gaz incolore, doué d'une odeur alliacée, rendue désagréable par le mélange de produits étrangers. Il est soluble dans environ son volume d'eau, plus soluble dans l'alcool et dans les autres liquides organiques. Il est liquéfié à la température de + 1° par une pression de 48 atmosphères, et à la température de + 18° par une pression de 83 atmosphères (M. Cailletet). Sa température critique est + 37°, et sa pression critique 68 atmosphères. Il brûle avec une flamme éclairante et un abondant dépôt de noir de

fumée. Sa densité est égale à 13 fois celle de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle est exprimée par le nombre 0,91, conformément à la formule C^2H^2. Sa formation, par la combinaison du carbone solide et de l'hydrogène gazeux, s'effectue en absorbant 58 Calories (M. Berthelot). Ce nombre se déduit de la chaleur de combustion de l'acétylène, soit + 316 Calories. L'acétylène est donc endothermique; en vase clos, il détone sous l'action d'une amorce au fulminate de mercure, en donnant du carbone et de l'hydrogène, et en développant une quantité de chaleur susceptible d'élever la température à 2750° environ. A partir de la pression de 2 atmosphères, le contact d'un corps incandescent provoque sa décomposition explosive. L'acétylène liquide se détruit plus facilement encore dans les mêmes conditions; sa force explosive est voisine de celle du coton-poudre (MM. Berthelot et Vieille).

3. Composition. — La composition de ce gaz s'établit par l'analyse eudiométrique : 1 volume d'acétylène exige, pour brûler entièrement, 2 volumes 1/2 d'oxygène, et donne naissance à 2 volumes de gaz carbonique et à 1 volume de vapeur d'eau :

$$\underset{2\,v.}{C^2H^2} + \underset{5\,v.}{O^5} = \underset{4\,v.}{2CO^2} + \underset{2\,v.}{H^2O}.$$

Cette combustion est accompagnée par une explosion violente qu'explique la nature endothermique du carbure.

§ 6. — Action de l'hydrogène.

1. L'hydrogène produit, avec l'acétylène, trois composés : l'éthylène, l'hydrure d'éthylène ou éthane et le formène ou méthane.

L'éthylène est formé à volumes gazeux égaux, avec condensation de moitié et dégagement de 43,5 Calories :

$$\underset{2\,v.}{C^2H^2} + \underset{2\,v.}{H^2} = \underset{2\,v.}{C^2H^4} \qquad \text{ou} \qquad H\text{–}C{\equiv}C\text{–}H + 2H = H^2{=}C{=}C{=}H^2.$$

L'éthane est formé par 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène, avec condensation de deux tiers et dégagement de 81,4 Calories :

$$\underset{2\,v.}{C^2H^2} + \underset{4\,v.}{4H} = \underset{2\,v.}{C^2H^6} \qquad \text{ou} \qquad H\text{–}C{\equiv}C\text{–}H + 4H = H^3{=}C\text{–}C{\equiv}H^3.$$

Par ces deux combinaisons on atteint progressivement la limite de saturation de l'acétylène, sans changer la condensation du carbone, l'éthane étant le carbure saturé d'hydrogène parmi ceux renfermant 2 atomes de carbone.

On peut aller plus loin cependant, à la condition de dédoubler la molécule, ce qui fournit la limite extrême de l'hydrogénation. C'est ainsi que l'on obtient le troisième composé, le méthane, produit par 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène avec condensation de moitié :

$$\underset{2\,v.}{C^2H^2} + \underset{6\,v.}{6H} = \underset{4\,v.}{2CH^4} \qquad \text{ou} \qquad H\text{–}C{\equiv}C\text{–}H + 6H = 2C{\equiv}H^4.$$

Dans cette combinaison extrême il y a un dégagement de chaleur supérieur aux deux autres, soit 96 Calories.

2. Voici comment on transforme l'acétylène en *éthylène :*

1° L'hydrogène libre et l'acétylène libre réagissent directement au rouge sombre; ils se combinent lentement, en formant de l'éthylène, mais la réaction se complique de divers autres produits, qui résultent de l'action de la chaleur sur l'acétylène lui-même.

2° On réussit mieux avec les corps naissants. Par exemple, l'acétylène, mis en présence de l'eau et de certains protoxydes, s'empare de l'hydrogène de l'eau, tandis que l'oxygène de l'eau se porte sur le protoxyde : avec le sulfate de protoxyde de chrome, additionné de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, l'acétylène est d'abord absorbé, puis la liqueur se remplit de fines bulles d'éthylène, qui se dégagent lentement.

On réalise encore la même combinaison en traitant l'acétylure cuivreux par le zinc, l'eau et l'ammoniaque ; la dissolution alcaline attaque le zinc avec production d'hydrogène, lequel se porte sur l'acétylure cuivreux pour former l'éthylène.

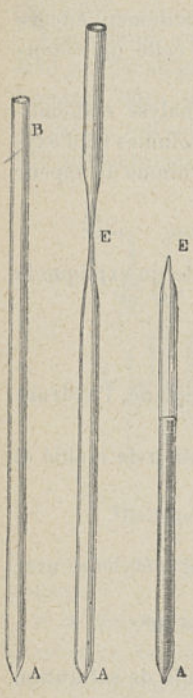


Fig. 25. — Tubes scellés.

3. Pour changer l'acétylène en *éthane :*

1° Il suffit de chauffer au rouge sombre, dans une cloche courbe, l'hydrogène libre avec l'éthylène libre, dérivé lui-même de l'acétylène ; les deux gaz se combinent peu à peu, avec formation d'éthane. La réaction peut porter sur la moitié de l'éthylène ; elle est limitée par la décomposition inverse de l'éthane.

2° On peut aussi opérer avec l'hydrogène naissant, en partant de l'acétylène. On combine à froid l'acétylène à l'acide iodhydrique, ce qui fournit un di-iodhydrate d'acétylène, $C^2H^4I^2$; puis on chauffe ce composé à 280°, dans un tube de verre scellé et très résistant, avec une solution extrêmement concentrée d'acide iodhydrique (D = 2).

La figure 25 indique la forme des tubes employés dans ce genre d'expériences. Le tube AB est fermé à la lampe en A ; il est ensuite garni des réactifs solides, puis étranglé en E ; après avoir été garni de liquide, il est enfin scellé à la lampe dans la partie effilée E. On enferme ces tubes dans des étuis de fer, à fermeture vissée (fig. 26), que l'on dispose eux-mêmes dans un bain d'huile maintenu à température fixe (fig. 27).

A 280°, l'acide iodhydrique tend à se résoudre en iode et hydrogène, c'est-à-dire qu'il fournit de l'hydrogène naissant ; il attaque ainsi tous les composés organiques et les transforme en carbures saturés. Le di-iodhydrate d'acétylène, en particulier, est changé en éthane :

$$C^2H^4I^2 + 2HI = C^2H^6 + 4I.$$

3° Le bromure d'éthylène, $C^2H^4Br^2$, qui dérive directement de l'éthylène et indirectement de l'acétylène, donne de même de l'éthane par l'action de l'acide iodhydrique à 280°.

4. Le troisième terme, le *formène*, s'obtient en faisant agir au rouge l'hydrogène libre, en excès, sur l'acétylène. Le formène donnant de l'acétylène par sa décomposition à la même température (p. 61), la réaction est limitée ; il se produit entre les deux réactions contraires un équilibre, en vertu duquel les quatre hydrures de carbone fondamentaux coexistent ou prennent naissance, toutes les fois que l'un quelconque est chauffé au rouge avec de l'hydrogène.

§ 7. — Action de l'oxygène.

1. L'oxygène agit sur l'acétylène directement ou à l'état naissant. Directement et au rouge, il le change en eau et gaz carbonique (p. 65). Si la proportion d'oxygène est insuffisante, il se produit un dépôt de charbon.

La combustion de l'acétylène à l'air, dans des conditions appropriées, s'effectue avec une flamme très brillante, utilisée pour l'éclairage.

2. Dès la température ordinaire, l'acétylène et l'oxygène de l'air, en présence

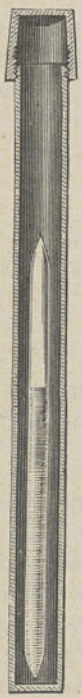


Fig. 26. — Étuis pour tubes scellés.

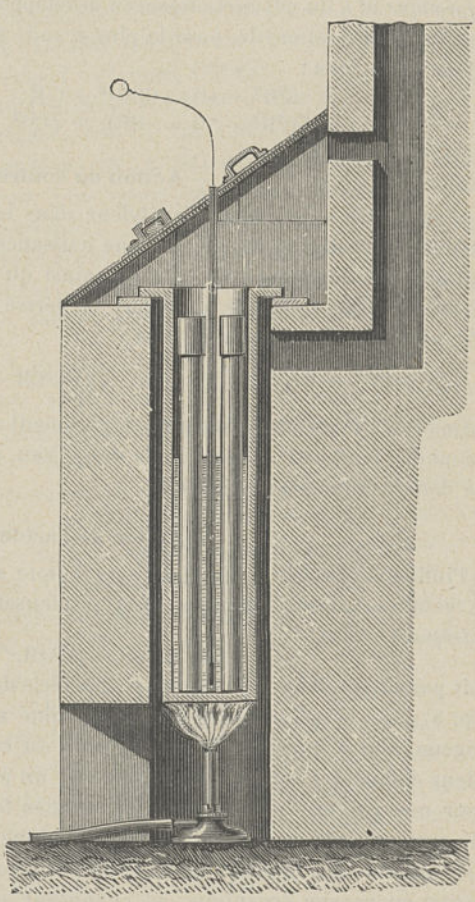


Fig. 27. — Bain d'huile de M. Berthelot.

d'une solution alcaline, réagissent très lentement, avec fixation des éléments de l'eau et production d'*acide acétique*, lequel demeure uni à l'alcali :

$$C^2H^2 + O + H^2O = C^2H^4O^2.$$

L'action dégage + 106,6 Calories en formant l'acide acétique dissous, et + 114 Calories en formant de l'acétate de potasse.

3. L'oxygène naissant agit beaucoup plus rapidement. La nature des produits qu'il fournit varie avec l'agent oxydant employé.

Avec le permanganate de potasse alcalin (voy. p. 8), l'acétylène se combine à 2 fois son volume d'oxygène et forme l'*acide oxalique*, en dégageant 253 Calories :

$$C^2H^2 + 4O = C^2H^2O^4.$$

Avec une solution étendue d'acide chromique, l'acétylène est oxydé progressivement en donnant de l'*acide acétique* par la réaction formulée plus haut.

Avec l'acide chromique encore, mais en solution concentrée, l'action est violente, immédiate et dégage beaucoup de chaleur ; elle donne naissance à de l'*acide formique* et à du *gaz carbonique*, en développant 254 Calories ; puis l'acide formique lui-même est oxydé, pour la plus grande partie, en produisant du gaz carbonique et de l'eau :

$$C^2H^2 + 4O = CH^2O^2 + CO^2 ;$$
$$C^2H^2 + 5O = H^2O + 2CO^2.$$

§ 8. — Action du soufre.

Lorsqu'on dirige un courant d'acétylène dans le soufre en ébullition, il se produit une réaction complexe qui donne naissance à du charbon, à de l'hydrogène sulfuré et à du sulfure de carbone, ainsi qu'à un liquide très mobile et sulfuré, le *thiophène*, C^4H^4S (M. V. Meyer). Ce dérivé résulte de l'union de 1 atome de soufre avec 2 molécules d'acétylène :

$$2C^2H^2 + S = C^4H^4S \qquad \text{ou} \qquad 2HC{\equiv}CH + S = \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Sa formation est accompagnée d'un dégagement de + 45 Calories.

Le thiophène bout à 84°, est insoluble dans l'eau, et a pour densité 1,062 à 23°. Il existe dans le goudron de houille.

§ 9. — Action de l'azote.

Sous l'influence de l'étincelle électrique, l'azote s'unit directement à l'acétylène, à volumes gazeux égaux et sans condensation, pour constituer l'*acide cyanhydrique* :

$$C^2H^2 + Az^2 = 2CAzH.$$

On fait passer pendant quelque temps une série de fortes étincelles électriques (fig. 4, p. 8) dans le mélange des deux gaz, dilué avec 3 à 4 fois son volume d'hydrogène, afin d'empêcher la précipitation du carbone. Le gaz acquiert une forte odeur d'amandes amères ; on l'agite avec un peu de potasse, on verse dans la liqueur une goutte d'un mélange de sulfates ferreux et ferrique, puis on l'acidule avec précaution par l'acide chlorhydrique ; le bleu de Prusse qui se manifeste aussitôt dénonce la formation de l'acide cyanhydrique.

Tout gaz ou vapeur organique, se changeant en acétylène par l'étincelle (p. 62), l'acide cyanhydrique peut être formé au moyen de l'azote pur et d'un composé hydrocarboné quelconque, soumis à une série d'étincelles électriques.

§ 10. — Action des éléments halogènes.

1. Chlore. — Le chlore forme avec l'acétylène deux chlorures, $C^2H^2Cl^2$ et $C^2H^2Cl^4$, suivant les mêmes rapports de volumes que les deux hydrures.

Le mélange des deux gaz ne réagit pas directement dans l'obscurité absolue ;

sous l'influence de la lumière diffuse, il fait en général explosion, avec dépôt de charbon, formation d'acide chlorhydrique et dégagement de 95 Calories :

$$C^2H^2 + Cl^2 = 2C + 2HCl.$$

Quelquefois, cependant, les deux gaz se combinent peu à peu et tranquillement, en formant le protochlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^2$.

L'action directe étant inconstante et dangereuse, il est préférable de prendre un intermédiaire, le perchlorure d'antimoine (MM. Berthelot et Jungfleisch). Ce réactif légèrement chauffé absorbe l'acétylène, en formant un composé cristallisable, $C^2H^2,SbCl^5$, qui, distillé, donne le protochlorure d'acétylène et du protochlorure d'antimoine :

$$C^2H^2,SbCl^5 = C^2H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

Distillés en présence d'un excès de perchlorure d'antimoine, les mêmes cristaux fournissent le perchlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^4$:

$$C^2H^2,SbCl^5 + SbCl^5 = C^2H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

2. Protochlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^2$ ou ClHC=CHCl. — Ce composé, dit aussi *éthylène dichloré symétrique* (voy. p. 81), est un liquide mobile et éthéré, neutre, insoluble dans l'eau, plus dense que cette substance, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 55°.

Chauffé à 360°, dans un tube scellé, il se décompose lentement en charbon et acide chlorhydrique, ce qui explique la réaction ordinaire du chlore sur l'acétylène. Chauffé à 100° avec la potasse alcoolique, il se transforme en *acétate de potasse :*

$$C^2H^2Cl^2 + 3KOH = C^2H^3O^2K + 2KCl + H^2O.$$

3. Perchlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^4$ ou $Cl^2HC-CHCl^2$. — Le perchlorure est un liquide neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il bout vers 147°. Sa densité à 0° est 1,614.

Chauffé à 300°, il se décompose en acide chlorhydrique et *éthylène trichloré*, C^2HCl^3. Vers 360°, une seconde molécule d'hydracide se dégage ; mais l'acétylène perchloré, C^2Cl^2, qui résulte du nouveau dédoublement, se polymérise en même temps qu'il prend naissance et donne la *benzine perchlorée*, $(C^2Cl^2)^3$ ou C^6Cl^6.

Sous l'influence de la potasse alcoolique, le perchlorure d'acétylène engendre d'abord l'*éthylène trichloré*, C^2HCl^3, qui se change ensuite en sel de l'*acide glycolique*, $C^2H^4O^3$ ou $OH-CH^2-CO^2H$:

$$C^2H^2Cl^4 + 5KOH = C^2H^3O^3K + 4KCl + 2H^2O.$$

4. Le chlore, agissant sur le perchlorure d'acétylène, remplace l'hydrogène et forme un *chlorure de carbone*, le *chlorure d'éthylène perchloré*, C^2Cl^6 ou Cl^3C-CCl^3, substance cristallisée, douée d'une odeur camphrée, bouillant vers 188° (p. 80). Ce nouveau corps traité par la potasse aqueuse à 200°, ou par la potasse alcoolique à 100°, fournit le sel de potasse de l'*acide oxalique :*

$$C^2Cl^6 + 8KOH = C^2O^4K^2 + 6KCl + 4H^2O.$$

Il résulte de ces faits que les dérivés chlorés de l'acétylène peuvent servir d'intermédiaires réguliers pour oxyder ce carbure d'hydrogène. Les réactions de ce genre sont générales dans l'étude des principes organiques.

5. Brome. — Le brome et l'acétylène forment deux bromures, tous deux liquides, l'un engendré à volumes gazeux égaux, $C^2H^2Br^2$ ou BrHC=CHBr, l'autre produit avec un volume double de vapeur de brome, $C^2H^2Br^4$ ou $Br^2HC-CHBr^2$.

Ces composés se produisent dès la température ordinaire ; on obtient l'un ou

l'autre, suivant les proportions relatives et l'intensité de la lumière. Il arrive parfois que le brome et l'acétylène demeurent quelque temps en contact sans réagir, puis l'action a lieu tout d'un coup.

6. Iode. — L'iode se combine lentement à 100° avec l'acétylène, en formant un bel iodure, $C^2H^2I^2$ ou IHC=CHI, cristallisé en longues aiguilles incolores, flexibles et sublimables, qu'on appelle parfois *éthylène di-iodé symétrique*.

Par l'action d'une solution éthérée d'iode sur l'acétylure d'argent, on obtient l'*acétylène di-iodé*, C^2I^2 ou IC≡CI, en cristaux jaunes, fusibles à 78° en se décomposant. L'acétylène di-iodé, traité par l'iode dans une solution sulfocarbonique, se combine à 2I pour former un iodure de carbone, C^2I^4, identique à l'*éthylène periodé* (voy. ce mot).

§ 11. — Combinaisons métalliques.

1. L'acétylène forme avec les métaux des composés nombreux et remarquables. Les uns, engendrés par les métaux alcalins ou alcalino-terreux, résultent de la substitution de ces métaux à l'hydrogène ; ce sont des *acétylures* proprement dits. Tels sont l'*acétylure monosodique*, C^2HNa ou H-C≡C-Na, et l'*acétylure disodique*, C^2Na^2 ou Na-C≡C-Na ; tels sont encore l'*acétylure de baryum*, C^2=Ba ou $\begin{matrix}C\\\|\\C\end{matrix}\!\!>\!Ba$, et l'*acétylure de calcium*, C^2=Ca ou $\begin{matrix}C\\\|\\C\end{matrix}\!\!>\!Ca$.

Les autres dérivent des métaux proprement dits, par substitution du métal à l'hydrogène et addition simultanée d'éléments propres à former un oxyde métallique, un chlorure, un bromure, un iodure, un sel, etc. Ce sont véritablement les oxydes et les sels de certains radicaux métalliques composés, qui dérivent de l'acétylène :

Oxyde d'argentacétyle.....	(C^2HAg^2)-OH,
Chlorure —	(C^2HAg^2)-Cl,
Sulfate —	$(C^2HAg^2)^2$=SO^4,
Oxyde de cuprosacétyle.....	(C^2HCu^2)-OH,
Chlorure —	(C^2HCu^2)-Cl,
Bromure —	(C^2HCu^2)-Br,
Iodure —	(C^2HCu^2)-I.

2. Les *acétylures de potassium* et *de sodium* se préparent par l'action directe des métaux alcalins sur l'acétylène. Par exemple, quand on chauffe doucement le potassium avec l'acétylène dans une cloche courbe (fig. 28), le métal prend feu, déplace l'hydrogène et forme un acétylure ; celui-ci, d'abord charbonneux, acquiert à une plus haute température une apparence bronzée. Les acétylures alcalins se forment aussi dans la réaction des métaux alcalins sur le gaz carbonique, sur les carbonates et sur l'oxyde de carbone. L'eau les décompose violemment, en reproduisant de l'acétylène.

L'*acétylure de baryum*, C^2Ba, s'obtient en faisant agir au rouge un mélange de magnésium et de charbon sur le carbonate de baryte (M. Maquenne) ; il se prépare également en réduisant la baryte par le charbon en excès, à la température élevée du four électrique (M. Moissan).

L'*acétylure de calcium*, C^2Ca, ou *carbure de calcium*, est produit industriellement en chauffant au four électrique un mélange de chaux et de charbon

(M. Moissan). Il constitue une masse cristalline, lamelleuse, que l'eau détruit rapidement en donnant de l'acétylène et de l'hydrate de chaux :

$$C^2Ca + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2.$$

3. L'*oxyde de cuprosacétyle* est une poudre rouge brunâtre, formée dans la réaction de l'acétylène sur le chlorure cuivreux ammoniacal, lorsqu'on lave à plusieurs reprises le précipité avec l'ammoniaque :

$$Cu^2{=}Cl^2 + 2AzH^3 + H^2O + H{-}C{\equiv}C{-}H = H{-}C{\equiv}C{-}Cu^2{-}OH + 2AzH^4Cl.$$

Il est décomposé par l'acide chlorhydrique en régénérant de l'acétylène et du chlorure cuivreux :

$$C^2H{-}Cu^2{-}OH + 2HCl = C^2H^2 + Cu^2{=}Cl^2 + H^2O.$$

Le précipité produit tout d'abord par l'acétylène dans le réactif cuivreux, précipité que nous avons si souvent employé pour caractériser l'acétylène, et désigné sous le nom abrégé d'*acétylure cuivreux*, est un *oxychlorure de cuprosacétyle*. L'ammoniaque en excès en élimine le chlore et l'amène à l'état d'oxyde, ou plus exactement d'hydrate de cet oxyde.

Ce dernier, séché un peu au-dessus de 100°, devient anhydre. Il détone alors avec violence sous l'influence du choc ou d'une température supérieure à 120°, propriété qu'il partage avec l'oxychlorure. Sa formation spontanée dans les tuyaux de cuivre, destinés à conduire le gaz de l'éclairage, a occasionné des accidents.

Fig. 28. — Action du potassium sur l'acétylène.

4. Le *chlorure de cuprosacétyle* se prépare en faisant agir, à l'abri de l'air, l'acétylène sur le chlorure cuivreux dissous dans le chlorure de potassium. Il se dépose un sel double, jaune et cristallin. Lavé avec une solution concentrée de chlorure de potassium, puis avec l'eau pure, ce sel se transforme en un composé pourpre, le chlorure de cuprosacétyle. L'ammoniaque change celui-ci en oxyde; l'acide chlorhydrique en régénère l'acétylène, etc.

On prépare de même les autres *sels de cuprosacétyle*. Ils sont insolubles et répondent, terme pour terme, aux sels de protoxyde de cuivre.

5. L'argent produit de même les *sels d'argentacétyle*. On prépare l'*oxyde* au moyen de l'acétylène et du nitrate d'argent dissous dans l'ammoniaque; à l'état sec, c'est un corps blanc, fulminant et d'un maniement dangereux; l'acide chlorhydrique en régénère l'acétylène. Le *chlorure* est un précipité blanc et floconneux, obtenu au moyen de l'acétylène et du chlorure d'argent ammoniacal. Le bromure et l'iodure sont semblables.

6. Il existe encore un *oxyde d'aurosacétyle*, dérivé des protosels d'or, un *oxyde de mercuracétyle*, etc., tous corps explosibles et analogues, comme les précédents, aux amidures métalliques.

§ 12. — Action des hydracides.

Parmi les réactions de l'acétylène sur les corps composés, signalons celles fournies par les hydracides.

Par exemple, l'acétylène est absorbé peu à peu par une solution aqueuse, froide et saturée, d'acide iodhydrique ; il se forme, selon la durée de la réaction :

1° Un *mono-iodhydrate d'acétylène* ou *éthylène mono-iodé*, C^2H^3I ou $H^2{=}C{=}C{=}HI$, liquide pesant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur irritante, bouillant à 62° ;

2° Un *di-iodhydrate d'acétylène* ou *éthane di-iodé asymétrique*, $C^2H^2,2HI$ ou $H^3{\equiv}C{-}C{=}HI^2$, également liquide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, d'une densité égale à 2,7, bouillant à 182° sans décomposition marquée.

Les deux iodhydrates sont formés, l'un à volumes gazeux égaux, l'autre par un volume double de l'hydracide, précisément comme les combinaisons hydrogénées de l'acétylène. Bien qu'assez stables, ils régénèrent l'acétylène sous l'action de la potasse alcoolique bouillante.

§ 13. — Hydrates d'acétylène.

1. L'acétylène peut être combiné indirectement avec les éléments de l'eau, à volumes gazeux égaux, et former un hydrate, $C^2H^3{-}OH$: on commence par unir l'acétylène à l'acide sulfurique, puis on décompose par l'eau la combinaison.

L'acide sulfurique monohydraté absorbe lentement l'acétylène, sous l'action d'une agitation énergique et prolongée. Il se forme un *acide acétylsulfurique*, $C^2H^3{-}SO^4H$, dont le sel de baryte est neutre, soluble dans l'eau et cristallisable. Cet acide acétylsulfurique, traité à l'ébullition par 10 à 15 parties d'eau, se décompose lentement, en régénérant de l'acide sulfurique et en donnant de l'*hydrate d'acétylène*, C^2H^4O ou $C^2H^3{-}OH$, lequel distille :

$$C^2H^3{-}SO^4H + H^2O = C^2H^3{-}OH + SO^4H^2.$$

En redistillant le liquide condensé, l'hydrate acétylique passe avec les premiers produits ; il surnage en partie sous forme huileuse ; on le sépare complètement de l'eau, par une addition de carbonate de potasse cristallisé.

Il constitue un liquide incolore, mobile, bouillant vers 78°, à odeur forte et irritante, très soluble dans l'eau. Peu stable, il se résinifie promptement à l'air.

2. Dans certaines conditions analogues, au lieu d'hydrate acétylique, on obtient des produits plus condensés et formés avec séparation d'eau, tels que l'*aldéhyde crotonique*, C^4H^6O, lequel diffère de l'hydrate d'acétylène par les éléments de l'eau et paraît en dériver par déshydratation :

$$2\,C^2H^4O - H^2O = C^4H^6O.$$

3. Les sels mercuriques (chlorure, bromure, sulfate) s'unissent directement à l'acétylène en donnant des combinaisons métalliques, analogues à celles dont il a été parlé ci-dessus. Ces composés mercuriques sont altérables par l'eau ; celle-ci les détruit complètement à l'ébullition. Dans cette dernière circonstance, 1 molécule d'eau, H^2O, se combinant à l'acétylène régénéré, donne de l'aldéhyde ordinaire, C^2H^4O (M. Koutcheroff).

§ 14. — Actions de l'électricité et de la chaleur sur l'acétylène. Carbures pyrogénés.

1. Malgré l'extrême stabilité qu'attestent les conditions presque universelles de sa formation, l'acétylène est promptement altéré par l'étincelle électrique et par la chaleur.

2. Étincelle électrique. — L'acétylène, traversé par une série d'étincelles électriques, est aussitôt décomposé, avec formation d'hydrogène et abondant dépôt de charbon, qui se sépare en longs filaments ; si on ne les rompt par quelques secousses, ceux-ci fournissent bientôt un passage à l'électricité. La contradiction entre cette décomposition et la synthèse directe de l'acétylène, sous l'influence de l'arc électrique, n'est qu'apparente. En effet, il est impossible de détruire complètement l'acétylène par l'étincelle, le charbon et l'hydrogène se recombinant par une action inverse : bientôt il s'établit un équilibre invariable entre les deux actions contraires; on a alors un mélange de 7 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'acétylène.

3. Chaleur. — L'acétylène, chauffé au rouge blanc, se décompose également avec dépôt de charbon. Ici, comme avec l'électricité, la décomposition demeure toujours incomplète, bien que la proportion de l'acétylène qui subsiste soit moindre. Cette décomposition ne s'opère pas directement; elle s'accompagne de transformations diverses dont le mécanisme est des plus intéressants. Pour l'étudier dans toute sa netteté, il faut la provoquer à la température la plus basse possible.

4. On y parvient en chauffant l'acétylène au rouge sombre dans une cloche courbe, sur le mercure (fig. 5, p. 9). Les vapeurs de benzine apparaissent bientôt; elles se condensent à la surface du mercure. On caractérise le produit en le changeant en aniline et en matière colorante dérivée de l'aniline (voir *Benzine*).

La synthèse de la benzine par les éléments est ainsi effectuée en deux opérations successives : on unit le carbone et l'hydrogène pour constituer l'acétylène, puis on condense l'acétylène pour former la benzine.

5. Synthèse des carbures pyrogénés. — Non seulement l'acétylène se condense sous l'action de la chaleur, c'est-à-dire se combine à lui-même ; mais il peut aussi contracter des combinaisons directes avec les autres carbures d'hydrogène. En effet, chauffé au rouge sombre avec les carbures d'hydrogène, il se combine lentement et par voie directe avec un grand nombre de ces composés. Par exemple, il s'unit avec l'éthylène, à volumes gazeux égaux, pour constituer l'*éthylacétylène*, C^4H^6 :

$$C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6.$$

Directement aussi, il se combine à la benzine pour former d'abord le *styrolène*, C^8H^8:

$$C^2H^2 + C^6H^6 = C^8H^8,$$

puis l'*hydrure de naphtaline*, $C^{10}H^{10}$:

$$C^2H^2 + C^8H^8 = C^{10}H^{10},$$

et la *naphtaline* elle-même, $C^{10}H^8$, par perte d'hydrogène H^2.

La formation des polymères de l'acétylène est accompagnée d'un dégagement de + 54 Calories par molécule d'acétylène condensé.

L'acétylène se combine encore avec la naphtaline pour constituer l'*acénaphtène*, $C^{12}H^{10}$:

$$C^2H^2 + C^{10}H^8 = C^{12}H^{10},$$

et ainsi de suite. Il se forme par là des carbures de plus en plus condensés.

Chacun de ces carbures réagit à son tour, tant sur l'acétylène que sur les autres carbures qui en dérivent. Par exemple, la benzine et le styrolène engendrent l'*anthracène*, $C^{14}H^{10}$, toujours par réaction directe :

$$C^6H^6 + C^8H^8 = C^{14}H^{10} + 2H^2.$$

La suite indéfinie de ces combinaisons progressives se déroule ainsi, par l'action prolongée de la chaleur sur l'acétylène, qui réagit lui-même sur les produits qu'il a formés d'abord. Le charbon représente le produit final de ces condensations, celles-ci étant accompagnées le plus souvent par une perte croissante d'hydrogène.

Les mêmes phénomènes président à une multitude de réactions pyrogénées. Ils fournissent des méthodes générales pour former de toutes pièces les principaux carbures renfermant 2 atomes de carbone, ou des multiples de ce nombre. Quant aux carbures qui renferment 1 atome de carbone, tels que le formène ; quant à ceux qui contiennent 3, 5, 7, etc., atomes de carbone, c'est-à-dire des nombres intermédiaires entre les multiples de 2, ces carbures peuvent aussi être formés par synthèse pyrogénée à partir de l'acétylène libre ; mais les mécanismes qui leur donnent naissance sont un peu plus compliqués que les précédents. Nous les exposerons plus loin.

CHAPITRE III

DIHYDURE DE CARBONE OU ÉTHYLÈNE

C^2H^4. $H^2=C=C=H^2$.

§ 1er. — Historique.

L'éthylène ou dihydrure de carbone, autrement dit *gaz oléfiant*, *hydrogène bicarboné*, *diméthylène* ou [*éthène*], a été découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais : Deimann, van Troostwyk, Bondt et Lauwerenburgh. De Saussure, Thénard, Gay-Lussac et Dumas ont fixé ses relations avec l'alcool et les éthers. Ses substitutions chlorées ont été étudiées par Laurent et V. Regnault. M. Berthelot a fait la synthèse de l'éthylène avec l'acétylène et avec le formène; il a également réalisé la synthèse de l'alcool, au moyen de l'éthylène et de l'eau; la synthèse des éthers à hydracides, au moyen de l'éthylène et des hydracides libres; la synthèse de l'aldéhyde et de l'acide acétique, au moyen de l'éthylène libre et de l'oxygène. Wurtz a effectué la synthèse du glycol par l'éthylène.

§ 2. — Synthèse de l'éthylène.

1. L'éthylène se forme par la combinaison de l'hydrogène avec l'acétylène, à volumes gazeux égaux (voy. p. 65).

2. On peut aussi l'obtenir par la condensation du formène :

$$2CH^4 = C^2H^4 + 4H.$$

Cette condensation a lieu sur une portion du formène libre quand on dirige ce gaz à travers un tube rouge; elle se produit aussi sur le formène naissant, dans toutes les conditions où ce carbure se développe à une haute température. Ainsi, par exemple, le formène préparé synthétiquement par la réaction du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré sur le cuivre (voy. p. 85) renferme une certaine proportion d'éthylène. Il en est de même du formène obtenu dans la distillation du formiate de baryte, et pareillement du formène produit au moyen de l'acétate de soude et des hydrates alcalins.

3. Enfin on obtient synthétiquement l'éthylène quand on fait agir le cuivre à 100° sur un dérivé de substitution di-iodé du formène, sur l'*iodure de méthylène*, CH^2I^2 (Butlerow) :

$$2CH^2I^2 + 4Cu = CH^2=CH^2 + 2Cu^2I^2.$$

§ 3. — Formation de l'éthylène par décomposition.

L'éthylène se produit dans la décomposition régulière de divers principes organiques. Par exemple :

1° L'hydrure d'éthylène ou *éthane*, C^2H^6, est décomposé en partie par la chaleur rouge, en éthylène et hydrogène (M. Berthelot) :

$$CH^3-CH^3 = CH^2=CH^2 + H^2.$$

2° L'éther éthyl-chlorhydrique ou *éthane monochloré*, C^2H^5Cl, se décompose de même, vers 400° à 500°, en éthylène et acide chlorhydrique (Thénard) :

$$CH^3\text{-}CH^2Cl = CH^2{=}CH^2 + HCl.$$

3° L'action du sodium à 180° sur l'éther éthyl-chlorhydrique chloré ou *éthane dichloré*, $C^2H^4Cl^2$, engendre également de l'éthylène mêlé à d'autres produits (M. Tollens) :

$$CH^2Cl\text{-}CH^2Cl + 2Na = CH^2{=}CH^2 + 2NaCl.$$

4° L'*alcool éthylique*, C^2H^6O, peut être séparé en éthylène et eau, soit par la chaleur rouge, soit et mieux par l'influence de l'acide sulfurique vers 170° (Deimann, van Troostwyk, Bondt et Lauwerenburg) :

$$C^2H^6O = C^2H^4 + H^2O.$$

5° On peut encore enlever au *bromure d'éthylène*, $C^2H^4Br^2$, le brome qu'il renferme, en le chauffant à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, dans un tube scellé (M. Berthelot) :

$$C^2H^4Br^2 + 2Cu = C^2H^4 + Cu^2Br^2.$$

Le zinc agissant à la température ordinaire sur la solution alcoolique de bromure d'éthylène effectue la même transformation (M. Gladstone).

6° Citons encore l'électrolyse de l'*acide succinique*, $C^4H^6O^4$, à l'état de sel de potasse (Kolbe). L'éthylène se dégage au pôle positif, par suite d'un phénomène secondaire d'oxydation :

$$C^4H^6O^4 = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle}\,-} + \underbrace{(C^2H^4 + 2CO^2)}_{\text{Pôle}\,+}.$$

7° Enfin l'éthylène prend naissance dans les réactions complexes qui se développent lorsqu'un principe organique quelconque, riche en hydrogène, un corps gras par exemple, est soumis à l'action de la chaleur rouge, ou distillé en présence d'un alcali. Ainsi s'explique la présence de quelques millièmes d'éthylène dans le gaz de l'éclairage.

§ 4. — Préparation et propriétés.

1. Préparation. — L'éthylène se prépare par la décomposition de l'alcool éthylique. A cet effet, on mélange dans une fiole l'alcool absolu avec deux fois et demie son volume d'acide sulfurique très concentré; on incorpore dans le liquide une certaine quantité de sable siliceux, ou on l'additionne de pierre ponce granulée, pour empêcher la masse de se boursoufler, puis on chauffe. Vers 165° ou 170°, le mélange dégage en abondance de l'éthylène.

L'alcool, $C^2H^5\text{-}OH$, et l'acide sulfurique se combinent d'abord pour former de l'*acide éthyl-sulfurique*, $C^2H^5\text{-}SO^4H$, lequel est ensuite décomposé par la chaleur en produisant l'éthylène et en régénérant l'acide sulfurique :

$$C^2H^5\text{-}OH + SO^4H^2 = C^2H^5\text{-}SO^4H + H^2O;$$
$$C^2H^5\text{-}SO^4H = C^2H^4 + SO^4H^2.$$

Le gaz est souillé par une grande quantité de vapeur d'éther et de gaz sulfureux, ainsi que par un peu de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, etc. On le purifie en le faisant barboter dans une série de flacons laveurs contenant successivement de l'eau, de la soude et de l'acide sulfurique concentré. On le recueille sur l'eau ou sur le mercure.

2. Propriétés. — L'éthylène est un gaz incolore, doué d'une odeur de marée, lorsqu'il est tout à fait pur; mais, en général, cette odeur est masquée par celle

des produits éthérés. Sa densité est égale à 14 fois celle de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle est la même que celle de l'azote; rapportée à l'air, elle est égale à 0,97. Il peut être liquéfié à — 1° par une pression de 42 atmosphères 1/2; liquéfié, il bout à — 105°, sous la pression normale. Sa température critique est + 9°,3; sa pression critique 58 atmosphères. L'éthylène liquide, évaporé rapidement dans le vide, abaisse la température jusque vers — 136° (M. Cailletet). Fortement refroidi, il cristallise et fond ensuite à — 169°. Il est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool et dans les liquides hydrocarbonés.

Il brûle avec une flamme éclairante et un léger dépôt de noir de fumée. Une molécule d'éthylène, c'est-à-dire 28 grammes, dégage en brûlant 341 Calories: soit à peu près la même quantité de chaleur que le carbone et l'hydrogène qu'elle renferme. Pour préciser davantage, nous dirons que la formation de l'éthylène depuis ses éléments (carbone-diamant et hydrogène) s'effectue en réalité avec une absorption de chaleur égale à 14,6 Calories, tandis qu'à partir de l'acétylène elle dégage 43,5 Calories.

3. Composition. — La composition peut être établie par l'analyse eudiométrique : 1 volume d'éthylène exige, pour brûler, 3 volumes d'oxygène; il produit 2 volumes de gaz carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{2v.}{C^2H^4} + \underset{6v.}{6O} = \underset{4v.}{2CO^2} + \underset{4v.}{2H^2O}.$$

§ 5. — Action de la chaleur.

L'action de la chaleur sur l'éthylène a été étudiée avec détail par M. Berthelot. Ses résultats, simples en principe, se compliquent par la succession d'une série de réactions qui se superposent.

La chaleur rouge, en agissant sur l'éthylène pur, donne lieu d'abord à la séparation du carbure en hydrogène et acétylène :

$$C^2H^4 = C^2H^2 + H^2.$$

Mais les deux produits de la réaction provoquent aussitôt de nouveaux phénomènes, assez compliqués, que l'on peut étudier en opérant dans une cloche courbe, maintenue au rouge sombre (appareil représenté fig. 5, p. 9).

1° D'un côté, l'hydrogène et l'acétylène purs ayant la propriété inverse de régénérer l'éthylène, il tend à s'établir entre les trois gaz un équilibre, analogue à celui qui préside à la dissociation des composés binaires : on conçoit donc que la décomposition de l'éthylène ne tarderait pas à s'arrêter, si l'acétylène n'éprouvait simultanément de nouvelles transformations.

2° Cependant l'hydrogène réagit également sur l'éthylène; il en transforme une portion très notable en éthane, C^2H^6. Cette réaction est limitée comme la précédente, l'éthane se séparant en hydrogène et éthylène.

3° L'éthane ainsi formé ne tarde pas à se décomposer pour la plus grande partie en acétylène et formène :

$$2C^2H^6 = C^2H^2 + 2CH^4 + H^2.$$

4° L'acétylène éprouve, au fur et à mesure de sa formation, l'action que la chaleur exerce sur lui quand il est isolé (voy. p. 73) : il se change en benzine, C^6H^6, puis en styrolène, C^8H^8, en naphtaline, $C^{10}H^8$, etc.

5° Enfin l'éthylène réagit à la température rouge sur les carbures qu'il a

engendrés dans les réactions précédentes. Avec la benzine il forme le styrolène, C^8H^8, puis l'anthracène, $C^{14}H^{10}$:

$$C^2H^4 + C^6H^6 = C^8H^8 + 2H,$$
$$C^2H^4 + 2C^6H^6 = C^{14}H^{10} + 6H ;$$

Avec le styrolène il produit la naphtaline, $C^{10}H^8$, carbure qu'il change ensuite en acénaphtène, $C^{12}H^{10}$:

$$C^2H^4 + C^8H^8 = C^{10}H^8 + 4H,$$
$$C^2H^4 + C^{10}H^8 = C^{12}H^{10} + 2H.$$

Etc., etc.

§ 6. — Action de l'hydrogène.

1. L'hydrogène et l'éthylène libres, chauffés ensemble au rouge sombre, se combinent lentement (M. Berthelot). La combinaison a lieu à volumes gazeux égaux; elle donne l'*éthane*, C^2H^6, en dégageant + 38 Calories :

$$C^2H^4 + H^2 = C^2H^6.$$

Cependant la réaction, quelle que soit sa durée, ne devient jamais complète ; elle est limitée, l'éthane éprouvant, dans les mêmes circonstances, un commencement de décomposition en hydrogène et éthylène libre. Entre les deux actions inverses il s'établit un équilibre.

2. M. Berthelot a aussi changé l'éthylène en éthane par l'action de l'hydrogène naissant que fournit l'acide iodhydrique. Cet hydracide, mis en présence de l'éthylène à 100°, s'y combine pour former l'éther éthyliodhydrique, C^2H^5I ; puis, vers 280°, un excès d'hydracide libre décompose l'éther et produit l'éthane :

$$C^2H^5I + HI = C^2H^6 + I^2.$$

Ces réactions successives s'accomplissent toutes deux avec dégagement de chaleur.

3. Le chlorure, le bromure et l'iodure d'éthylène sont transformés, par le même réactif et dans les mêmes conditions, en éthane.

4. Nous avons fait observer (p. 65 et p. 68) que les rapports de volumes gazeux qui président à la combinaison de l'acétylène avec l'hydrogène se retrouvent dans les combinaisons du même gaz avec divers corps simples ou composés. La même remarque s'applique à l'éthylène : ce carbure s'unit de même et à volumes gazeux égaux, soit par voie directe, soit par voie indirecte, avec les corps suivants :

L'hydrogène	$CH^2{=}CH^2 + H^2 = CH^3{-}CH^3$,
Le chlore	$CH^2{=}CH^2 + Cl^2 = CH^2Cl{-}CH^2Cl$,
Le brome	$CH^2{=}CH^2 + Br^2 = CH^2Br{-}CH^2Br$,
L'iode	$CH^2{=}CH^2 + I^2 = CH^2I{-}CH^2I$,
L'oxygène	$CH^2{=}CH^2 + O = CH^3{-}(H{-}C{=}O)$,
Les éléments des hydracides	$CH^2{=}CH^2 + HCl = CH^3{-}CH^2Cl$,
Les éléments de l'eau	$CH^2{=}CH^2 + H^2O = CH^3{-}CH^2{-}OH$,
Les oxacides	$CH^2{=}CH^2 + C^2H^4O^2 = CH^3{-}CH^2{-}C^2H^3O^2$,
L'ammoniaque	$CH^2{=}CH^2 + AzH^3 = CH^3{-}CH^2{-}AzH^2$, etc.

Toutes ces réactions atteignent, dans la plupart des cas, la limite de saturation de l'éthylène. Elles ont lieu avec dégagement de chaleur.

§ 7. — Action de l'oxygène.

1. L'oxygène libre n'agit sur l'éthylène que vers le rouge ; il se produit alors, en présence d'un excès d'oxygène, de l'eau et du gaz carbonique (voy. p. 77).

Si l'oxygène fait défaut, on peut obtenir soit du *trioxyméthylène*, $C^3H^6O^3$ ou $(CH^2O)^3$, polymère de l'aldéhyde méthylique (M. Schützenberger), soit de l'oxyde de carbone, soit du charbon et de l'acétylène, etc., suivant la température et les proportions relatives des corps agissants.

2. On obtient des composés plus voisins de l'éthylène, en faisant réagir sur l'éthylène libre certains réactifs oxydants, tels que l'acide chromique et le permanganate de potasse.

L'acide chromique, en solution aqueuse concentrée, n'attaque pas sensiblement l'éthylène au-dessous de 100°; mais à 120° la réaction a lieu, avec dégagement de 65,9 Calories et formation d'*aldéhyde ordinaire*, C^2H^4O :

$$CH^2{=}CH^2 + O = CH^3{-}COH.$$

3. Le permanganate de potasse dissous dans l'eau, mis en contact avec l'éthylène, se décompose rapidement avec production d'oxalate de potasse et de peroxyde de manganèse. La formation de l'*acide oxalique*, $C^2H^2O^4$, a donc lieu avec l'éthylène comme avec l'acétylène; avec l'éthylène, elle résulte d'une perte d'hydrogène et d'un gain d'oxygène simultanés:

$$C^2H^4 + 5O = C^2H^2O^4 + H^2O;$$

elle dégage 212,4 Calories, l'acide oxalique étant dissous. Une portion de l'acide oxalique est elle-même oxydée; elle donne de l'acide formique et du gaz carbonique (p. 68).

4. On peut aussi oxyder l'éthylène par voie indirecte, en formant d'abord l'hydrate d'éthylène, c'est-à-dire l'alcool éthylique, $C^2H^5{-}OH$, puis en oxydant ce dernier corps; on obtient l'*aldéhyde ordinaire*, C^2H^4O, l'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, l'*acide glycolique*, $C^2H^4O^3$, etc. On développera ces faits en parlant de l'alcool.

5. Le *soufre* bouillant agit sur l'éthylène pour produire du *thiophène*, C^4H^4S (voy. p. 68).

§ 8. — Action des corps halogènes.

1. Chlore. — Le chlore et l'éthylène, mélangés dans le rapport de 2 volumes à 1 volume, puis enflammés, brûlent avec une flamme fuligineuse et un abondant dépôt de charbon, en produisant de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4 + 4Cl = 4HCl + 2C.$$
$$2v. \quad 4v. \quad 8v.$$

2. Chlorure d'éthylène. — L'action est moins énergique à la température ordinaire. Les deux gaz, mélangés sur l'eau à volumes égaux et placés dans une éprouvette (fig. 29), se combinent peu à peu sous l'action de la lumière, en formant un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, qui ruisselle sur les parois de l'éprouvette et tombe au fond de l'eau; c'est le chlorure d'éthylène ou *liqueur des Hollandais*, $C^2H^4Cl^2$:

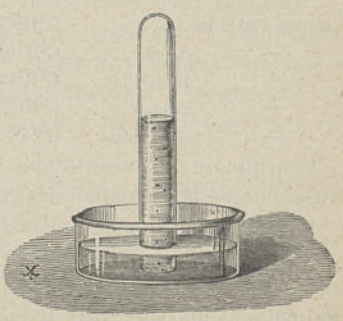


Fig. 29. — Chlorure d'éthylène.

$$CH^2{=}CH^2 + Cl^2 = CH^2Cl{-}CH^2Cl.$$

Ce composé huileux a été découvert, en même temps que l'éthylène lui-même,

par les quatre chimistes hollandais cités plus haut (p. 76); sa formation est l'origine du nom *gaz oléfiant* (*oleum fit*) donné d'abord à l'éthylène.

Le chlorure d'éthylène se prépare plus commodément, en dirigeant le chlore mêlé avec un léger excès d'éthylène dans une série de flacons exposés à une vive lumière. On agite le liquide huileux avec une dissolution de carbonate de soude, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

C'est un liquide pesant, de densité 1,2803 à 0°, doué d'une odeur éthérée assez agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 85°. L'acide sulfurique concentré et la potasse aqueuse ne l'attaquent pas à la température ordinaire. Il ne précipite pas immédiatement le nitrate d'argent, même lorsque les deux corps sont dissous dans l'alcool; mais, si on le détruit en l'enflammant, le chlore reparaît aussitôt sous forme d'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'éthylène peut être changé par substitution inverse en hydrure d'éthylène, C^2H^6. Il suffit pour cela de faire agir sur lui l'hydrogène en le chauffant à 280°, en tube scellé, avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid.

On peut aussi éliminer progressivement le chlore du chlorure d'éthylène, sous forme d'acide chlorhydrique, par l'action de la potasse alcoolique en ébullition; cela fournit d'abord l'*éthylène chloré*, C^2H^3Cl, par élimination de HCl, puis, en insistant sur l'action du réactif, l'acétylène, C^2H^2, par élimination de 2 HCl; les choses se passent ainsi comme avec le bromure d'éthylène (voy. p. 62).

L'élimination du chlore sous forme d'acide chlorhydrique peut encore être effectuée avec substitution des éléments de l'eau, ce qui fournit le *glycol*, $C^2H^6O^2$ (Wurtz), le chlorure d'éthylène étant l'éther dichlorhydrique du glycol :

$$CH^2Cl\text{–}CH^2Cl - 2HCl + 2H^2O = OH\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}OH.$$

Cette réaction s'accomplit notamment par l'action prolongée à chaud de l'eau chargée de carbonate de potasse.

3. Chlorures d'éthylène chlorés. — Le chlorure d'éthylène traité par le chlore, sous l'influence de la lumière solaire, perd son hydrogène par atomes successifs, lesquels se trouvent remplacés par un même nombre d'atomes de chlore ; autrement dit, le chlore *se substitue* progressivement à l'hydrogène (voy. p. 50). Ainsi se forment les composés suivants :

			Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Chlorure d'éthylène	$C^2H^4Cl^2$	ou $CH^2Cl\text{–}CH^2Cl$	85°	1,28
— chloré	$C^2H^3Cl^3$	$CH^2Cl\text{–}CHCl^2$	114°	1,44
— dichloré	$C^2H^2Cl^4$	$CH^2Cl\text{–}CCl^3$	135°	1,58
— trichloré	C^2HCl^5	$CHCl^2\text{–}CCl^3$	159°	1,70
— quadrichloré	C^2Cl^6	$CCl^3\text{–}CCl^3$	187°	2,01 (cristallisé).

Chacune de ces substitutions dégage de 30 à 35 Calories, valeur qui s'applique aussi lors de la formation des éthylènes chlorés (voir plus loin).

Le *chlorure d'éthylène quadrichloré* ou *chlorure d'éthylène perchloré*, appelé aussi *sesquichlorure de carbone* ou *trichlorure de carbone*, s'obtient en faisant passer de l'éther éthylchlorhydrique, C^2H^5Cl, mélangé de chlore, sur du noir animal chauffé vers 350°. Il cristallise dans l'alcool éthéré en grandes tables rhomboïdales, à odeur camphrée ; il n'est fusible qu'un peu au-dessus de son point d'ébullition : il fond lorsqu'on le chauffe en vase fermé.

Tous ces corps réduits en vapeur occupent le même volume gazeux. Leurs

densités et leurs points d'ébullition s'élèvent à mesure que progresse la substitution du chlore à l'hydrogène. Toutefois, conformément à une loi générale (M. Jungfleisch), la première et la dernière substitution élèvent la température d'ébullition plus fortement (30° environ) que les autres (20° environ).

4. Éthylènes chlorés. — De même que le chlorure d'éthylène, soumis à l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition, perd HCl et se change en éthylène chloré, de même les chlorures d'éthylène chlorés subissent une transformation semblable, avec élimination de HCl, et produisent la série des *dérivés chlorés de l'éthylène :*

			Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Éthylène.....	C^2H^4 ou	$CH^2{=}CH^2$	— 105°	»
— chloré.....	C^2H^3Cl	$CH^2{=}CHCl$	— 18°	»
— dichloré	$C^2H^2Cl^2$	$CH^2{=}CCl^2$	+ 37°	1,25
— trichloré.....	C^2HCl^3	$CHCl{=}CCl^2$	+ 88°	»
— quadrichloré..	C^2Cl^4	$CCl^2{=}CCl^2$	+ 121°	1,659

L'*éthylène monochloré*, appelé aussi *chlorure de vinyle*, est un gaz facilement liquéfiable, brûlant avec une flamme verte. Il se polymérise sous l'action de la lumière en se solidifiant.

L'*éthylène dichloré* ainsi obtenu est dit *asymétrique*, à cause de la position asymétrique donnée au chlore dans sa formule atomique $CH^2{=}CCl^2$; il est isomérique avec le protochlorure d'acétylène, CHCl=CHCl, appelé quelquefois par opposition *éthylène dichloré symétrique* (voy. p. 69). Il est liquide et se polymérise facilement.

L'*éthylène quadrichloré*, *éthylène perchloré*, *protochlorure de carbone* ou *dichlorure de carbone*, s'obtient en enlevant Cl^2 au sesquichlorure de carbone, C^2Cl^6, par l'action de l'aniline à 170°. Il est liquide.

De même que l'éthylène s'unit directement au chlore, les éthylènes chlorés s'unissent au même élément, à volumes gazeux égaux, pour donner les dérivés chlorés du chlorure d'éthylène :

$$CH^2{=}CHCl + Cl^2 = CH^2Cl{-}CHCl^2 ;$$
$$CH^2{=}CCl^2 + Cl^2 = CH^2Cl{-}CCl^3 ; \text{ etc.}$$

5. Brome. — Le brome agit sur l'éthylène à la façon du chlore et donne naissance à des composés analogues, lesquels répondent aux précédents terme pour terme. Le plus intéressant est le *bromure d'éthylène*, $C^2H^4Br^2$ (Balard).

Dans un flacon d'éthylène gazeux, on introduit un petit tube renfermant du brome liquide et l'on agite ; au contact de la vapeur de brome, l'éthylène est aussitôt absorbé avec formation de bromure d'éthylène, qui se condense à l'état liquide, et avec dégagement de 29 Calories. En ouvrant le flacon sur l'eau, il se remplit aussitôt.

Pour préparer le bromure d'éthylène, on fait passer un courant d'éthylène dans du brome convenablement refroidi, jusqu'à décoloration du liquide. On lave le produit avec une solution alcaline étendue ; on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

Le bromure d'éthylène cristallise par le froid ; ses cristaux fondent à + 13°. Sa densité à 0° est 2,213. Il bout à 131°,5. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

Le bromure d'éthylène donne des réactions semblables à celles du chlorure d'éthylène, mais il les produit avec plus de facilité.

L'acide iodhydrique, c'est-à-dire l'hydrogène naissant, le change à 275° en éthane, C^2H^6.

Le cuivre, en présence de l'eau et de l'iodure de potassium, à 275°, en sépare le brome, avec reproduction d'éthylène, C^2H^4.

La potasse alcoolique en élimine progressivement les éléments de l'acide bromhydrique ; elle forme d'abord l'*éthylène bromé*, C^2H^3Br, liquide pesant qui bout à 18°, puis l'acétylène, C^2H^2.

Enfin le bromure d'éthylène, éther dibromhydrique du glycol éthylénique, chauffé avec l'acétate d'argent, échange les éléments de l'acide bromhydrique contre ceux de l'acide acétique, en formant l'éther diacétique du glycol éthylénique, $C^2H^3O^2$-CH^2-CH^2-$C^2H^3O^2$, transformable par la potasse en glycol, OH-CH^2-CH^2-OH (Wurtz) :

$$CH^2Br\text{-}CH^2Br + 2C^2H^3O^2\text{-}Ag = C^2H^3O^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^2H^3O^2 + 2AgBr ;$$
$$C^2H^3O^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^2H^3O^2 + 2KOH = 2C^2H^3O^2\text{-}K + OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

6. Iode. — L'iode se combine avec l'éthylène, au même titre que le chlore et le brome ; quoique l'union soit plus difficile à réaliser, elle a lieu par l'influence du soleil ou d'une douce chaleur ; elle donne naissance à un beau corps, cristallisé en longues aiguilles incolores, de densité 2,07, fusibles à 82°, que la lumière altère aussitôt ; c'est l'*iodure d'éthylène*, $C^2H^4I^2$.

Traité par la potasse alcoolique, ce composé perd HI et se change en *éthylène mono-iodé* ou *iodure de vinyle*, C^2H^3I ou CH^2=CHI, corps identique au monoiodhydrate d'acétylène (voy. p. 72).

Le diiodhydrate d'acétylène (voy. p. 72) est de même identique avec l'*éthylène di-iodé*, $C^2H^2I^2$ ou CHI=CHI.

L'*éthylène tétra-iodé*, C^2I^4 ou CI^2=CI^2, s'obtient en mélangeant des solutions sulfocarboniques d'iode et d'acétylène di-iodé, C^2I^2 (voy. p. 70), pris en proportions correspondantes. La liqueur évaporée laisse comme résidu l'éthylène tétra-iodé qu'on purifie par cristallisation dans la benzine ou le toluène bouillants. Cet *iodure de carbone* constitue des aiguilles jaunes, inodores, fusibles à 192°, insolubles dans l'eau, altérables à la lumière ; il n'est pas attaqué par l'acide nitrique fumant ; la potasse alcoolique lui enlève de l'iode. Il est antiseptique ; on l'emploie comme tel à la manière de l'iodoforme, sous le nom incorrect de *di-iodoforme*.

§ 9. — Action des acides.

1. L'éthylène se combine aux acides, pour former des composés particuliers, désignés sous le nom d'*éthers éthyliques*.

2. Hydracides. — L'éthylène pur s'unit directement avec les hydracides, à molécules égales, c'est-à-dire à volumes gazeux égaux (M. Berthelot) ; avec l'acide chlorhydrique, par exemple, il forme l'*éther éthylchlorhydrique*, C^2H^5Cl, en dégageant 38,4 Calories :

$$C^2H^4 + HCl = C^2H^5Cl \qquad \text{ou} \qquad CH^2\text{=}CH^2 + HCl = CH^3\text{-}CH^2Cl.$$

L'éthylène forme de même directement l'*éther éthylbromhydrique*, C^2H^5Br, en dégageant 39,5 Calories.

La synthèse directe de l'*éther éthyliodhydrique*, C^2H^5I, est surtout facile à réaliser. Il suffit de mettre l'éthylène en contact avec une solution aqueuse d'acide

iodhydrique, saturée à froid; la combinaison s'effectue, mais avec une extrême lenteur. Elle est un peu plus rapide à 100°, en opérant dans un ballon scellé à la lampe. Elle dégage 46,5 Calories. L'éther éthyliodhydrique, chauffé longtemps avec un très grand excès d'eau, donne l'acide iodhydrique et l'alcool ordinaire, fournissant ainsi un premier moyen de tranformation de l'éthylène en alcool :

$$C^2H^5\text{-}I + H^2O = HI + C^2H^5\text{-}OH.$$

3. Oxacides.— Les éthers éthyliques des hydracides, ainsi obtenus directement, permettent de préparer les éthers éthyliques des oxacides, c'est-à-dire les combinaisons des oxacides avec l'éthylène.

A cette fin, on fait réagir l'éther éthyliodhydrique sur un sel de l'acide que l'on veut combiner à l'alcool. Les sels d'argent sont ceux qui se prêtent le mieux à de telles réactions. Par exemple, on met l'éther iodhydrique en contact avec l'acétate d'argent sec : la réaction commence d'elle-même et s'achève au bain-marie. Elle donne naissance à l'iodure d'argent et à l'*éther éthylacétique*, $C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2$:

$$C^2H^5\text{-}I + C^2H^3O^2Ag = C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + AgI.$$

On peut ainsi obtenir, d'une manière générale, les combinaisons de l'éthylène avec les oxacides.

Ces combinaisons chauffées avec une solution alcaline donnent un sel de l'oxacide en même temps que l'alcool éthylique :

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + KOH = C^2H^3O^2\text{-}K + C^2H^5\text{-}OH.$$

Cette réaction, comme celles qui l'ont précédée, permet de former synthétiquement l'alcool au moyen de l'éthylène.

4. Acide sulfurique. — Certains oxacides peuvent s'unir directement à l'éthylène. Tel est le cas, en particulier, de l'acide sulfurique. Cette réaction est l'une de celles qui ont permis à M. Berthelot de réaliser la synthèse de l'alcool ordinaire; elle a donc une grande importance.

L'éthylène et l'acide sulfurique monohydraté, au simple contact à froid, ne donnent lieu à aucune réaction : le gaz n'éprouve aucune diminution sensible de volume. Cependant, en prolongeant le contact de l'éthylène avec l'acide et en faisant intervenir une agitation violente et extrêmement prolongée, l'éthylène s'absorbe peu à peu. On doit opérer sur le mercure, dont la présence paraît exercer une action mécanique favorable (fig. 30) : on peut ainsi absorber 1 litre de gaz oléfiant dans 40 grammes d'acide sulfurique, au moyen de 3000 secousses. En ouvrant ensuite le flacon sur la cuve à mercure, on constate que le gaz a disparu en grande partie.

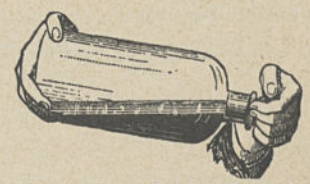


Fig. 30. — Combinaison de l'éthylène avec l'acide sulfurique.

Ces conditions curieuses de la réaction manifestent une fois de plus la lenteur avec laquelle entrent en jeu les affinités des corps organiques.

On obtient, en définitive, l'*acide éthylsulfurique*, $C^2H^5\text{-}SO^4H$:

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = C^2H^5\text{-}SO^4H.$$

C'est un éther qui est en même temps acide monobasique; pour en obtenir le sel de baryte, il suffit de diluer la liqueur acide, de la neutraliser par l'hydrate de baryum et de filtrer; on obtient une solution du sel de baryum, précipitant par les sulfates solubles. La solubilité de ce sel atteste que les propriétés de l'acide

sulfurique sont devenues latentes par le fait de sa combinaison avec l'éthylène, précisément comme celles de l'acide chlorhydrique dans la formation de l'éther chlorhydrique.

L'acide éthylsulfurique, ainsi formé avec l'éthylène, peut être changé aisément en alcool ou hydrate d'éthylène. Il suffit d'étendre d'eau sa dissolution dans l'acide sulfurique et de distiller lentement. L'acide sulfurique se régénère, et l'alcool passe dans le récipient avec la vapeur d'eau :

$$C^2H^5\text{-}SO^4H + H^2O = C^2H^5\text{-}OH + SO^4H^2.$$

Nous reviendrons sur cette formation synthétique de l'alcool (voy. *Alcool éthylique*).

5. Acide hypochloreux. — Signalons encore la réaction directe de l'acide hypochloreux sur l'éthylène (Carius). L'éthylène, mis en présence d'une solution étendue d'acide hypochloreux, est absorbé rapidement, avec formation d'un composé liquide, résultant de l'addition des éléments de l'acide hypochloreux hydraté et de l'éthylène ; il se forme ainsi un *éther monochlorhydrique du glycol éthylénique*, C^2H^5ClO :

$$CH^2{=}CH^2 + ClOH = Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

6. L'éthylène est également absorbé par la plupart des perchlorures de métaux ou de métalloïdes.

CHAPITRE IV

QUADRIHYDRURE DE CARBONE OU FORMÈNE

CH^4. $C{\equiv}H^4$.

§ 1er. — Historique.

Le formène, ou quadrihydrure de carbone, autrement dit *gaz des marais*, *hydrure de méthyle* ou [*méthane*], est le carbure d'hydrogène qui renferme le moins de carbone sous un volume donné; c'est le type des carbures saturés d'hydrogène. Il a été découvert par Volta en 1778; Persoz l'a préparé méthodiquement par la décomposition des acétates en 1837; M. Berthelot l'a formé synthétiquement, en 1855, par divers procédés; il a aussi découvert sa transformation en acétylène, éthylène, hydrure d'éthylène par la chaleur, et les réactions inverses. Les produits de substitution ont été étudiés par Regnault en 1834. M. Berthelot a démontré l'identité du formène monochloré avec l'éther chlorhydrique de l'alcool méthylique, et réalisé la synthèse de ce dernier alcool au moyen du formène en 1857. Les relations qui existent entre le formène, l'acide formique et le chloroforme, corps important découvert par Soubeiran, ont été établies par Dumas en 1834.

§ 2. — Synthèses.

Le formène peut être obtenu synthétiquement dans plusieurs réactions :

1° En partant du *sulfure de carbone* et de l'*hydrogène sulfuré* (M. Berthelot). On enlève à l'hydrogène sulfuré et au sulfure de carbone, simultanément, le soufre qu'ils renferment : le carbone et l'hydrogène naissants, ainsi mis en présence, se combinent. Pour cela, on fait passer un mélange de gaz sulfhydrique et de vapeur de sulfure de carbone sur le cuivre chauffé au rouge sombre :

$$CS^2 + 2H^2S + 8\,Cu = CH^4 + 4Cu^2S.$$

2° En hydrogénant le sulfure de carbone par le gaz iodhydrique au rouge (M. Berthelot) :

$$CS^2 + 4HI = CH^4 + 2S + 4I.$$

3° Par réduction, en partant de l'*eau* et de l'*oxyde de carbone* (M. Berthelot) :

$$CO + 2H^2O - 3O = CH^4.$$

On combine l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau, ou plus exactement à ceux de l'hydrate de baryte, en opérant comme il a été dit page 10; il se produit du formiate de baryte :

$$2CO + Ba{=}(OH)^2 = Ba{=}(CHO^2)^2;$$

On soumet ensuite le formiate de baryte à l'action de la chaleur : l'oxygène passe à l'état de gaz carbonique et de carbonate de baryte, tandis que l'hydrogène s'unit au reste du carbone pour engendrer le formène :

$$2[Ba{=}(CHO^2)^2] = CH^4 + CO^2 + 2(Ba{=}CO^3).$$

4° L'oxyde de carbone est encore changé en formène, lorsqu'on soumet à l'ac-

tion des étincelles électriques son mélange avec un grand excès d'hydrogène (Brodie).

Le gaz carbonique pouvant être aisément changé en oxyde de carbone, par exemple au contact du fer porté au rouge, les expériences précédentes réalisent la synthèse du formène au moyen du gaz carbonique.

5° L'acétylène, mêlé d'hydrogène et chauffé au rouge sombre, forme une certaine proportion d'éthane $(CH^3)^2$ ou C^2H^6. Or l'éthane, chauffé au rouge, se décompose partiellement avec production de formène, d'acétylène et d'hydrogène:

$$2\,CH^3\text{-}CH^3 = 2\,CH^4 + CH{\equiv}CH + H^2.$$

L'éthane engendre ainsi son homologue inférieur, le formène. Cette réaction ainsi envisagée est importante, car elle est le type de la métamorphose des carbures pyrogénés dans leurs homologues inférieurs, métamorphose qui se produit sans cesse sous l'influence de la chaleur rouge.

6° L'éthylène ou *diméthylène* se comporte d'ailleurs d'une manière analogue; il engendre le formène et l'acétylène, au rouge, par une fixation d'hydrogène:

$$2(CH^2{=}CH^2) + H^2 = 2\,CH^4 + CH{\equiv}CH.$$

En résumé, les trois premiers carbures fondamentaux, acétylène, éthylène et éthane, chauffés en présence de l'hydrogène, engendrent le formène.

Réciproquement, le formène libre reproduit ces mêmes carbures, comme nous l'avons dit précédemment (voy. p. 61 et 75). Les réactions inverses sont donc également possibles deux à deux : suivant les proportions relatives des corps mis en présence, il s'établit entre ces réactions contraires des équilibres en vertu desquels les quatre carbures fondamentaux, acétylène, éthane, éthylène et formène, coexistent avec l'hydrogène dans tous les gaz hydrocarburés formés à la température rouge.

§ 3. — Productions analytiques.

Le formène se produit, par des réactions régulières, aux dépens des composés organiques, dans des conditions très variées.

1° Tous les *composés méthyliques*, c'est-à-dire tous les composés organiques à 1 atome de carbone, chauffés à 280°, en vase clos, avec une solution aqueuse et saturée d'acide iodhydrique, sont changés en formène (M. Berthelot). Il en est ainsi, par exemple, de l'alcool méthylique, $CH^3\text{-}OH$, de la méthylamine, $CH^3\text{-}AzH^2$, de l'acide cyanhydrique ou nitrile formique, CAzH, etc. :

$$CH^4O + 2\,HI = CH^4 + 2\,I + H^2O\,;$$

$$CH^3\text{-}AzH^2 + 2\,HI = CH^4 + 2\,I + AzH^3\,;$$

$$CAzH + 6\,HI = CH^4 + 6\,I + AzH^3\,;\ \text{etc.}$$

2° L'eau suffit pour transformer le *zinc-méthyle*, $(CH^3)^2{=}Zn$, en formène :

$$(CH^3)^2{=}Zn + 2\,H^2O = 2\,CH^4 + Zn{=}(OH)^2.$$

3° L'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, sous l'influence de la chaleur rouge, se décompose en formène et gaz carbonique:

$$C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2.$$

4° L'*éthane*, C^2H^6, est, ainsi qu'il vient d'être dit, changé partiellement par la chaleur en formène et acétylène.

5° Enfin, le formène prend naissance, par des réactions plus ou moins compliquées, dans l'action de la chaleur rouge sur toutes les matières organiques

riches en hydrogène ; il se forme spécialement lorsqu'on les distille en présence d'un hydrate alcalin.

C'est au même titre que le formène constitue près de la moitié du gaz de l'éclairage, produit par la distillation de la houille.

§ 4. — États naturels.

Le formène se rencontre fréquemment dans la nature.

1° Il se dégage en abondance du sein de la terre, pendant les éruptions volcaniques et surtout à leur suite.

2° Il s'échappe souvent des gisements de pétrole et constitue les gaz inflammables qui sortent du sol en Dauphiné (Fontaine ardente), en Chine, à Bakou sur les bords de la mer Caspienne, en Pensylvanie, etc.

Fig. 31. — Gaz des marais.

3° Le formène se développe dès la température ordinaire, par la décomposition microbienne des matières végétales enfouies sous l'eau (fig. 31) ; de là le nom de *gaz des marais*, donné autrefois au formène.

4° Il se développe aussi, spontanément et à froid, aux dépens de certaines espèces de houilles ; il constitue ainsi le gaz connu sous le nom de *grisou*, dont le mélange avec l'air fait explosion lorsqu'on l'enflamme, et cause dans les mines les plus formidables accidents.

5° Enfin, le formène prend naissance dans le corps des animaux vivants ; il fait partie, avec l'hydrogène et l'azote, le gaz carbonique et l'hydrogène sulfuré, des gaz intestinaux.

§ 5. — Préparation et propriétés.

1. Préparation. — On prépare le formène, en mélangeant l'acétate de soude anhydre avec 2 fois son poids de chaux sodée, et en chauffant le tout dans une

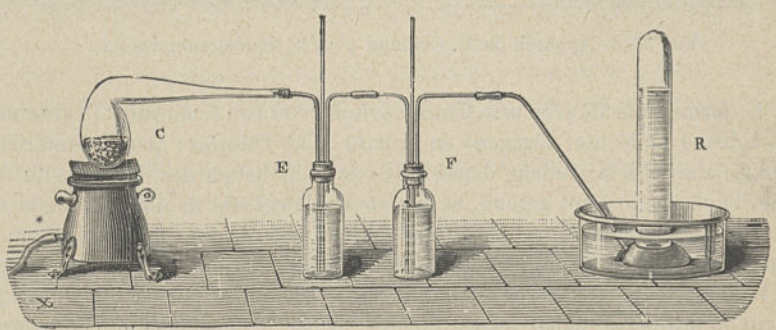


Fig. 32. — Préparation du formène.

cornue de verre vert ou de grès (Persoz). On recueille le gaz sur l'eau ou sur le mercure, en rejetant les dernières portions. Pour le purifier, on le lave dans l'eau, puis dans l'acide sulfurique concentré (fig. 32).

2. Propriétés. — Le formène est un gaz incolore, peu odorant. Sa densité est égale à 0,559, soit à 8 fois celle de l'hydrogène, comme l'indique la formule $CH^4 = 16$. L'eau en dissout $\frac{1}{25}$ de son volume, l'alcool absolu $\frac{1}{2}$ volume.

M. Cailletet a liquéfié ce gaz dans l'appareil représenté par la figure 33, sous l'action du refroidissement produit par la détente partielle du gaz très fortement comprimé et refroidi; la température critique est voisine de — 82°; la pression critique est 55 atmosphères. Liquide, le méthane bout vers — 164° sous la pression $0^m,760$; sous la pression $0^m,08$, il bout à — 186° et se solidifie.

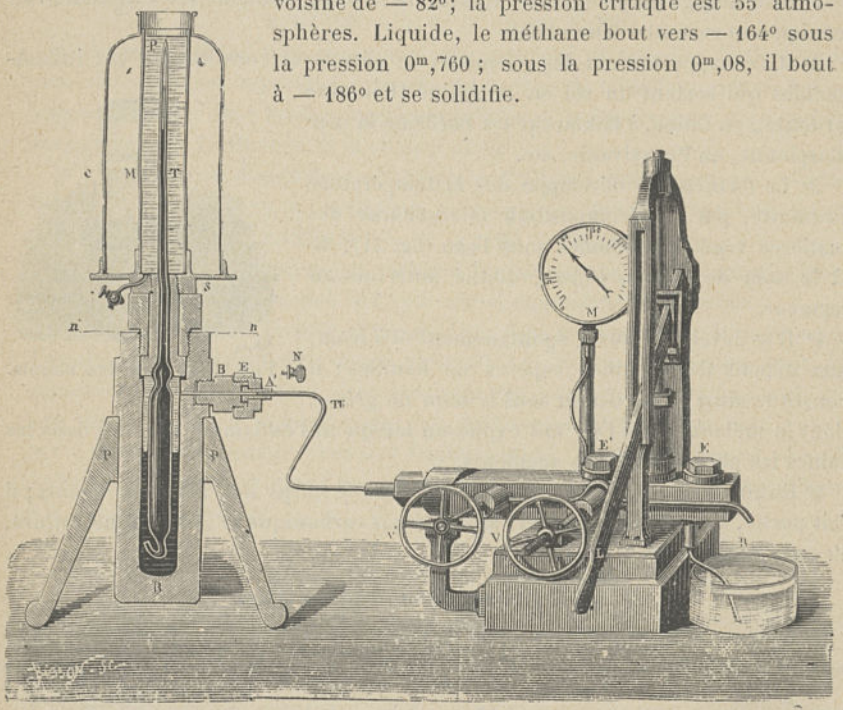


Fig. 33. — Appareil de M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz.

3. Le formène brûle avec une flamme jaunâtre et peu éclairante : 16 grammes, c'est-à-dire 1 molécule, dégagent en brûlant 213,5 Calories : quantité inférieure de 18,9 Calories à la chaleur dégagée par la combustion des éléments du formène, l'hydrogène étant gazeux, et le carbone dans l'état de diamant. Cette différence, + 18,9 Calories, représente la chaleur dégagée dans la combinaison du carbone avec l'hydrogène, lors de la production du formène.

4. Le formène n'est absorbé à froid ni par le brome, ni par l'acide sulfurique fumant ou ordinaire, ni par les hydracides, ni par le permanganate de potasse, ni par les métaux alcalins ou les solutions métalliques, etc. ; caractères qui le distinguent de l'éthylène, de l'acétylène, mais qui se retrouvent pour tous les carbures saturés.

5. Composition. — Quand on enflamme 1 volume de formène, mêlé avec 2 volumes d'oxygène, il brûle complètement en produisant 1 volume de gaz carbonique et

2 volumes de vapeur d'eau ; ces nombres établissent la composition du formène :

$$\underset{2v.}{CH^4} + \underset{4v.}{4O} = \underset{2v.}{CO^2} + \underset{4v.}{2H^2O}.$$

§ 6. — Action de la chaleur.

1. Le formène résiste mieux que l'éthylène à l'action de la chaleur ; cependant, on a vu plus haut (p. 61) qu'elle le change en acétylène, avec production simultanée d'un peu d'éthylène et d'éthane. En même temps on voit apparaître les produits de l'action de la chaleur sur l'acétylène, c'est-à-dire la benzine, la naphtaline, etc.; finalement il se produit du carbone et de l'hydrogène (voy. p. 74).

2. Le formène n'exerce pas d'action sensible au rouge sombre sur les autres carbures d'hydrogène.

§ 7. — Action de l'hydrogène et de l'oxygène.

1. L'*hydrogène* ne donne aucun composé d'addition avec le formène : ce carbure est donc *saturé* d'hydrogène.

2. L'*oxygène* libre n'agit pas non plus directement sur le formène, si ce n'est au rouge et avec destruction totale.

Par voie indirecte, spécialement par l'intermédiaire des composés chlorés qui vont être décrits, on peut oxyder le formène et obtenir successivement les composés suivants :

Formène.....	CH^4,		
Alcool méthylique.....	CH^4O	ou	CH^3–OH,
Acide formique.....	CH^2O^2	ou	H–CO^2H,
Gaz carbonique.....	CO^2	ou	O=C=O.

§ 8. — Action du chlore.

L'action des *corps halogènes* et surtout celle du chlore sur le formène vont être exposées avec développement, ces actions pouvant être considérées comme les types des réactions de *substitution* (p. 49) de l'hydrogène par les éléments halogènes.

Comme l'hydrogène et l'oxygène, en effet, le *chlore* ne donne pas de composés d'addition avec le formène, ainsi qu'il le fait avec l'acétylène ou avec l'éthylène. Cette absence de combinaisons directes accentue nettement le caractère de saturation du formène et le différencie à ce point de vue des deux carbures étudiés avant lui.

En faisant agir le chlore sur le formène au rouge, il y a inflammation et formation de carbone et d'acide chlorhydrique :

$$\underset{2v.}{CH^4} + \underset{4v.}{4Cl} = C + \underset{8v.}{4HCl}.$$

En modérant la réaction, on peut obtenir la série des composés que voici :

		Points d'ébullition.	Densités des liquides.	Chaleur de formation par les éléments (produits gazeux).	
Formène.....	CH^4	Gazeux	»	+ 18,9	Calories
Formène monochloré...	CH^3Cl	— 23°	»	+ 29,0	»
Formène dichloré.....	CH^2Cl^2	+ 42°	1,37	»	»
Formène trichloré.....	$CHCl^3$	+ 61°	1,49	+ 46,6	»
Formène tétrachloré....	CCl^4	+ 77°	1,63	+ 68,5	»

Ces composés occupent tous le même volume gazeux; ils sont formés par la substitution progressive du chlore à l'hydrogène, à volumes gazeux égaux. La densité et le point d'ébullition s'élèvent avec le nombre des atomes de chlore substitués.

Nous décrirons successivement les dérivés chlorés du formène.

I. — *Formène monochloré ou éther méthylchlorhydrique.*

CH^3Cl. $H^3{=}C{-}Cl$.

1. Production au moyen du formène. — Ce composé, appelé aussi *chlorure de méthyle* ou *méthane monochloré*, peut être produit directement au moyen du formène. A cet effet, on mélange celui-ci avec le chlore à volumes égaux : les deux gaz ne réagissent ni dans l'obscurité ni à la lumière diffuse, tandis que sous l'influence directe de la lumière solaire le mélange détone avec dépôt de charbon. Mais, à la lumière solaire atténuée, telle que la lumière solaire renvoyée par la surface d'un mur blanc, les deux gaz se combinent régulièrement, en donnant naissance, par substitution, à de l'acide chlorhydrique ainsi qu'à de l'éther méthylchlorhydrique, avec dégagement de + 32,1 Calories (M. Berthelot) :

$$\underset{2v.}{CH^4} + \underset{2v.}{2Cl} = \underset{2v.}{HCl} + \underset{2v.}{CH^3Cl}.$$

2. Préparation. — On le prépare (Dumas et Peligot) en mêlant 1 partie en poids d'alcool méthylique avec 3 parties d'acide sulfurique concentré, et faisant agir ce mélange sur 2 parties de chlorure de sodium. On chauffe doucement, on lave à l'eau alcaline le gaz dégagé, et on le recueille sur le mercure :

$$CH^3{-}OH + HCl = CH^3{-}Cl + H^2O.$$

Le formène monochloré est fabriqué en décomposant par la chaleur le *chlorhydrate de triméthylamine*, $(CH^3)^3{\equiv}Az{=}HCl$, obtenu lui-même en produisant le salin de betterave, par décomposition pyrogénée des vinasses de betterave. La réaction varie un peu avec la température à laquelle on opère. Elle engendre passagèrement du chlorhydrate de monométhylamine, $CH^3{-}AzH^2{=}HCl$, et donne comme produits finals de la triméthylamine, $(CH^3)^3{\equiv}Az$, de l'ammoniaque et du formène monochloré (M. Vincent) :

$$3[(CH^3)^3{\equiv}Az{=}HCl] = 2[(CH^3)^3{\equiv}Az] + 2CH^3Cl + CH^3{-}AzH^2{=}HCl;$$
$$CH^3{-}AzH^2{=}HCl = CH^3Cl + AzH^3.$$

3. Propriétés. — Le formène monochloré est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée, très soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau en dissout 4 fois son volume. Il n'a pas d'action immédiate sur le tournesol ni sur le nitrate d'argent.

M. Berthelot a liquéfié ce composé en le refroidissant dans un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé. Le même résultat est atteint industriellement, en comprimant le gaz à l'aide de pompes dans un récipient refroidi. Le liquide obtenu bout à — 23°. Il est employé avantageusement pour obtenir de basses températures : sous l'action d'un courant d'air rapide, ou mieux lorsqu'on provoque sa distillation sous une faible pression, sa température peut s'abaisser jusque vers — 55° ; il détermine alors aisément la congélation du mercure. Sa chaleur latente de vaporisation est 130 Calories.

4. L'éther méthylchlorhydrique donne naissance à l'*alcool méthylique*, CH^4O

(voy. ce mot), quand on y remplace les éléments de l'acide chlorhydrique par ceux de l'eau (M. Berthelot, 1857) :

$$CH^3Cl - HCl + H^2O = CH^3{-}OH.$$

Cette synthèse importante représente finalement une oxydation du formène, ou plutôt un remplacement de H^2 dans ce carbure par un volume égal de vapeur d'eau :

$$CH^4 + O = CH^4O \qquad \text{ou} \qquad CH^4 - H^2 + H^2O = CH^4O.$$

II. — *Formène dichloré.*

CH^2Cl^2. $\qquad\qquad$ $H^2{=}C{=}Cl^2$.

Ce composé, qu'on désigne aussi sous les noms de *chlorure de méthylène* et de [*méthane dichloré*], a été obtenu à l'origine par V. Regnault, dans l'action du chlore sur le formène monochloré, en opérant à la lumière solaire :

$$CH^4 + 2\,Cl^2 = CH^2Cl^2 + 2\,HCl ;$$

cette action dégage + 75,4 Calories, les produits étant gazeux.

Il se forme également soit en faisant agir le chlore sur l'éther méthyliodhydrique iodé, CH^2I^2 (Butlerow), soit en décomposant le chloroforme, $CHCl^3$, par le zinc au sein de l'alcool ammoniacal (M. Perkin).

C'est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle celle du chloroforme. Il bout à 41°,6 ; sa densité est de 1,3777 à 0°. Il est légèrement soluble dans l'eau. On lui a attribué des propriétés anesthésiques.

III. — *Formène trichloré ou chloroforme.*

$CHCl^3$. $\qquad\qquad$ $H{-}C{\equiv}Cl^3$.

1. Appelé aussi *éther méthylchlorhydrique dichloré*, *trichlorure de formyle* ou *méthane trichloré*, ce corps a été découvert simultanément en 1831 par Soubeiran et par Liebig. Sa composition a été établie en 1834 par Dumas.

2. Formations. — 1° Il peut être produit par la réaction directe du chlore sur le *formène* (Dumas) : il suffit, en effet, de mêler 1 volume de formène avec 3 volumes de chlore, en ajoutant plusieurs volumes d'un gaz inerte pour modérer l'action. Le mélange se décolore sous l'influence de la lumière solaire, en donnant du formène trichloré avec de l'acide chlorhydrique ; il se dégage + 93,7 Calories, les produits étant gazeux :

$$CH^4 + 3\,Cl^2 = CHCl^3 + 3\,HCl.$$

On peut encore traiter par le chlore le *formène monochloré* obtenu à l'avance (Regnault). La réaction s'opère rapidement quand on fait passer le mélange gazeux sur du noir animal porté à 300° (Damoiseau).

2° Le formène trichloré prend encore naissance dans la décomposition de l'*acide acétique trichloré* par la potasse (Dumas), réaction semblable à la production du formène au moyen de l'acide acétique (p. 87) :

(Acide acétique trichloré) $C^2HCl^3O^2 = CHCl^3 + CO^2$.

En dirigeant des vapeurs d'acide acétique, mélangées de chlore en proportion convenable, dans un tube chauffé à 350° et contenant du noir animal, on obtient du chloroforme, de l'acide chlorhydrique et du gaz carbonique (Damoiseau) :

$$C^2H^4O^2 + 6\,Cl = CHCl^3 + CO^2 + 3\,HCl.$$

3° Il se produit, en même temps qu'un formiate alcalin, dans l'action d'une solution aqueuse d'alcali caustique sur le *chloral* (Liebig, Dumas) :

(Chloral) $C^2HCl^3O + KOH = CHCl^3 + CHO^2{-}K$ (Formiate).

4° Enfin le formène trichloré se produit lorsqu'on traite par le chlorure de chaux, c'est-à-dire par le chlore naissant et dans une liqueur alcaline, les divers corps susceptibles de fournir de l'acide acétique sous une influence oxydante, tels que l'alcool, l'acétone et une multitude d'autres composés organiques.

3. Préparation. — 1° C'est au moyen de l'alcool et du chlorure de chaux que l'on prépare d'ordinaire le chloroforme dans l'industrie (Soubeiran). Pour 3 parties d'alcool ordinaire, on prend 20 parties de chlorure de chaux, 10 parties

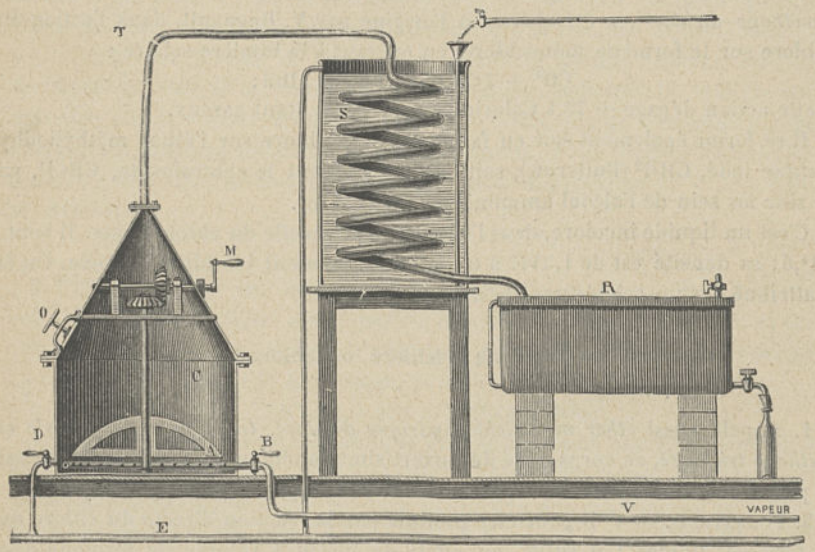


Fig. 34. — Fabrication du chloroforme.

de chaux et 80 parties d'eau. La chaux étant préalablement éteinte, on mélange le tout dans un vase en plomb C (fig. 34), de grandes dimensions et muni d'un agitateur MA ; puis on chauffe doucement le mélange, en dirigeant par B de la vapeur d'eau dans la masse agitée. La réaction se déclare bientôt avec bouillonnement et boursouflement : on arrête le chauffage ; une partie du produit distille spontanément. La réaction apaisée, on introduit une nouvelle dose du mélange, on provoque sa réaction comme précédemment, et on continue ainsi à plusieurs reprises jusqu'à ce que le vase C soit suffisamment garni. On chauffe alors de manière à terminer la réaction, puis on distille tant que le produit précipite par l'eau. On obtient dans le récipient R un mélange de chloroforme, d'alcool et d'eau. On le rectifie de manière à séparer grossièrement l'alcool et l'eau, qui sont moins volatils que le chloroforme ; puis on agite le chloroforme impur, dans des vases métalliques suspendus sur des tourillons, en premier lieu avec de l'acide sulfurique concentré, finalement avec de l'eau.

Dans cette opération, il semble que l'alcool, sous l'action du chlore de l'hypo-

chlorite de chaux, se change d'abord en aldéhyde ordinaire, C^2H^4O, puis en aldéhyde trichloré ou chloral, C^2HCl^3O: le chloral se détruit à mesure sous l'influence de la chaux, en engendrant du formiate de calcium et du chloroforme :

(Alcool) $C^2H^6O + 2Cl = 2HCl + C^2H^4O$ (Aldéhyde),

(Aldéhyde) $C^2H^4O + 6Cl = 3HCl + C^2HCl^3O$ (Chloral),

(Chloral) $2C^2HCl^3O + Ca(OH)^2 = (CHO^2)^2Ca + 2CHCl^3$ (Chloroforme).

Une portion du formiate fournit, en s'oxydant sous l'action de l'hypochlorite, du carbonate et du gaz carbonique; celui-ci se dégage en produisant un fort boursouflement. Ce dernier phénomène nécessite l'emploi de vases de grandes dimensions, et même, ainsi qu'il a été dit plus haut, le fractionnement de la réaction.

2° Depuis quelques années on pratique aussi une autre fabrication du chloroforme, fondée sur la réaction que donne l'hypochlorite de chaux avec l'acétone, C^3H^6O. Dans un appareil distillatoire on délaye 275 parties de chlorure de chaux avec 800 parties d'eau, et on fait écouler peu à peu dans le mélange une dissolution de 22 parties d'acétone dans 70 parties d'eau; en distillant, on recueille 36 ou 38 parties de chloroforme (MM. Orndorff et Jessel). La réaction donne de l'acétate de calcium en même temps que le chloroforme :

$$2C^3H^6O + 12Cl + 4Ca(OH)^2 = 2CHCl^3 + Ca(C^2H^3O^2)^2 + 3CaCl^2 + 6H^2O.$$

Elle semble comporter la formation préalable d'*acétone trichloré*, $C^3H^3Cl^3O$ ou CCl^3-CO-CH^3, que l'hydrate de chaux dédouble en chloroforme et acétate de calcium :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 6Cl = CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 3HCl,$$

$$2CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + Ca(OH)^2 = 2CHCl^3 + Ca(C^2H^3O^2)^2.$$

Ce procédé donne un produit moins pur que celui du précédent.

3° Lorsqu'on se propose d'avoir du chloroforme bien pur, on décompose le chloral, C^2HCl^3O, par la soude, ce qui donne du chloroforme et du formiate de soude, ainsi qu'il a été dit plus haut. La réaction étant énergique, on ajoute peu à peu à 1 molécule de chloral ou d'hydrate de chloral, dissoute dans 5 ou 6 fois son poids d'eau chaude, un peu plus d'une molécule d'hydrate de soude en solution étendue. On distille ensuite.

4. Purification. — Le chloroforme du commerce peut être purifié par agitation, d'abord avec l'acide sulfurique concentré, puis avec une solution de carbonate de soude, et enfin avec l'eau. Après dessiccation sur le chlorure de calcium, on le rectifie.

On purifie également le chloroforme dans l'industrie (M. Anschütz) en le combinant au *salicylide* ou *tétrasalicylide*, $(C^6H^4{=}CO^2)^4$. Il forme avec ce dernier, par simple contact, un composé cristallisé en octaèdres quadratiques, très volumineux, le *salicylide-chloroforme* ou *cristal-chloroforme*, $(C^6H^4{=}CO^2)^4 + 2CHCl^3$. Ces cristaux, essorés et séchés, fournissent du chloroforme pur, quand on les chauffe avec précaution; ils laissent un résidu de salicylide qui sert de nouveau.

On peut encore le purifier en le refroidissant très fortement, ce qui le solidifie; on exprime alors la masse cristalline (M. R. Pictet).

Le chloroforme pur ne se colore pas quand on l'agite avec l'acide sulfurique concentré.

5. Propriétés. — Le chloroforme est liquide, incolore, mobile, doué d'une odeur suave et pénétrante, d'une saveur piquante et sucrée. Il rubéfie la peau.

Sa densité est égale à 1,497 à 17°,75 ; il bout à 60°,8. Solidifié par le froid, il fond à — 70°.

Un litre d'air saturé de vapeur de chloroforme à 20° contient un peu plus de 1 gramme de cette substance ; à 30°, près de 2 grammes : chiffres utiles à connaître, car la vapeur du chloroforme possède au plus haut degré les propriétés anesthésiques (Jackson, 1842). Le chloroforme jouit, en outre, de propriétés antiseptiques.

Il est fort peu soluble dans l'eau : 100 grammes d'eau dissolvent $0^{gr},712$ de chloroforme à 17°. Il ne doit pas louchir par l'affusion de ce liquide, ce qui arrive lorsqu'il est chargé d'alcool. Il est miscible avec l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode, les corps gras, les résines, beaucoup d'alcalis végétaux. Il est difficile à enflammer, même à chaud, et sans action immédiate sur le nitrate d'argent.

Exposé à la lumière, le chloroforme pur absorbe assez rapidement l'oxygène de l'air en formant du chlore, de l'acide chlorhydrique, du chlorure de carbone, CCl^4, et du gaz chloroxycarbonique, $COCl^2$; le mélange de 3 à 5 millièmes d'alcool empêche cette altération.

6. Réactions. — Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge, le chloroforme fournit du chlore, de l'acide chlorhydrique et du charbon, ainsi qu'un peu de benzine perchlorée.

Ces réactions sont utilisées dans la recherche toxicologique du chloroforme. A cet effet, on délaye dans l'eau les matières expérimentées, on tiédit et on fait passer dans la liqueur un courant d'air qui se charge de vapeur de chloroforme ; cet air, traversant ensuite un tube de porcelaine rouge de feu, se charge de chlore et d'acide chlorhydrique, lesquels précipitent le nitrate d'argent (fig. 35).

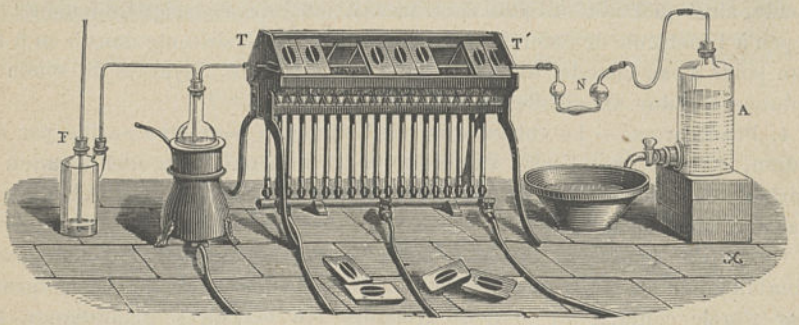


Fig. 35. — Recherche toxicologique du chloroforme.

La vapeur de chloroforme, au contact du cuivre chauffé au rouge, produit de l'acétylène (M. Berthelot) :

$$2\,CHCl^3 + 6\,Cu = C^2H^2 + 3\,Cu^2Cl^2.$$

L'hydrogène naissant le transforme en produits de substitution moins avancée, puis en formène.

Le chlore gazeux le change en *formène perchloré*, C^2Cl^4.

L'acide sulfurique concentré ne l'altère pas.

Le chloroforme est violemment attaqué par une solution alcoolique de potasse, avec production de chlorure de potassium et de formiate de potassium (Dumas) :

$$CHCl^3 + 4KOH = CHO^2\text{-}K + 3KCl + 2H^2O.$$

Le formène peut ainsi être changé en *acide formique*.

L'alcool sodé, $C^2H^5\text{-}ONa$, donne une réaction différente ; il produit un composé complexe (Kay), que l'on considère généralement comme un éther mixte de l'alcool ordinaire et d'un alcool incomplet triatomique, l'*alcool méthénylique*, $CH{\equiv}(OH)^3$:

$$3C^2H^5\text{–}ONa + CHCl^3 = CH{\equiv}(O\text{–}C^2H^5)^3 + 3NaCl.$$

L'ammoniaque alcoolique décompose le chloroforme à 180°, en vase clos, avec formation de cyanhydrate et de chlorhydrate d'ammoniaque ; en ajoutant de la potasse, la réaction se déclare dès la température ordinaire et devient énergique ; elle donne les sels de potassium correspondants :

$$CHCl^3 + AzH^3 + 4KOH = CAzK + 3KCl + 4H^2O.$$

Quand on ajoute du chloroforme à une solution d'aniline dans la potasse alcoolique, et qu'on chauffe, on perçoit l'odeur forte, désagréable, caractéristique du nitrile formique de l'aniline ou phénylcarbylamine. Cette réaction permet de reconnaître des traces de chloroforme ; toutefois le formène perchloré la produit aussi. Une réaction analogue est fournie par tous les alcalis organiques primaires autres que l'aniline.

IV. — *Formène perchloré.*

CCl^4.

1. Ce composé, appelé autrefois *bichlorure de carbone*, est nommé aussi *perchlorure de carbone*, *tétrachlorure de carbone* ou [*méthane perchloré*]. Il a été découvert par Regnault en faisant agir le chlore sur le chloroforme à la lumière solaire directe :

$$CHCl^3 + Cl^2 = CCl^4 + HCl.$$

Il prend naissance toutes les fois que l'on fait agir le chlore en excès sur des dérivés du formène ou sur le formène lui-même. Dans ce dernier cas, sa production dégage + 137,6 Calories.

2. Préparation. — On fait passer un courant de chlore sec dans du sulfure de carbone bouillant et additionné de perchlorure d'antimoine. La substitution du chlore s'opère. On distille ensuite le produit : la partie recueillie au-dessous de 100° est mise en contact avec la potasse aqueuse en ébullition, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, ce qui enlève le soufre et les composés sulfurés ; on lave enfin à l'eau et on rectifie (W. Hofmann).

3. Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, de densité 1,632 à 0°, cristallisant vers — 30°, bouillant à 76°,7. Ses vapeurs sont anesthésiques. C'est un dissolvant parfois usité.

Il se change d'abord en chloroforme quand on met sa solution alcoolique en contact avec l'amalgame de sodium.

La potasse alcoolique le détruit à chaud avec formation de carbonate et de chlorure :

$$CCl^4 + 6KOH = CO^3K^2 + 3H^2O + 4KCl.$$

§ 9. — Action du brome, de l'iode et du fluor.

1. Dérivés bromés. — Le formène donne naissance, avec le brome, aux composés de substitution suivants :

		Point d'ébullition.	Densité.
Formène monobromé.....	CH^3Br	4°,5	1,73 liq.
— dibromé.....	CH^2Br^2	97°,5	2,54
— tribromé.....	$CHBr^3$	152°	2,83
— tétrabromé.....	CBr^4	189°	(cristallisé).

2. Le *formène monobromé* est identique avec l'*éther bromhydrique de l'alcool méthylique* (voy. *Éther méthylbromhydrique*).

3. Le *formène tribromé* ou *bromoforme* est analogue au chloroforme. Il peut être obtenu par l'action directe du brome sur le formène, ou par l'action du brome sur une solution alcaline d'acétone, ou encore par l'action des alcalis sur le bromal. C'est un liquide à odeur éthérée ; il cristallise un peu au-dessous de 0° et fond ensuite à + 7°,6. Ses réactions rappellent celles du chloroforme.

4. Dérivés iodés. — Le formène produit avec l'iode des composés analogues, toujours par voie indirecte :

		Point de fusion.	Point d'ébullition.	Densité.
Formène mono-iodé.....	CH^3I,	liquide	43°	2,33
— di-iodé.....	CH^2I^2,	+ 4°	180°	3,28
— tri-iodé.....	CHI^3,	119°	»	»
— tétra-iodé.....	CI^4,	»	»	4,32

5. Formène mono-iodé, CH^3I. — Il est identique avec l'*éther méthyliodhydrique* (voy. *Éther méthyliodhydrique*).

6. Formène di-iodé, CH^2I^2. — Ce corps, nommé aussi *iodure de méthylène*, s'obtient en traitant l'iodoforme par une dissolution d'acide iodhydrique bouillant à 127° (D = 1,67), et ajoutant de temps en temps des petits fragments de phosphore jusqu'à décoloration : un tiers de l'iode de l'iodoforme est remplacé par l'hydrogène.

Le formène diiodé est un composé cristallisable par le froid, fusible à + 4°, bouillant à 180° en s'altérant. A cause de sa densité considérable, 3,2855 à 15°, ce liquide est utilisé par les minéralogistes pour comparer certains minéraux, au point de vue de leurs densités.

7. Formène tri-iodé, CHI^3.— Ce composé, plus connu sous le nom d'*iodoforme*, a été découvert par Sérullas. Il prend naissance toutes les fois qu'on fait agir l'iode en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin, sur certains composés organiques tels que l'alcool ordinaire et ses éthers, ainsi que sur une foule de composés aldéhydiques ou acides, contenant dans leurs formules atomiques les groupements :

$$CH^3\text{–}CO\text{–}C\equiv \quad \text{ou} \quad CH^3\text{–}CH(OH)\text{–}C\equiv.$$

8. Pour le préparer, on chauffe vers 70° une dissolution de 50 grammes de carbonate de soude et de 55 centimètres cubes d'alcool à 92° dans 200 parties d'eau ; on y ajoute, par petites portions, 25 grammes d'iode. On laisse refroidir la liqueur décolorée, et de l'iodoforme cristallise. L'eau-mère chauffée de nouveau, additionnée de 80 grammes de carbonate de soude et de 60 centimètres cubes d'alcool, puis soumise à un courant de chlore, en agitant continuellement, fournit une nouvelle quantité d'iodoforme en se refroidissant.

La réaction de l'iode sur l'acétone, $(CH^3)^2{=}CO$, se prête également à la préparation de l'iodoforme : si l'on ajoute, en effet, à de l'acétone de l'iode en dissolution dans l'iodure de potassium, puis quelques gouttes de lessive alcaline pour décolorer le mélange, de l'iodoforme se précipite en abondance ; de l'acétate et de l'iodure de potassium restent dans la liqueur :

$$(CH^3)^2{=}CO + 6I + 4KOH = CHI^3 + C^2H^3O^2K + 3KI + 3H^2O.$$

En pratique, on dissout dans l'eau 50 parties d'iodure de potassium, 6 parties d'acétone et 2 parties de soude, puis on fait tomber peu à peu, dans le mélange agité, une solution diluée d'hypochlorite de soude, en s'arrêtant lorsque le réactif cesse de troubler la liqueur. L'iodoforme s'agglomère rapidement ; on le recueille, on le lave à l'eau (MM. Suilliot et Raynaud).

On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

9. C'est un corps jaune, cristallisé en tables hexagonales, qui affectent l'apparence de paillettes. Il est doué d'une odeur safranée, fusible à 120°, insoluble dans l'eau, soluble dans les liquides organiques en général, très soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Il se sublime dès sa température de fusion, mais ne peut être distillé à feu nu sans éprouver une décomposition partielle ; il distille avec la vapeur d'eau. C'est un antiseptique puissant.

L'acide nitrique concentré détruit brusquement l'iodoforme en mettant de l'iode en liberté.

La potasse alcoolique le change en formiate et iodure de potassium.

Les métaux et plus spécialement le zinc en poussière en dégagent de l'acétylène (M. Cazeneuve).

L'iodoforme est décomposé à froid par une solution de nitrate d'argent au cinquième :

$$CHI^3 + 3AzO^3Ag + H^2O = 3AgI + 3AzO^3H + CO.$$

Quand on verse quelques gouttes d'une solution d'iodoforme dans l'alcool absolu, sur une très petite quantité de phénol potassé sec, et qu'on chauffe doucement, on voit bientôt se former sur le verre un dépôt rouge ; celui-ci se dissout dans l'alcool dilué en donnant une liqueur rouge carmin (M. Lustgarten). Cette réaction permet de caractériser des traces d'iodoforme.

10. Dérivés fluorés. — Comme les autres éléments halogènes, le fluor donne une série complète de dérivés de substitution du formène ; tous ces corps sont gazeux. Le *formène monofluoré* ou *fluorure de méthyle*, CH^3Fl, est soluble dans l'eau, liquéfiable sous une pression de 32 atmosphères, et a pour densité 1,22 (M. Moissan). Le *formène bifluoré* ou *fluorure de méthylène*, CH^2Fl^2, a pour densité 1,82 (M. Moissan). Le *formène trifluoré* ou *fluoroforme*, $CHFl^3$, devient liquide à 20° quand on le comprime à 40 atmosphères (M. Meslans). Le fluor attaque le charbon très divisé en donnant le *formène perfluoré* ou *tétrafluorure de carbone*, CFl^4 (M. Moissan).

11. Dérivés de substitutions multiples. — Nous ajouterons que la plupart des composés de substitution cités plus haut, lorsqu'ils contiennent encore de l'hydrogène, sont susceptibles de perdre encore un ou plusieurs atomes de cet hydrogène auquel se substitue, en nombre d'atomes égal, un élément halogène autre que celui déjà contenu dans la molécule. On a obtenu ainsi des composés contenant plusieurs éléments halogènes substitués simultanément ; ces com-

posés reproduisent d'ailleurs les réactions caractéristiques fournies par les corps correspondants où la substitution d'un seul élément a été réalisée sur un même nombre d'atomes d'hydrogène.

12. Tels sont les dérivés les plus immédiats obtenus par la réaction du formène sur les éléments : ces dérivés sont produits par un seul genre de réaction, la *substitution*. Le formène contraste par là avec l'acétylène et avec l'éthylène, ces derniers carbures fournissant des *dérivés d'addition* aussi bien que des dérivés de substitution. Cette différence capitale met en évidence le caractère de saturation de la molécule du formène.

§ 10. — Action des acides.

1. Le formène n'est attaqué directement ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide nitrique, ni par les acides en général. Cependant il peut être uni avec les acides, mais par voie indirecte et avec séparation des éléments de l'eau.

2. Acide carbonique. — Les plus importants des composés qu'il forme ainsi sont ceux qui résultent de l'union du formène avec l'acide carbonique, CO^3H^2 ; ils sont au nombre de trois, savoir :

1° L'*acide forméno-carbonique* ou acide acétique, $C^2H^4O^2$, monobasique :

$$CH^4 + CO^3H^2 - H^2O = C^2H^4O^2;$$

2° L'*acide forméno-dicarbonique* ou acide malonique, $C^3H^4O^4$, bibasique :

$$CH^4 + 2CO^3H^2 - 2H^2O = C^3H^4O^4;$$

3° Le *diforménide carbonique* ou acétone, C^3H^6O, corps neutre analogue aux aldéhydes :

$$2CH^4 + CO^3H^2 - 2H^2O = C^3H^6O.$$

On obtient l'acide acétique en faisant agir l'anhydride carbonique sur le formène potassé ou potassium-méthyle, CH^3K, composé que l'on prépare à l'aide du formène iodé, CH^3I, et du potassium (M. Wanklyn) :

$$CH^3K + CO^2 = C^2H^3O^2K.$$

C'est avec l'acide acétique que l'on prépare ensuite l'acétone et l'acide malonique.

Il en serait de même pour tout acide bibasique autre que l'acide carbonique.

Les acides monobasiques se combinent aussi au formène dans des conditions analogues.

3. Acide nitrique. — Citons comme provenant d'une réaction de ce genre, le *formène nitré*, $CH^3\text{-}AzO^2$, appelé aussi *nitrométhane* ou *nitrocarbol* (M. V. Meyer). Ce composé peut être considéré en théorie, soit comme résultant de la combinaison de l'acide nitrique et du formène, avec séparation des éléments de l'eau :

$$CH^4 + AzO^3H = CH^3\text{-}AzO^2 + H^2O,$$

soit comme résultant de la *substitution* d'une molécule nitreuse monovalente, $-Az{\equiv}O^2$ ou $-AzO^2$, à un atome d'hydrogène dans le formène. Cette dernière interprétation assimile la substitution de AzO^2 à H avec la substitution des halogènes à l'hydrogène dans la même molécule. Or nous verrons que, dans les carbures aromatiques, des substitutions de ce genre s'effectuent avec une grande régularité.

En réalité, le nitrométhane prend naissance en même temps qu'une petite quantité de son isomère, l'*éther méthylnitreux*, $CH^3\text{-}O\text{-}Az{=}O$, lorsqu'on mélange de l'azotite d'argent avec du formène monoiodé. L'action est violente ; elle

donne une huile dense, d'une odeur spéciale, de densité 1,44, bouillant à 101°.

Le nitrométhane s'unit aux alcalis et se distingue de son isomère, l'éther méthylnitreux, parce qu'il ne régénère pas l'alcool méthylique sous l'influence de ces agents.

4. Le *formène trinitré*, $CH{=}(AzO^2)^3$, appelé aussi *nitroforme* ou *trinitrométhane*, est un liquide incolore, solidifiable au-dessous de 15°, très explosible (Schischkoff). Il se combine à l'ammoniaque pour donner un composé jaune, soluble dans l'eau ; ce composé résulte de l'action de l'eau sur le *trinitroacétonitrile*, $CAz{-}C{=}(AzO^2)^3$:

$$CAz{-}C{=}(AzO^2)^3 + 2H^2O = AzH^4{-}C{=}(AzO^2)^3 + CO^2.$$

5. Le *formène trichloro-nitré* ou *chloropicrine*, appelé aussi *nitrochloroforme*, $CCl^3{-}AzO^2$, n'est autre chose que du chloroforme, $CHCl^3$, à l'hydrogène duquel est substituée une molécule nitreuse, AzO^2. C'est une huile incolore, de densité 1,66, bouillant à 112°, douée d'une odeur irritante, faisant explosion quand on la chauffe brusquement. Le nitrochloroforme prend naissance quand on chauffe doucement le chloroforme avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. On l'obtient plus aisément par l'action du chlorure de chaux sur un grand nombre de substances nitrées, l'acide picrique par exemple.

CHAPITRE V

DIVERS CARBURES FORMÉNIQUES, ÉTHYLÉNIQUES, ACÉTYLÉNIQUES

§ 1er. — Séries diverses de carbures d'hydrogène.

L'acétylène, l'éthylène, le formène, représentent chacun le type général de toute une série de carbures homologues. Le troisième hydrure de carbone fondamental, l'éthane, ne fournit pas de série spéciale, parce qu'il rentre lui-même dans le cadre des carbures saturés dont le formène est le type le plus simple.

Or c'est à ces trois types de carbures, dont nous venons de faire l'étude détaillée, que se rapportent presque tous les carbures d'hydrogène de la série grasse. Les carbures de la forme C^nH^{2n+2}, c'est-à-dire les homologues du formène, ou *carbures forméniques*, reproduisent par leurs générations, par leurs réactions, et surtout par la propriété de ne donner que des réactions de substitution, l'histoire si caractéristique du plus simple d'entre eux, le formène. De même les *carbures éthyléniques*, C^nH^{2n}, et les *carbures acétyléniques*, C^nH^{2n-2}, ressemblent, respectivement et d'une façon singulière, à l'éthylène et à l'acétylène. La revue, que nous allons passer des plus importants parmi les carbures de ces trois classes, se trouvera dès lors simplifiée par le rapprochement de chacun d'eux avec le carbure fondamental dont il reproduit l'histoire.

Nous grouperons donc les carbures par séries homologues (voy. p. 48), et nous étudierons celles-ci dans l'ordre des saturations décroissantes.

§ 2. — Carbures forméniques ou carbures saturés.

1. Les *carbures forméniques*, dits aussi *carbures saturés* ou *paraffines*, sont, ainsi qu'il vient d'être dit, caractérisés par leur composition, laquelle correspond à la formule générale C^nH^{2n+2}; ils ne donnent pas de réactions d'addition; ils ne sont attaqués ni par l'acide nitrique monohydraté ni par l'acide sulfurique fumant.

2. Production. — D'une manière générale, ils s'obtiennent quand on sature d'hydrogène une foule de composés organiques qui leur correspondent et contiennent un nombre d'atomes de carbone égal au leur : les carbures non saturés, les acides, les alcalis organiques, les carbures substitués, etc. Leur production s'effectue, notamment, en chauffant les composés précités, en vase clos et à 280°, avec l'acide iodhydrique fumant, qui est un agent puissant d'hydrogénation (M. Berthelot). D'ailleurs, leurs formations, en pareil cas, sont calquées sur celles indiquées plus haut pour le formène.

3. Isoméries. — On ne connaît qu'un seul carbure saturé à 1, à 2 ou à 3 atomes de carbone. A mesure que la molécule devient plus complexe, les isomères apparaissent et se multiplient : on connaît deux butanes, trois pentanes, cinq hexanes, etc.

On s'explique ces isoméries quand on compare soit les modes de génération,

soit les modes de dédoublement des carbures isomères. On conçoit, en effet, qu'un carbure, formé par l'union de deux autres carbures à molécules stables, conserve quelque chose de la structure de ses générateurs; dans ces conditions, l'union qui lui a donné naissance venant à être rompue par une action d'énergie limitée, les générateurs stables peuvent réapparaître. Or la variété et le nombre des générateurs possibles s'accroissent avec la complexité de la molécule.

4. Formules. — Il a été dit déjà (p. 55) que tous les carbures saturés isomères sont représentés, en notation atomique, par des formules contenant une chaîne ouverte d'atomes de carbone. On les représente, en effet, par des formules à chaînes rectilignes ou à chaînes arborescentes, les chaînes latérales figurant dans ce dernier cas les groupements, les radicaux correspondant aux générations et aux dédoublements du composé. Par exemple, les trois isomères connus des carbures saturés à 5 atomes de carbone sont désignés par les trois formules suivantes :

Pentane normal ou primaire $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$

Pentane secondaire
$$\begin{array}{l} CH^3-CH-CH^2-CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH^3 \end{array}$$

Pentane tertiaire
$$\begin{array}{l} \quad\quad CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH^3-C-CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH^3 \end{array}$$

D'une manière générale, on nomme *carbures normaux* ou *carbures primaires* les carbures à chaîne rectiligne; dans leur formule, 1 atome de carbone se trouve lié au maximum à 2 autres atomes de carbone; il n'y figure pas de groupement moins riche en hydrogène que $=CH^2$.

Les *carbures secondaires* ont des formules dans lesquelles 1 atome de carbone se trouve relié à 3 autres; ils sont caractérisés par la présence d'un groupement $\equiv CH$.

Les *carbures tertiaires* présentent dans leurs formules 1 atome de carbone relié à 4 autres atomes de carbone; ils sont caractérisés par la présence d'un atome de carbone $\equiv C$ dont aucune valence n'est saturée par l'hydrogène.

5. Nomenclature. — Le Congrès de Genève a dénommé les carbures *saturés* d'après les règles suivantes : « 1° La désinence *ane* est adoptée pour tous les « hydrocarbures saturés; 2° les noms actuels des quatre premiers hydrocar- « bures normaux saturés (*méthane*, *éthane*, *propane* et *butane*) sont conservés; on « emploiera les noms tirés des nombres grecs pour ceux qui ont plus de « 4 atomes de carbone (*pentane*, *hexane*, *heptane*, etc.); 3° les hydrocarbures à « chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des hydrocarbures nor- « maux et on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on « puisse établir dans leur formule, en y ajoutant la désignation des chaînes « latérales. » Cette dernière désignation est donnée par le nom du carbure de la chaîne latérale, que l'on termine en *yl*.

C'est ainsi que le carbure

$$\begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH-CH^2-CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad CH^3 \end{array}$$

qui présente une chaîne principale à 5 atomes de carbone et une chaîne latérale à 2 atomes de carbone, sera nommé *éthylpentane*.

La substitution faisant naître, dans les carbures de ce genre, des *isoméries* dites *de position* (voy. p. 37), on a été conduit, pour représenter ces isoméries, à numéroter les atomes de carbone de la chaîne principale, afin d'indiquer la position des atomes d'H substitués, soit par un élément, soit par un groupement hydrocarboné ou autre constituant une chaîne latérale.

« 4° La position des chaînes latérales sera désignée par des chiffres indiquant « auquel des atomes de carbone de la chaîne principale elles sont attachées. Le « numérotage partira de l'extrémité la plus voisine d'une chaîne latérale. Dans « le cas où les deux chaînes latérales seraient placées symétriquement, la plus « simple décidera du choix. »

Méthyl 2-pentane, $CH_{(4)}^{3}-CH_{(2)}-CH_{(3)}^{2}-CH_{(4)}^{2}-CH_{(5)}^{3}$, avec CH^3 sur C(2).

Méthyl 2-éthyl 3-pentane, $CH_{(5)}^{3}-CH_{(4)}^{2}-CH_{(3)}-CH_{(2)}-CH_{(1)}^{3}$, avec CH^2 et CH^3 sur C(3), CH^3 sur CH^2.

Méthyl 2-éthyl 4-pentane, $CH_{(1)}^{3}-CH_{(2)}-CH_{(3)}^{2}-CH_{(4)}-CH_{(5)}^{3}$, avec CH^3 sur C(2), CH^2 sur C(4), CH^3 sur CH^2.

On remarquera que, par cette convention, le numérotage dans la formule d'un corps peut se trouver inverse de celui de la formule de son générateur.

« 5° Les atomes de carbone d'une chaîne latérale seront désignés par le même « chiffre que l'atome de carbone auquel la chaîne est rattachée ; ils porteront « un indice qui fixera leur rang dans la chaîne latérale en partant du point « d'attache. »

Méthyl 2-éthyl 4-pentane $CH_{(1)}^{3}-CH_{(2)}-CH_{(3)}^{2}-CH_{(4)}-CH_{(5)}^{3}$, avec $CH^3{}_{(2^1)}$ sur C(2), $CH^2{}_{(4^1)}$ sur C(4), $CH^3{}_{(4^2)}$ sur $CH^2{}_{(4^1)}$.

« 6° Dans le cas de deux chaînes latérales, rattachées au même atome de car- « bone, l'ordre dans lequel les chaînes seront énoncées correspondra à leur « degré de complication et les indices de la plus simple seront accentués. »

Méthyl 3-éthyl 3-pentane $CH_{(1)}^{3}-CH_{(2)}^{2}-C_{(3)}-CH_{(4)}^{2}-CH_{(5)}^{3}$, avec $CH^3{}_{(3^1)}$, $CH^2{}_{(3^1)}$ sur C(3), $CH^3{}_{(3^2)}$ sur $CH^2{}_{(3^1)}$.

« 7° Lorsqu'un radical hydrocarboné est introduit dans une chaîne latérale, on « emploie *métho*, *étho* (contraction de *méthylo* et *éthylo*), au lieu de *méthyle* et « *éthyle*, préfixes réservés pour le cas où la substitution se fait dans la chaîne « principale. »

Métho-éthyle-pentane $CH^3-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^3$.

6. Dans la nouvelle nomenclature, le nombre des atomes de carbone de la chaîne principale donne le nom principal du carbure ; les chaînes latérales en fournissent en quelque sorte les qualificatifs. Le nom dominant, auquel est attachée la désinence *ane*, peut donc être différent pour des hydrocarbures saturés de même composition : avec les carbures saturés, à chaînes latérales, il corres-

pond toujours à des nombres plus faibles que n dans la formule générale C^nH^{2n+2}, puisque c'est la somme des nombres indiqués par le nom principal et ses qualificatifs, qui donne la valeur de n dans la formule.

Il est utile d'observer qu'il n'en a pas été ainsi auparavant. Suivant une indication de W. Hofmann (1865), on désignait tous les carbures saturés d'après la valeur de n dans la formule C^nH^{2n+2}, en terminant le nom par la désinence *ane*. Le mot *butane*, par exemple, désignait également les deux carbures en C^4, le *butane primaire* et le *butane secondaire*,

$$CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^3 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3\text{–}CH\text{–}CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH^3 \end{matrix};$$

avec la nomenclature génevoise le premier est le *butane*, et le second le *méthylpropane;* avec la nouvelle nomenclature, les noms dominants ne se rapportant plus uniformément à la valeur de n dans la formule, c'est en ajoutant, au nombre indiqué par le nom dominant, ceux fournis par les qualificatifs qui le précèdent, que l'on a la valeur de n.

Ce n'est pas tout. On avait jusqu'ici nommé *pentane secondaire* et *pentane tertiaire* les deux carbures suivants :

$$\begin{matrix} CH^3\text{–}CH\text{–}CH^2\text{–}CH^3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^3 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} \quad\quad CH^3 \\ \quad\quad | \\ CH^3\text{–}C\text{–}CH^3. \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^3 \end{matrix}$$

Dans la nouvelle nomenclature, le premier devient un *butane secondaire*, le *méthyl* 2-*butane*, et le second un *propane tertiaire*, le *diméthyl* 2,2-*propane*. Ces applications successives des mêmes désignations à des corps différents peuvent être l'origine de confusions dont il faut être prévenu.

Nous conserverons plus loin, d'une manière générale, les désignations de W. Hofmann ; elles conviennent bien avec la classification par séries homologues. Nous distinguerons, comme précédemment, les synonymes nouveaux en les enfermant entre des crochets [.....].

1. — *Hydrure d'éthylène ou éthane.*

C^2H^6 $\qquad\qquad$ $H^3\text{≡}C\text{–}C\text{≡}H^3$.

1. Historique. — Ce carbure a été appelé également *diméthyle*, *hydrure d'éthyle* ou *trihydrure de carbone*. Il a été découvert par MM. Frankland et Kolbe, qui ont établi ses relations avec le méthane. M. Berthelot l'a formé synthétiquement avec l'éthylène, et il l'a aussi obtenu en réduisant par l'acide iodhydrique tous les composés éthyléniques. Les produits de substitution ont été étudiés surtout par Regnault et par Schorlemmer.

2. Formation. — L'éthane peut être formé :

1° Par synthèse directe, au moyen de l'*éthylène* libre et de l'hydrogène libre, chauffés ensemble, ce qui dégage 37,9 Calories;

2° Au moyen de l'hydrogène naissant et des dérivés de l'éthylène ou de l'acétylène : par exemple, on change en éthane, en les chauffant à 280° avec l'acide iodhydrique, le *chlorure d'éthylène*, $C^2H^4Cl^2$, le *bromure d'éthylène*, $C^2H^4Br^2$, l'*iodhydrate d'éthylène*, $C^2H^5\text{-}I$, l'*alcool éthylique*, $C^2H^5\text{-}OH$, l'*aldéhyde*, C^2H^4O, l'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, l'*éthylamine*, $C^2H^5\text{-}AzH^2$, l'*acétamide*, $C^2H^3O\text{-}AzH^2$, le *cyanogène*, C^2Az^2, etc.

Ces faits prouvent que l'éthane représente le produit normal de la saturation par l'hydrogène des composés à 2 atomes de carbone.

3° Au moyen du *formène*, l'action de la chaleur rouge sur ce carbure produisant une certaine dose d'éthane :

$$2CH^4 = CH^3\text{-}CH^3 + H^2.$$

4° Au moyen du formène, et d'une façon plus régulière, en produisant d'abord, par le chlore, le *formène monochloré*, CH^3Cl (voy. p. 90) ; celui-ci, chauffé à 150° avec l'acide iodhydrique, se change aisément en formène iodé ou *éther méthyliodhydrique*, $CH^3\text{-}I$, lequel donne l'éthane par l'action du zinc à 150°, en vase clos (M. Frankland) :

$$2CH^3\text{-}I + Zn = ZnI^2 + CH^3\text{-}CH^3.$$

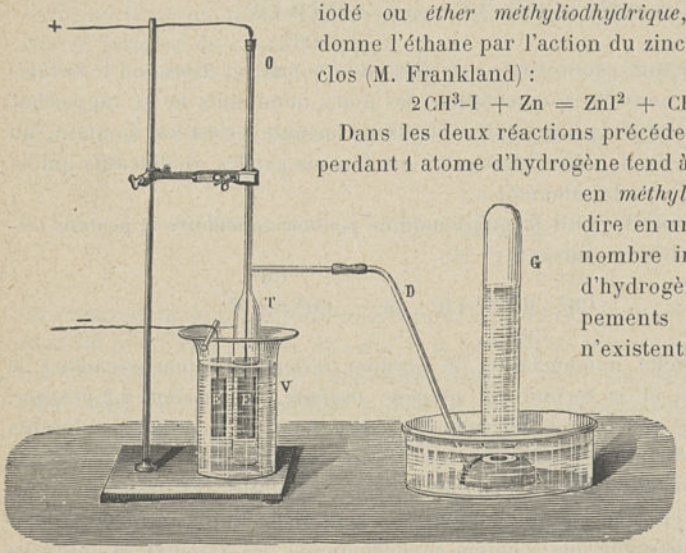


Fig. 36. — Électrolyse de l'acétate de potasse.

Dans les deux réactions précédentes le formène perdant 1 atome d'hydrogène tend à se transformer en *méthyle* $CH^3\text{-}$, c'est-à-dire en un groupement à nombre impair d'atomes d'hydrogène ; or les groupements de ce genre n'existent pas isolés, ils se combinent à eux-mêmes toutes les fois qu'une réaction tend à les produire ; dans le cas actuel l'éthane prend naissance. C'est ce mode de génération qui a fait donner au carbure de cette origine le nom de *diméthyle*, alors que son identité avec l'éthane n'avait pas encore été établie.

5° Par l'électrolyse des *acétates* alcalins, réaction qui, comme les précédentes, produit l'éthane par l'union de deux groupes méthyliques (Kolbe). Dans cette électrolyse, l'acide acétique, $CH^3\text{-}CO^2H$, est décomposé, d'une part en hydrogène, qui se rend au pôle négatif, d'autre part en gaz carbonique et éthane qui se rendent au pôle positif :

$$2CH^3\text{-}CO^2H = \underbrace{H^2}_{\text{pôle }-} + \underbrace{2CO^2 + CH^3\text{-}CH^3}_{\text{pôle }+}.$$

6° Par l'action de l'eau sur le *zinc-éthyle*, $(C^2H^5)^2\text{=}Zn$ (M. Frankland) :

$$(C^2H^5)^2\text{=}Zn + 2H^2O = Zn\text{=}(OH)^2 + 2C^2H^6.$$

7° L'hydrure d'éthylène se forme aussi par la décomposition, sous l'influence de la chaleur, de substances organiques très hydrogénées.

Il fait partie des gaz qui se dégagent des sources de pétrole aux États-Unis.

3. Préparation. — 1° Le procédé le plus usité est l'électrolyse de l'acide acétique sous forme d'acétate alcalin. On emploie l'acétate de potasse en solution concentrée qui conduit bien le courant.

Dans ces conditions la moitié du gaz carbonique se trouve retenue par l'alcali de l'acétate :

$$2\,CH^3\text{-}CO^2K + H^2O = K^2CO^3 + \underbrace{2H}_{\text{pôle }-} + \underbrace{CO^2 + CH^3\text{-}CH^3}_{\text{pôle }+}.$$

La réaction a lieu à la température ordinaire, sans autre appareil que 6 à 8 éléments Bunsen et un vase électrolytique divisé par une cloison en deux compartiments concentriques, qui communiquent par la partie inférieure (fig. 36).

2° On peut encore hydrogéner l'éther éthyliodhydrique, C^2H^5-I, par l'hydrogène naissant que dégage, au contact de l'alcool ordinaire, le couple zinc-cuivre. On opère sur un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther iodhydrique. Quant au *couple zinc-cuivre*, on le produit en mettant le zinc en contact, jusqu'à décoloration, avec une solution de sulfate de cuivre à 2 pour 100, lavant à l'abri de l'air, d'abord à l'eau, puis à l'alcool. Le dégagement d'hydrure d'éthylène commence à froid ; il s'active lorsqu'on chauffe légèrement.

4. Propriétés. — L'éthane est un gaz incolore, de densité 1,036, doué d'une odeur éthérée, brûlant avec une belle flamme blanche, non absorbable par le brome, l'acide nitrique fumant, l'acide sulfurique fumant, etc. L'eau ne le dissout pas ; l'alcool absolu en dissout 1 volume 1/2. Sa combustion dégage + 372,3 Calories. Il est formé depuis ses éléments avec dégagement de + 23,3 Calories. Il se liquéfie à + 4° sous une pression de 46 atmosphères.

Mêlé avec l'oxygène, 1 volume d'hydrure d'éthylène exige pour brûler 3 volumes 1/2 de ce gaz ; il produit 2 volumes de gaz carbonique et 3 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{2\,v.}{C^2H^6} + \underset{7\,v.}{7O} = \underset{4\,v.}{2CO^2} + \underset{6\,v.}{3H^2O}.$$

5. Dérivés chlorés. — Les éléments halogènes donnent avec l'éthane des dérivés de substitution analogues à ceux des autres carbures étudiés antérieurement.

Le chlore gazeux, avec le concours de la lumière ou celui de divers réactifs chlorurants, engendre une série complète de dérivés de substitution chlorée :

				Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Éthane	C^2H^6	ou	$CH^3\text{-}CH^3$	gaz	»
— chloré	C^2H^5Cl		$CH^3\text{-}CH^2Cl$	12°,5	0,921
— dichloré	$C^2H^4Cl^2$		$CH^3\text{-}CHCl^2$	58°	1,204
— trichloré	$C^2H^3Cl^3$		$CH^3\text{-}CCl^3$	74°,5	1,366
— quadrichloré	$C^2H^2Cl^4$		$CH^2Cl\text{-}CCl^3$	135°	1,582
— quintichloré	C^2HCl^5		$CHCl^2\text{-}CCl^3$	159°	1,709
— perchloré	C^2Cl^6		$CCl^3\text{-}CCl^3$	187°	2,011 (solide).

L'*éthane monochloré* est identique avec l'*éther éthyl-chlorhydrique* et sera étudié comme tel (voy. ce mot).

L'*éthane dichloré*, appelé aussi *chlorure d'éthylidène* ou *éthane dichloré dissymétrique*, est un isomère du chlorure d'éthylène (voy. p. 79) ou éthane dichloré symétrique, $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$. Il se forme dans l'action du chlore sur l'éther éthyl-chlorhydrique, à 300° et en présence du noir animal, ainsi que dans l'action du perchlorure de phosphore, PCl^5, sur l'aldéhyde ordinaire, C^2H^4O ; il se produit, par une réaction secondaire, pendant la fabrication du chloral (voy. ce mot). Il ressemble au chloroforme et, comme lui, est doué de propriétés anesthésiques.

L'*éthane trichloré* ou *chlorure d'œthényle*, est isomérique avec le *chlorure d'éthylène chloré*, $CH^2Cl\text{-}CHCl^2$ (voy. p. 80).

L'*éthane quadrichloré*, isomère du *perchlorure d'acétylène*, $CHCl^2$-$CHCl^2$ (voy. p. 69), est identique au *chlorure d'éthylène dichloré* (voy. p. 80).

L'*éthane quintichloré* et l'*éthane perchloré* sont identiques aux chlorures d'éthylène chlorés de même composition (voy. p. 80).

6. Dérivés bromés et iodés. — Nous nous bornerons à citer les dérivés de substitution bromés :

				Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Éthane bromé	C^2H^5Br	ou	CH^3–CH^2Br	38°,4	1,45
— dibromé	$C^2H^4Br^2$		CH^3–$CHBr^2$	110°	2,09
— tribromé	$C^2H^3Br^3$		CH^3–CBr^3	»	»
— quadribromé	$C^2H^2Br^4$		CH^2Br–CBr^3	vers 200°	2,93
— quintibromé	C^2HBr^5		$CHBr^2$–CBr^3	se décompose	cristallisé
— perbromé	C^2Br^6		CBr^3–CBr^3	dédoublable en Br^2 et C^2Br^4 vers 210°	

L'éthane monobromé, C^2H^5Br, sera étudié sous le nom d'*éther éthyl-bromhydrique*.

Les composés iodés sont, en général, moins connus. Le premier, l'*éthane mono-iodé*, C^2H^5I, sera étudié sous le nom d'*éther éthyl-iodhydrique*.

7. Dérivé nitré. — Nous citerons encore, parmi les dérivés de l'éthane, l'*hydrure d'éthylène nitré* ou *nitréthane*, C^2H^5-$Az{=}O^2$, qui se produit en même temps qu'un peu de son isomère, l'éther éthyl-azoteux, C^2H^5-O-Az=O, quand on mélange de l'azotate d'argent à de l'éther éthyl-iodhydrique, et qu'on distille après que la réaction s'est calmée. C'est un liquide éthéré, combustible, insoluble dans l'eau, bouillant à 113°, et ayant une densité égale à 1,058 à 13° (M. V. Meyer).

Les autres réactions générales de l'éthane sont semblables à celles du formène.

II. — *Hydrure de propylène ou propane.*

C^3H^8. CH^3–CH^2–CH^3.

1. L'hydrure de propylène, appelé aussi *hydrure de propyle* ou *propane*, est un gaz découvert par M. Berthelot en 1857. Il se forme, en général, par la réaction de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique vers 280°, sur la plupart des corps renfermant 3 atomes de carbone, tels que le bromure de propylène, $C^3H^6Br^2$, l'iodure de propyle, C^3H^5I, l'acétone, C^3H^6O, le nitrile propionique, C^3H^5Az, l'acide propionique, $C^3H^6O^2$, etc.

Signalons spécialement la transformation du nitrile propionique en propane :

$$C^2H^5\text{–}CAz + 3H^2 = C^3H^8 + AzH^3.$$

Or ce nitrile s'obtient par double décomposition entre le cyanure de potassium et l'éthane chloré, dérivé lui-même de l'éthane. Cette chaîne de réactions est capitale, parce qu'elle établit que le propane peut être regardé comme dérivé de l'éthane, le formène remplaçant l'hydrogène à volumes égaux dans la molécule :

$$CH^3\text{–}CH^3 + CH^4 - H^2 = CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^3.$$

2. Le propane existe dans les gaz qui s'échappent de certaines sources de pétrole en Pensylvanie.

3. Préparation. — On l'obtient en hydrogénant l'*iodure de propyle secondaire*, CH^3-CHI-CH^3 (voy. ce mot), par le zinc et l'acide chlorhydrique.

4. Propriétés. — Il constitue un gaz se liquéfiant à — 17° sous la pression normale. Sa chaleur de combustion est + 528,4 Calories, et sa chaleur de formation

+ 30,5 Calories (M. Berthelot). Il brûle avec une flamme éclairante. L'alcool absolu en dissout 6 fois son volume.

Ses réactions sont analogues à celles de l'éthane.

Sa composition peut être établie au moyen de l'eudiomètre : 1 volume de propane, mêlé avec 5 volumes d'oxygène et enflammé, produit 3 volumes de gaz carbonique et 4 volumes d'eau :

$$C^3H^8 + 10\,O = 3\,CO^2 + 4\,H^2O.$$
$$2\text{ v.} \quad 10\text{ v.} \quad 6\text{ v.} \quad 8\text{ v.}$$

5. Avec les halogènes le propane donne des dérivés de substitution. Avec le chlore, par exemple, il donne les suivants, qui présentent des isoméries plus nombreuses qu'avec les carbures précédents :

Propane monochloré		-3	C^3H^7Cl	ou $CH^3-CH^2-CH^2Cl$	(*Normal*),
—	—	-2	—	$CH^3-CHCl-CH^3$	(*Secondaire*),
—	dichloré	-1-3	$C^3H^6Cl^2$	ou $CH^2Cl-CH^2-CH^2Cl$	(*Chlorure de propylène normal*),
—	—	-2-3	—	$CH^3-CHCl-CH^2Cl$	(*Chlorure de propylène*),
—	—	-3-3	—	$CH^3-CH^2-CHCl^2$	(*Chlorure de propylidène*),
—	—	-2-2	—	$CH^3-CCl^2-CH^3$	(*Chloracétol*),
—	trichloré	-2-3-3	$C^3H^5Cl^3$	ou $CH^3-CHCl-CHCl^2$	(*Chlorure de propylène chloré*),
—	—	-2-2-3	—	$CH^3-CCl^2-CH^2Cl$	(*Chloracétol chloré*),
—	—	-1-3-3	—	$CH^2Cl-CH^2-CHCl^2$	(*Chlorure de propylidène chloré*),
—	—	-1-2-3	—	$CH^2Cl-CHCl-CH^2Cl$	(*Trichlorhydrine glycérique*),
—	—	-3-3-3	—	$CH^3-CH^2-CCl^3$	
—	tétrachloré	-2-2-3-3	$C^3H^4Cl^4$	$CH^3-CCl^2-CHCl^2$	(*Chloracétol dichloré*),
—	—	-1-2-2-3	—	$CH^2Cl-CCl^2-CH^2Cl$	(*Glycide tétrachloré* α),
—	—	-1-2-3-3	—	$CH^2Cl-CHCl-CHCl^2$	(*Glycide tétrachloré* β),
—	pentachloré		$C^3H^3Cl^5$		(3 *isomères*),
—	hexachloré		$C^3H^2Cl^6$		(2 *isomères*).
—	heptachloré		C^3HCl^7		
—	perchloré		C^3Cl^8		

III. — *Hydrures de butylène ou butanes.*

C^4H^{10}.

1. On connaît deux carbures saturés à 4 atomes de carbone : l'un est normal ; l'autre est secondaire.

2. Butane normal, $CH^3-CH^2-CH^2-CH^3$. — Il a été nommé aussi *diéthyle*, *méthylpropyle*, *triméthylformène* et [*butane*].

Il résulte de l'action du zinc sur l'*éther éthyliodhydrique* (M. Frankland) :

$$2\,C^2H^5-I + Zn = ZnI^2 + C^2H^5-C^2H^5.$$

Il existe en dissolution dans les pétroles d'Amérique.

C'est un gaz liquéfiable à + 1°, de densité 2,046, insoluble dans l'eau.

3. Butane secondaire, $CH\equiv(CH^3)^3$ ou $CH^3-CH(CH^3)-CH^3$. — Il a été appelé encore *isobutane*, *triméthylméthane* et [*méthyl 2-propane*]. Il s'obtient en hydrogénant l'éther iodhydrique de l'*alcool butylique tertiaire* (voy. ce mot) par le zinc en présence de l'eau (Butlerow) :

$$(CH^3)^3\equiv CI + H^2 = (CH^3)^3\equiv CH + HI.$$

C'est un gaz liquéfiable à — 17°.

IV. — *Hydrures d'amylène ou pentanes.*

C^5H^{12}.

1. On connaît trois carbures de formule C^5H^{12} : un primaire ou normal, un secondaire et un tertiaire.

2. Pentane normal, $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$. — Il existe dans les pétroles d'Amérique, les goudrons de boghead et les huiles de résines.

C'est un liquide bouillant à + 36°,5, de densité 0,6337 à 15°.

3. Pentane secondaire, $(CH^3)^2=CH-CH^2-CH^3$. — Ce carbure, appelé aussi [*méthyl 2-butane*], existe dans les pétroles américains. Il se produit dans l'hydrogénation, par le zinc et l'eau, de l'éther iodhydrique de l'*alcool isoamylique* (voy. ce mot):

$$(CH^3)^2=CH-CH^2-CH^2I + H^2 = HI + (CH^3)^2=CH-CH^2-CH^3.$$

Il est liquide et bout à + 31° ; sa densité est 0,6285 à 13°,7.

4. Pentane tertiaire, $C\equiv(CH^3)^4$. — Appelé aussi *tétraméthylméthane* ou [*diméthyl 2-propane*], ce carbure se produit dans l'action du *zinc-méthyle*, $(CH^3)^2=Zn$, sur l'*éther butyliodhydrique tertiaire*, $(CH^3)^3\equiv C-I$ (Butlerow) :

$$2\,(CH^3)^3\equiv C-I + (CH^3)^2=Zn = 2\,(CH^3)^4\equiv C + ZnI^2.$$

C'est un liquide bouillant à + 9°,5, solidifiable à — 20°.

5. Ces hydrocarbures présentent les caractères généraux des carbures saturés ; ils sont inattaquables par l'acide nitrique monohydraté et par l'acide sulfurique fumant. Ils se forment régulièrement par l'action de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique à 280°, sur la plupart des composés à 5 atomes de carbone et aussi sur les carbures de la série camphénique qui en renferment 10; dans ces conditions on obtient l'un ou l'autre des pentanes isomères, d'après la nature du composé que l'on a hydrogéné.

La chaleur rouge détruit les trois isomères en donnant naissance aux homologues inférieurs (M. Berthelot), ainsi qu'aux carbures éthyléniques correspondant à ces derniers, et à l'acétylène. Les produits de la réaction sont donc nombreux, les dérivés pyrogénés de l'acétylène apparaissant bientôt dans le mélange (voy. p. 77).

V. — *Hydrures d'hexylène ou hexanes.*

C^6H^{14}.

1. On connaît cinq carbures saturés à 6 atomes de carbone: un normal, trois secondaires et un tertiaire. On les appelle encore *hydrures d'hexyle* et *hydrures de caproyle*.

2. Hexane normal, $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$. — Ce carbure, nommé aussi *dipropyle*, se rencontre dans les liquides les plus volatils des pétroles de Pensylvanie, dans l'huile de boghead et dans l'huile de résine. Il résulte du traitement par le sodium de l'*éther propyliodhydrique normal* (Schorlemmer) :

$$2\,CH^3-CH^2-CH^2I + 2\,Na = 2\,NaI + CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3.$$

Il se produit encore dans l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique sur le *diallyle*, C^6H^{10} ou $CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH=CH^2$ (M. Berthelot) :

$$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH=CH^2 + 2\,H^2 = CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3.$$

C'est un liquide mobile, bouillant à 68°, de densité 0,663 à 17°.

3. Di-isopropyle, $(CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}(CH^3)^2$.— On l'appelle encore *tétraméthyléthane* et [*diméthyl* 2,3-*butane*]. C'est un carbure secondaire. Il résulte de l'action du sodium sur l'*éther propyliodhydrique secondaire* (Schorlemmer) :

$$2\,(CH^3)^2{=}CHI + 2\,Na = 2\,NaI + (CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}(CH^3)^2.$$

Il est liquide, bout à 58°, a pour densité 0,668 à 17°,5.

4. Éthylisobutyle, $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2$. — Ce [*méthyl* 4-*pentane*] est secondaire. Il existe dans les pétroles américains. Il se forme dans l'action du sodium sur un mélange d'*éther éthyliodhydrique*, C^2H^5I, et d'*éther isobutyliodhydrique*, $(CH^3)^2{=}CH{-}CH^2I$:

$$CH^3{-}CH^2{-}I + I{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2 + 2\,Na = 2\,NaI + CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2.$$

Il constitue un liquide bouillant à 62°, de densité 0,7011 à 0°.

5. Méthyldiéthylméthane, $(CH^3{-}CH^2)^2{=}CH{-}CH^3$. — L'[*éthyl* 3-*butane*] est secondaire. On l'a obtenu par une réaction analogue à la précédente, en faisant agir le sodium sur un mélange d'*éther méthyliodhydrique*, CH^3I, et d'*éther amyliodhydrique actif*, $C^5H^{11}I$ (M. Le Bel). Il bout vers 60°.

6. Hexane tertiaire, $(CH^3)^3{\equiv}C{-}CH^2{-}CH^3$. — Nommé également *triméthyléthylméthane* ou [*diméthyl*-2-2-*butane*], il s'obtient dans la réaction du *zinc-éthyle*, $(C^2H^5)^2{=}Zn$, sur l'éther butyliodhydrique tertiaire, $(CH^3)^3{\equiv}C{-}I$ (M. Goriainow) :

$$2\,(CH^3)^3{\equiv}C{-}I + (CH^3{-}CH^2)^2{=}Zn = ZnI^2 + 2\,(CH^3)^3{\equiv}C{-}CH^2{-}CH^3.$$

Il est liquide et bout vers 45°.

7. Ces divers carbures prennent naissance dans une réaction que nous avons déjà indiquée plusieurs fois d'une manière générale comme productrice des carbures saturés : ils résultent, en effet, de l'hydrogénation par l'acide iodhydrique de la plupart des composés organiques en C^6, tels que le *nitrile caproïque*, $C^6H^{11}Az$, et même la *benzine*, C^6H^6 (M. Berthelot) ; la nature de l'isomère obtenu ainsi dépend de celle du composé que l'on a hydrogéné.

Tous les isomères présentent d'ailleurs les réactions caractéristiques des carbures saturés.

VI. — *Carbures saturés divers.*

Les exemples précédents suffisent pour montrer que des analogies rapprochent tous les termes de la série de carbures homologues dont il s'agit. Le nombre des termes de cette série est considérable. Le dernier terme que l'on ait étudié comme espèce chimique est le carbure $C^{60}H^{122}$; on l'a obtenu par transformation et condensation de l'alcool mélissique, $C^{30}H^{62}O$, tiré des cires. En continuer la revue ne présenterait pas d'intérêt au point de vue auquel nous nous plaçons ici.

Les hydrocarbures saturés, à poids moléculaires élevés, sont d'ailleurs assez mal connus individuellement. Ils présentent cependant un intérêt pratique véritable par leur présence, souvent en proportion considérable, dans des matières naturelles que l'industrie utilise sous les noms d'*huile de pétrole*, de *paraffine*, d'*ozokérite*, de *vaseline*. Nous donnerons quelques indications sur ces divers mélanges commerciaux.

VII. — *Pétroles américains.*

1. Les nombreuses sources de pétrole que l'on exploite activement dans les États-Unis d'Amérique et spécialement en Pensylvanie, ainsi que celles que l'on

utilise en Birmanie, sont des mélanges de carbures saturés (Pelouze et Cahours), contenant une faible proportion seulement de carbures non saturés et de matières oxygénées ou sulfurées.

2. Les sources de pétrole américaines fournissent, en même temps que le *pétrole brut* liquide, des *gaz combustibles*, qui ne sont autre chose qu'un mélange de formène et de ses homologues immédiatement supérieurs (éthane, propane, butane, etc.). Ces carbures gazeux sont utilisés sur place pour le chauffage et l'éclairage.

Quant au pétrole brut liquide, on le partage par distillation en plusieurs portions de volatilités différentes, savoir :

1° Des gaz et des vapeurs difficilement condensables (propane, butane, pentane), que le liquide froid tient en dissolution.

2° Des huiles légères, bouillant entre 45° et 70°, mélange désigné souvent sous le nom d'*éther de pétrole* (pentane, hexane, heptane). Ce produit très inflammable, possédant à la température ordinaire une tension de vapeur considérable, est d'un maniement dangereux.

3° Des huiles légères, bouillant entre 70° et 120°, constituant l'*essence de pétrole* ou *ligroïne* du commerce (hexane, heptane, octane). Ce liquide, fort utilisé pour l'éclairage, émet à la température ordinaire des vapeurs qui forment avec l'air un mélange combustible en produisant une flamme fort éclairante (*gaz Mill*) ; il ne peut dès lors être employé qu'avec des précautions spéciales, par exemple en l'emprisonnant dans des matières spongieuses, pour l'empêcher de se répandre (lampes à éponges). L'essence et l'éther de pétrole sont des dissolvants dont l'usage est assez répandu dans les laboratoires.

4° L'*huile lampante*, plus généralement connue sous le nom d'*huile de pétrole rectifiée*, est formée de carbures saturés, bouillant entre 150° et 280° (depuis le nonane jusqu'à l'hexadécane). Elle n'émet pas à 35° de vapeur inflammable : on peut y éteindre une allumette enflammée. Elle n'est propre à l'éclairage qu'après avoir été *raffinée*, c'est-à-dire agitée avec l'acide sulfurique concentré, qui la débarrasse des carbures éthyléniques et de quelques autres substances susceptibles de charbonner les mèches des lampes en se décomposant ; on la lave ensuite avec une dissolution étendue de soude caustique, qui enlève l'acide sulfureux, les acides sulfoconjugués et divers corps oxygénés.

5° L'*huile lourde* de pétrole, mélange de carbures liquides, plus condensés que les précédents, bouillant jusque vers 400°. On l'emploie pour le chauffage et pour lubrifier les machines.

6° La *paraffine*, belle substance cireuse, cristallisable, fusible entre 55° et 65°. Ce n'est pas d'ailleurs un principe défini ; c'est un mélange d'hydrocarbures très condensés, qui se séparent de l'huile lourde de pétrole, sous forme de lamelles brillantes, quand on laisse refroidir le mélange des carbures du pétrole brut distillant entre 280° et 400°. Le point de fusion de quelques-uns de ces carbures peut atteindre 30° et au delà ; ils répondent à des formules très élevées, car ils ne peuvent être distillés seuls sans se décomposer en partie. Ils résistent à un grand nombre de réactifs et notamment à l'acide sulfurique fumant. On décolore la paraffine par le noir animal ou par l'argile sèche et pulvérulente, après l'avoir purifiée par expression ;

7° Des *goudrons*, constituant le résidu de la distillation du pétrole brut. Soumis à l'action de la chaleur rouge, ils se détruisent en produisant des hydrocarbures volatils, applicables aux mêmes usages que les précédents, et un résidu solide, charbonneux. Parmi les corps engendrés dans cette décomposition pyrogénée, figurent des hydrocarbures extrêmement pauvres en hydrogène, contenant jusqu'à 96 et même 98 pour 100 de carbone (M. Prunier).

8° Lorsque, au lieu de distiller le pétrole d'Amérique tant qu'il fournit des produits volatils, on arrête l'opération quand il reste dans la masse une certaine proportion d'huile lourde, qu'on évapore lentement à l'air libre le résidu jusqu'à ce qu'il ne donne plus de vapeurs âcres, et enfin qu'on le décolore par des traitements à l'acide sulfurique et par des filtrations sur du noir animal ou sur de l'argile pulvérulente et sèche, on obtient, suivant la nature du pétrole dont on est parti, soit le mélange hydrocarburé, semi-solide, onctueux et inodore, employé en pharmacie et en parfumerie sous le nom de *vaseline*, soit l'*huile de vaseline* qui sert à des usages analogues, mais demeure fluide à froid.

3. Le tableau suivant fait connaître les principaux carbures qui composent les pétroles américains, ainsi que leurs propriétés physiques et leur répartition dans les divers mélanges commerciaux.

Carbures saturés des pétroles d'Amérique.

Méthane.....	CH^4		Gazeux		
Ethane.....	C^2H^6		—		Gaz ou cymogène.
Propane.....	C^3H^8		—		
Butane.....	C^4H^{10}	bout à	0°	D = 0,60	
Pentane.....	C^5H^{12}	—	31°	0,63	Rigolène, 10°-15°, D = 0,60.
Hexane.....	C^6H^{14}	—	68°	0,67	
Heptane.....	C^7H^{16}	—	92°-94°	0,69	Éther de pétrole, 45°-70°, D = 0,65. Gazoline, 50°-90°, D = 0,63-0,69.
Octane.....	C^8H^{18}	—	116°-118°	0,73	Ligroïne, 80°-120°, D = 0,71-0,73.
Nonane.....	C^9H^{20}	—	136°-138°	0,74	Essence minérale, 80°-110°, D = 0,68-0,73.
Décane.....	$C^{10}H^{22}$	—	158°-162°	0,76	Benzine de pétrole, 120°-150°, D = 0,72-0,74.
Undécane.....	$C^{11}H^{24}$	—	180°-182°	0,77	
Duodécane.....	$C^{12}H^{26}$	—	198°-200°	0,78	
Tridécane.....	$C^{13}H^{28}$	—	218°-220°	0,79	Huile lampante, 120°-280°, D = 0,74-0,82.
Tétradécane..	$C^{14}H^{30}$	—	236°-240°	0,81	
Pentadécane...	$C^{15}H^{32}$	—	258°-262°	0,82	
Hexadécane....	$C^{16}H^{34}$	—	280°		
.....		—	280°-400°	0,83-0,92	Huile lourde, paraffine, etc.

4. Les sources de pétrole du Caucase et de la Caspienne fournissent un liquide d'une autre composition, mais applicable cependant aux mêmes usages. Il est composé de toute une série de carbures de formule C^nH^{2n}, dont il sera parlé plus loin sous les noms de *paraffènes* et de *naphtènes*.

Les pétroles de Galicie contiennent à la fois des carbures forméniques, des carbures benzéniques et des paraffènes.

L'*ozokérite*, matière minérale que l'on appelle aussi *paraffine naturelle* ou *cire fossile*, et que l'on rencontre abondamment en différentes contrées, est composée de carbures appartenant aux mêmes séries que ceux des pétroles, mais plus

condensés que ces derniers. Sa composition varie d'ailleurs avec les gisements. On l'utilise de diverses manières. Tantôt on la chauffe jusqu'à 180° avec l'acide sulfurique concentré, ce qui la décolore et en forme une matière analogue à la cire et pouvant être employée à peu près aux mêmes usages (*cérésine*) ; tantôt on la fractionne par distillation, ce qui fournit des huiles et des paraffines. Certains pétroles huileux, peu volatils, inodores, ayant cette origine ou provenant des pétroles, portent le nom de *vaseline liquide ;* amenés à la consistance voulue par une petite proportion d'ozokérite, ils donnent des matières propres aux mêmes usages que la vaseline (*pétréoline*, etc.).

Certaines huiles provenant de la distillation de la tourbe, du boghead, des schistes, bien que présentant une composition plus complexe que celle des pétroles d'Amérique, contiennent cependant une forte proportion de carbures saturés, et principalement de carbures cristallisables ; on sépare ces derniers et on les utilise comme paraffines.

5. La fonte de fer, en se dissolvant dans les acides, donne lieu à divers carbures d'hydrogène, formés en petite quantité aux dépens des carbures de fer qu'elle renferme. Ces hydrogènes carbonés contiennent des corps de la série forménique et de la série éthylénique (S. Cloez).

§ 3. — Carbures éthyléniques.

1. Les plus riches en hydrogène des *carbures non saturés* sont les carbures éthyléniques. Ils sont représentés par la formule générale C^nH^{2n}, et portent aussi les noms d'*oléfines*, d'*alkylènes*. Ils sont susceptibles de donner des réactions d'addition ; en fixant H^2 directement, ils sont changés en carbures saturés ; au lieu de 2 volumes d'hydrogène, ils s'ajoutent de même 2 volumes de vapeur d'eau, de chlore, de brome, d'iode, d'hydracide, etc. Ils se saturent par addition d'éléments ou de groupements qui interviennent par 2 valences. Leur caractère de corps non saturés leur donne la propriété de se combiner ainsi à eux-mêmes en produisant des polymères nombreux (voy. p. 37).

2. Formations. — D'une manière générale, ils s'obtiennent :

1° Par hydrogénation limitée des carbures moins riches en hydrogène et contenant le même nombre d'atomes de carbone, par exemple lorsque ces carbures sont soumis à l'action modérée de l'acide iodhydrique concentré (M. Berthelot) :

$$C^nH^{2n-2} + H^2 = C^nH^{2n} ;$$

la même transformation s'opère encore par l'action directe de l'hydrogène à la température rouge (p. 65), mais le phénomène se complique alors de nombreuses réactions pyrogénées (M. Berthelot) ;

2° Par la déshydratation des alcools monoatomiques de la forme $C^nH^{2n+2}O$:

$$C^nH^{2n+2}O - H^2O = C^nH^{2n} ;$$

3° Par enlèvement des éléments halogènes à certains dérivés disubstitués des carbures saturés, quand on les chauffe avec un métal :

$$C^nH^{2n}Br^2 + 2Na = 2NaBr + C^nH^{2n} ;$$

4° Par séparation des éléments d'un hydracide dans les dérivés monosubstitués des carbures saturés que l'on traite à température assez élevée par des oxydes métalliques, tels que la chaux vive ou l'oxyde de plomb :

$$2C^nH^{2n+1}I + PbO = PbI^2 + H^2O + 2C^nH^{2n} ;$$

5° Par l'union de deux groupements hydrocarbonés à nombres impairs d'atomes d'hydrogène, union pratiquée sous l'influence de l'état naissant, par des réactions telles que les suivantes :

$$C^mH^{m-1}I + C^nH^{n+1}I + 2\,Na = 2\,NaI + C^{n+m}H^{n+m},$$
$$2\,C^mH^{m-1}I + (C^nH^{n+1})^2{=}Zn = Zn{=}I^2 + 2\,C^{n+m}H^{n+m};$$

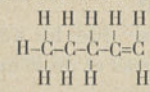
6° Par la destruction pyrogénée d'une foule de matières organiques complexes ; etc.

3. Isomères. — Le plus simple des termes de la série des carbures C^nH^{2n}, le *méthylène*, CH^2, n'existe pas ; dans toutes les réactions qui tendent à le produire, on recueille l'éthylène C^2H^4, engendré par le doublement de la molécule.

On ne connaît qu'un seul éthylène. On connaît deux propylènes, mais leur isomérie est d'un genre spécial et place l'un des isomères en dehors des carbures éthyléniques proprement dits. Les isomères apparaissent plus nettement avec les carbures en C^4, trois butylènes étant connus. Les isoméries vont ensuite en se multipliant.

Les premiers carbures éthyléniques sont gazeux ; les suivants, à partir de l'amylène, sont liquides, les derniers sont solides. Leurs points d'ébullition sont plus élevés que ceux des carbures saturés correspondants.

4. Formules. — Comme pour les carbures saturés, on distingue, parmi les carbures éthyléniques, les *carbures normaux* que l'on représente par des formules à chaîne de carbone, ouverte et rectiligne, contenant une double liaison entre 2 atomes de carbone. Soit l'amylène normal :



ou $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$.

5. Nomenclature. — La nomenclature de Genève désigne tous ces carbures par les noms des carbures saturés correspondants, mais en remplaçant la désinence *ane* par la désinence *ène* (voy. p. 101). Elle numérote les carbures saturés comme les carbures non saturés, et elle désigne les dérivés de substitution par les mêmes moyens adoptés pour les carbures saturés. En outre, lorsque cela est nécessaire, elle indique la place de la double liaison par le numéro du premier atome de carbone sur lequel elle s'appuie ; par exemple,

$CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^3$ est le butène 1 ;
$CH^3{-}CH{=}CH{-}CH^3$ est le butène 2.

Pour les carbures non normaux, à chaînes arborescentes, leurs formules et leurs désignations restent en outre soumises aux règles formulées pour les carbures saturés (voy. p. 102).

6. Ce qui précède s'applique aux homologues véritables de l'éthylène, aux carbures de la forme C^nH^{2n}, qui se conduisent comme des carbures non saturés. Or il existe une autre série de carbures de même composition, répondant par conséquent à la même formule générale C^nH^{2n}, mais qui se distinguent des carbures éthyléniques parce qu'ils se conduisent d'ordinaire dans les réactions comme des carbures saturés. Avant de passer en revue les principaux carbures éthyléniques, nous signalons ici leur existence ; ils seront étudiés plus loin (p. 120).

I. — *Propylènes.*

C^3H^6.

A. — Propylène proprement dit.

$CH^3-CH=CH^2$.

1. Historique. — Le propylène, ou [*propène*], a été entrevu par Reynolds dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique ; mais il n'a été isolé à l'état de pureté que par MM. Berthelot et de Luca. Ses produits de substitution ont été étudiés par Cahours. M. Berthelot a établi sa transformation en alcool isopropylique, en acétone, en acide propionique et en acide malonique, ainsi que ses relations avec la glycérine.

2. Formation. — Le propylène peut être formé régulièrement, en décomposant par la chaleur le *propane*, qui existe dissous dans les pétroles d'Amérique ; ou le *bromure de propylène* par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium ; ou bien encore l'*alcool propylique* par l'acide sulfurique :

Propane $CH^3-CH^2-CH^3 = CH^3-CH=CH^2 + H^2$;

Bromure de propylène $CH^3-CHBr-CH^2Br = CH^3-CH=CH^2 + Br^2$;

Alcool propylique $CH^3-CH^2-CH^2-OH = CH^3-CH=CH^2 + H^2O$.

Il se produit synthétiquement par la condensation du formène libre au rouge, et surtout par la condensation du formène naissant, pendant la distillation des formiates ou des acétates :

$$3CH^4 = CH^3-CH=CH^2 + 3H^2.$$

Le propylène prend naissance par analyse, ainsi que les autres carbures $C^{2n}H^{2n}$, dans la distillation sèche des sels des acides gras et de beaucoup d'autres corps riches en hydrogène.

3. Préparation. — 1° On chauffe doucement dans une fiole un mélange de 3 parties d'*éther allyliodhydrique*, C^3H^5I, 5 parties d'acide chlorhydrique fumant et 15 parties de mercure :

$$I-CH^2-CH=CH^2 + HCl + 2Hg = CH^3-CH=CH^2 + HgCl + HgI.$$

On lave le gaz à la potasse.

2° On prépare encore le propylène en projetant des lamelles de zinc dans de l'éther allyliodhydrique mélangé de plusieurs fois son volume d'alcool. On modère la réaction en plongeant le vase dans l'eau froide (MM. Gladstone et Tribe).

3° On peut aussi chauffer au bain-marie un mélange d'*éther isopropyliodhydrique*, $CH^3-CHI-CH^3$, et de potasse alcoolique, celle-ci enlevant HI au composé iodé.

4. Propriétés. — C'est un gaz incolore, doué d'une odeur alliacée ; sa densité est 1,498 ; il peut être liquéfié par une pression de 7 à 8 atmosphères et bout ensuite à — 40° ; il est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool absolu. Il brûle avec une flamme éclairante et un peu fuligineuse. Sa chaleur de formation, à partir du carbone (diamant) et de l'hydrogène, est — 9,4 Calories. Sa combustion dégage 499,3 Calories.

Le propylène, mêlé avec 4 volumes 1/2 d'oxygène et enflammé, détone violemment, en produisant 3 volumes de gaz carbonique et 3 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{2v.}{C^3H^6} + \underset{9v.}{9O} = \underset{6v.}{3CO^2} + \underset{6v.}{3H^2O}.$$

5. Hydrogène. — L'hydrogène naissant le change en propane, ce qui dégage 39,5 Calories. A cet effet, il suffit de faire agir l'acide iodhydrique à 280° sur le propylène, sur son iodhydrate ou sur son bromure.

6. Oxygène. — L'oxygène naissant, tiré, par exemple, de l'acide chromique ou du permanganate de potasse, oxyde à froid le propylène.

Avec l'acide chromique, on obtient d'abord et simultanément, par une action brusque, qui fixe O, deux isomères, l'*aldéhyde propionique* et l'*acétone*, C^3H^6O, ainsi que les produits ultérieurs de l'oxydation de l'acétone (acide acétique, acide formique, gaz carbonique, eau). En ralentissant l'action, on forme l'*acide propionique*, $C^3H^6O^2$, dérivé de l'aldéhyde propionique par fixation de O.

Le permanganate de potasse va plus loin; il engendre, en premier lieu, un acide bibasique, l'*acide malonique*, $C^3H^4O^4$, puis les produits qui en dérivent par oxydation plus avancée (acide acétique, acide oxalique, etc.) :

$$C^3H^6 + 5O = C^3H^4O^4 + H^2O.$$

Toutes ces réactions sont semblables aux métamorphoses de l'éthylène en aldéhyde, acide acétique et acide oxalique (p. 79).

7. Corps halogènes. — Le chlore, le brome, l'iode, s'unissent aisément au propylène, en formant un chlorure, $C^3H^6Cl^2$ ou CH^3-$CHCl$-CH^2Cl, un *bromure*, $C^3H^6Br^2$, un *iodure*, $C^3H^6I^2$. Ces réactions sont analogues à celles exercées sur l'éthylène et même plus faciles à réaliser.

Par substitution, les éléments halogènes produisent en outre un grand nombre de dérivés.

8. Hydracides. — Les hydracides s'unissent directement au propylène. Ils forment ainsi des propanes monosubstitués, lesquels sont identiques aux éthers à hydracides de l'alcool isopropylique; tels sont :

Le chloro 2-propane ou éther isopropylchlorhydrique, CH^3-$CHCl$-CH^3,
Le bromo 2-propane ou éther isopropylbromhydrique, CH^3-$CHBr$-CH^3,
L'iodo 2-propane ou éther isopropyliodhydrique, CH^3-CHI-CH^3.

9. Acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré absorbe très rapidement le propylène, en formant l'*acide isopropylsulfurique*, CH^3-$CH(SO^4H)$-CH^3, lequel acide, décomposé par l'eau, donne l'alcool isopropylique, CH^3-$CH(OH)$-CH^3, ou alcool propylique secondaire. Lorsque le carbure est en excès, il se forme à froid un *éther sulfurique neutre*, $(C^3H^7)^2{=}SO^4$ ou $[(CH^3)^2{=}CH]^2{=}SO^4$, destructible par la chaleur en donnant des polymères du propylène (M. Berthelot).

B. — Triméthylène.

$(CH^2)^3$.

1. Cet isomère du propylène a été découvert par M. Freund, en partant d'un isomère du bromure de propylène, le *bromure de triméthylène*, qui résulte de l'addition de HBr à l'*éther allylbromhydrique*, $CH^2{=}CH$-CH^2Br :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2Br + HBr = CH^2Br{-}CH^2{-}CH^2Br$$ (Bromure de triméthylène).

Le bromure de triméthylène fournit le triméthylène quand on le traite par le sodium ou mieux par le zinc en poussière en présence de l'alcool :

$$CH^2Br{-}CH^2{-}CH^2Br + Zn = ZnBr^2 + CH^2\begin{cases}CH^2\\ \\ CH^2\end{cases}$$

2. Cette dernière formule désigne le triméthylène comme un carbure cyclique.

Or M. Berthelot a montré que cette interprétation est en désaccord avec les données thermiques comparatives du propylène et du triméthylène; il a désigné sous le nom d'*isomérie dynamique* l'isomérie propre à ces deux composés (p. 37). La chaleur de formation du propylène est — 9,4 Calories ; celle du triméthylène, — 17,1 Calories ; le triméthylène emmagasine donc, lors de sa formation, un excès d'énergie de — 7,7 Calories. Un carbure cyclique présentant une combinaison, une liaison de plus que le carbure non cyclique isomère, doit avoir une chaleur de formation plus considérable que celui-ci, toute combinaison correspondant à une perte d'énergie ; or l'inverse s'observe pour le triméthylène comparé au propylène. D'ailleurs cet excès d'énergie du triméthylène ne subsiste pas dans les combinaisons. D'autre part, l'alcool et les éthers formés par le triméthylène sont des dérivés propyliques normaux; à ce point de vue encore le triméthylène s'éloigne donc des composés cycliques.

3. Le triméthylène est gazeux et ressemble beaucoup au propylène ; une pression de 5 à 6 atmosphères le liquéfie.

4. Il s'unit au brome comme le propylène, mais en formant le *bromure de triméthylène*, $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$, isomère du bromure de propylène, $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$.

Avec l'acide iodhydrique, il se combine en donnant l'*éther propyliodhydrique normal*, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2I$.

Avec l'acide sulfurique concentré et froid, le triméthylène en excès donne un éther neutre, le *sulfate neutre de triméthylène*, $(C^3H^7)^2{=}SO^4$, que les alcalis aqueux décomposent à chaud, en produisant l'alcool propylique normal, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$ (M. Berthelot).

Le permanganate de potasse ne l'oxyde pas immédiatement à froid.

II. — Butylènes.

C^4H^8.

1. On connaît trois butylènes ou [*butènes*]. On les rencontre simultanément dans le goudron de houille.

2. Butylène normal, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$. — Il est appelé aussi *butylène* α, *éthyléthylène*, *éthylvinyle*, [*butène* 3]. Il s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'*éther butyliodhydrique normal*, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}I$:

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2I + KOH = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 + KI + H^2O.$$

C'est un gaz, condensable par le froid en un liquide bouillant à — 5°.

3. Pseudobutylène, $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$. — Ce carbure est appelé aussi *butylène* β, *diméthyléthylène symétrique* et [*butène* 2]. Il s'obtient de la même manière que le précédent, mais avec l'*éther butyliodhydrique secondaire*, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHI\text{-}CH^3$ (M. de Luynes). Il constitue un liquide incolore, mobile, bouillant à + 1°.

4. Isobutylène, $(CH^3)^2{=}C{=}CH^2$. — Il est nommé aussi *butylène* γ, *diméthyléthylène asymétrique*, *ditétryle*, ou [*méthyl* 2-*propène*]. Il se produit dans la même réaction que les précédents, mais lorsqu'on la pratique sur l'*éther butyliodhydrique tertiaire* $(CH^3)^3{=}CI$. Il se produit aussi en chauffant 5 parties d'alcool isobutylique avec 5 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau.

C'est un gaz à odeur désagréable, assez facilement liquéfiable en un liquide bouillant à — 6°.

5. Les carbures précédents se forment simultanément dans un certain nombre

de réactions. Dans d'autres réactions, l'un d'eux se change en un isomère. Enfin, telle réaction qui, d'après la théorie fondée sur la considération des formules de structure, devrait donner celui-ci, donne en réalité celui-là ; c'est ainsi, par exemple, qu'en traitant par le sodium un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'allyle, ce qui devrait donner le butylène normal,

$$\underset{\text{Iodure d'allyle.}}{CH^2{=}CH{-}CH^2I} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + 2Na = \underset{\text{Butylène normal.}}{CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^3} + 2NaI,$$

on obtient le pseudobutylène, $CH^3{-}CH{=}CH{-}CH^3$, dont la formule ne s'accorde guère avec cette génération.

On attribue ce changement dans la nature du produit à un mouvement d'atomes accompli dans la molécule ou, comme on dit fréquemment, à une *transformation moléculaire*, à une *migration d'atomes*. Ce qui semble le plus vraisemblable, c'est que les hypothèses sur lesquelles reposent les interprétations et les formules précédentes se trouvent ici en défaut.

III. — Amylènes.

C^5H^{10}.

L'amylène, *valérène* ou [*pentène*], existe sous cinq formes isomériques. Toutefois, l'étude de l'isomérie dans ces carbures est fort incomplète. Cela résulte surtout de ce que les irrégularités apparentes, dont il vient d'être parlé pour les butylènes, se manifestent avec plus de fréquence encore pour les amylènes, la production simultanée des divers isomères étant souvent observée dans une même réaction, ainsi que la transformation des isomères les uns dans les autres.

A. — Amylènes divers.

1. Amylène normal, $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$. — Ce carbure est dit aussi *propyléthylène*, *amylène* α ou [*pentène* 4]. Il se produit quand on chauffe l'*éther amylchlorhydrique normal*, $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2Cl$, à 190°-200° avec l'acétate de soude et l'acide acétique cristallisable. C'est un liquide bouillant à 40°. L'acide sulfurique, mélangé de la moitié de son volume d'eau, ne le dissout pas. Il se combine à l'acide iodhydrique pour donner l'*éther iodhydrique du méthylisopropylcarbinol*, $(CH^3){=}CH{-}CHI{-}CH^3$.

2. Amylène β, $CH^3{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}CH^3$. — C'est le *méthyléthyléthylène symétrique* ou [*pentène* 3]. Il résulte du traitement de l'*éther iodhydrique du méthylpropylcarbinol*, $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CHI{-}CH^3$, par la potasse alcoolique qui enlève HI. Il bout vers 36°. Avec l'acide iodhydrique, il régénère l'éther iodhydrique qui l'a produit.

3. Amylène γ, $CH^3{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH^2$. — Appelé encore *méthyléthyléthylène asymétrique* ou [*méthyl* 3-*butène* 3], ce carbure se forme, en même temps que le suivant, dans l'action de la potasse alcoolique sur l'*éther iodhydrique de l'alcool isoamylique actif*, $CH^3{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^2I}{\underset{|}{CH}}{-}CH^3$, ou dans la déshydratation de l'*alcool isoamylique actif*, $CH^3{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^2(OH)}{\underset{|}{CH}}{-}CH^3$, par le chlorure de zinc. Il bout à 31°-32°, a pour densité 0,670 à 0°. Il se combine facilement aux hydracides; sa combi-

naison iodhydrique, chauffée avec la potasse alcoolique, donne l'isomère désigné plus loin sous le nom d'amylène ordinaire.

4. Isoamylène α, $(CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}CH^2$. — C'est l'*isopropyléthylène*, ou [*méthyl 2-butène* 3]. Il se forme, en même temps que l'amylène γ, dans l'action de la potasse alcoolique sur l'*éther iodhydrique de l'alcool isoamylique actif*. On le sépare de l'amylène γ par agitation avec l'acide sulfurique mélangé de son volume d'eau et refroidi à 0°; il reste inattaqué à cette température. Il constitue un liquide bouillant à 21°,3. Au-dessous de 0°, il ne se combine que lentement à HI; il donne ainsi l'*éther iodhydrique du méthylisopropylcarbinol*, $(CH^3)^2{=}CH{-}CHI{-}CH^3$.

5. La formation d'un carbure C^5H^{10} a, en outre, été observée dans de nombreuses réactions, sans qu'on ait pu préciser la nature de l'isomère obtenu. On en a signalé dans les pétroles d'Alsace, dans les produits de l'action de la chaleur sur les paraffines, dans les huiles de résines, etc.

B. — Amylène ordinaire.

$(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^3$.

1. Cet amylène, appelé aussi *triméthyléthylène*, *isoamylène* β et [*méthyl 2-butène* 2], est le plus important de tous. Il a été longtemps le seul connu. Il dérive de l'alcool amylique inactif de fermentation. Il a été découvert par Balard, qui a observé aussi la formation simultanée des polymères aux dépens de l'alcool amylique. M. Berthelot l'a combiné directement aux hydracides, et Wurtz a reconnu que les éthers ainsi formés étaient isomères des véritables éthers de l'alcool amylique pris comme point de départ.

2. Préparation. — Pour le préparer, on met en contact pendant deux jours, en agitant fréquemment, 2 parties d'alcool amylique inactif, de fermentation, avec 3 parties de chlorure de zinc fondu et pulvérisé à l'abri de l'humidité ; on distille le mélange, on rectifie au bain-marie les hydrocarbures obtenus, enfin on fractionne par distillation le produit desséché, en recueillant ce qui passe entre 36° et 38°.

Le triméthyléthylène se forme ainsi mélangé d'un peu d'amylène γ et d'amylène normal. Pour séparer les trois isomères, on agite le produit avec de l'acide sulfurique additionné de la moitié de son volume d'eau et bien refroidi à 0°; à cette température, l'acide ainsi dilué ne dissout pas l'amylène γ ni l'amylène α; il dissout l'amylène ordinaire en formant un éther amylsulfurique, $C^5H^{11}{-}SO^4H$, soluble dans l'eau. La liqueur acide étant décantée, diluée de plusieurs volumes d'eau et distillée, la combinaison sulfurique se détruit dans une réaction complexe; on recueille le triméthyléthylène pur, surnageant une dissolution d'alcool amylique tertiaire.

La production du triméthyléthylène par l'alcool amylique de fermentation exige des transformations moléculaires profondes. Cela résulterait du moins du rapprochement de la formule de ce carbure avec les formules des alcools amyliques isomères qui composent l'huile de pommes de terre (voy. *Alcool amylique*).

3. Propriétés. — L'amylène ordinaire est liquide, mobile, incolore, doué d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa densité est 0,6783 à 0°. Il bout à 36°,8. Il a été employé comme anesthésique.

4. L'acide sulfurique concentré dissout d'abord l'amylène ordinaire avec dégagement de chaleur et formation d'éther amylsulfurique ; presque aussitôt, les composés ainsi formés se détruisent et le carbure se sépare. Mais il ne reparaît plus dans son état primitif ; il s'est transformé directement en divers carbures condensés (M. Berthelot), tels que le *diamylène* $(C^5H^{10})^2$, liquide qui bout à 160°, le *triamylène* $(C^5H^{10})^3$, qui bout vers 270°, le *tétramylène* $(C^5H^{10})^4$, etc. Ce sont les polymères de l'amylène. La transformation de 2 molécules d'amylène en diamylène dégage 11,8 Calories.

Les réactions que l'amylène ordinaire éprouve de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, du brome, etc., sont semblables à celles de l'éthylène et du propylène,

Une oxydation extrêmement ménagée, effectuée à froid en agitant l'amylène avec l'acide chromique en dissolution aqueuse très étendue, donne l'acide valérianique correspondant, $(CH^3)^2=C=CH-CO^2H$. Mais dans les conditions ordinaires on obtient les acides homologues moins élevés, tels que l'acide butyrique, l'acide acétique, etc., c'est-à-dire des produits de destruction de la molécule.

5. Avec les hydracides, il forme directement les éthers d'un alcool amylique tertiaire, l'*hydrate d'amylène* ou *diméthyléthylcarbinol*, $(CH^3)^2=C(OH)-CH^2-CH^3$, soit l'éther $(CH^3)^2=CCl-CH^2-CH^3$, dans le cas de l'acide chlorhydrique. On a vu plus haut qu'avec l'acide sulfurique mélangé de 1/2 volume d'eau, il forme de même un éther acide du même alcool tertiaire, $(CH^3)^2=C(SO^4H)-CH^2-CH^3$, lequel, traité par la soude et distillé, donne l'alcool lui-même.

6. Transformations isomériques. — Insistons, en terminant, sur la facilité avec laquelle s'accomplissent, dans les amylènes isomères, les transformations moléculaires qui les changent les uns dans les autres. Les phénomènes de ce genre sont plus marqués encore que pour les butylènes, et il en est ainsi de plus en plus à mesure que les molécules hydrocarbonées se compliquent.

7. C'est ainsi que l'isoamylène α et l'amylène normal donnent tous deux, avec l'acide iodhydrique, l'éther iodhydrique du méthylisopropylcarbinol,

$$(CH^3)^2=CH-CH=CH^2 + HI = (CH^3)^2=CH-CHI-CH^3,$$
$$CH^3-CH^2-CH^2-CH=CH^2 + HI = (CH^3)^2=CH-CHI-CH^3,$$

lequel, traité par la potasse alcoolique, perd les éléments de l'acide iodhydrique et donne l'amylène ordinaire ou triméthyléthylène :

$$(CH^3)^2=CH-CHI-CH^3 = HI + (CH^3)^2=C=CH-CH^3.$$

8. C'est ainsi encore qu'en traitant par la potasse alcoolique l'éther iodhydrique de l'alcool isoamylique ordinaire, on obtient simultanément l'amylène normal, l'isoamylène α et l'amylène γ :

$$(CH^3)^2=CH-CH^2-CH^2I - HI = CH^3-CH^2-CH^2-CH=CH^2,$$
$$= (CH^3)^2=CH-CH=CH^2,$$
$$= CH^3-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH^2. \qquad \text{Etc.}$$

IV. — *Carbures éthyléniques divers.*

Il serait trop long de continuer l'énumération des carbures éthyléniques à poids moléculaires plus élevés que les précédents. Les isoméries vont en se multipliant et d'ailleurs les distinctions entre les isomères ont été moins nettement établies.

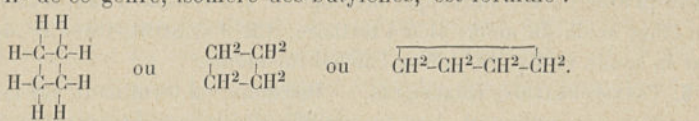
Les plus étudiés sont les *hexylènes*, *caproylènes* ou *hexènes*, de formule C^6H^{12}, dont on a décrit 11 ou 12 isomères.

On connaît 13 ou 14 *heptylènes*, *œnanthylènes* ou *heptènes*, C^7H^{14}, une vingtaine d'*octylènes*, *caprolènes* ou *octènes*, C^8H^{16}, etc. Le terme le plus condensé que l'on ait obtenu dans cette série est le *mélène*, $C^{30}H^{60}$, qui a été produit dans la décomposition pyrogénée de la cire.

V. — *Paraffènes.*

1. Il existe des carbures de formule C^nH^{2n}, de même composition que les carbures éthyléniques, par conséquent, dont on a fait cependant une classe à part, un caractère important les distinguant de leurs isomères : ils ne donnent pas facilement, comme ceux-ci, des réactions d'addition ; ils ne s'unissent aux corps simples ou composés, pour former des produits d'addition, que dans des réactions d'une grande énergie qui détruisent la molécule. Autrement dit, ils offrent, dans de certaines limites, les caractères des carbures saturés.

On représente les carbures de ce groupe par des formules à chaînes fermées, des formules cycliques, dans lesquelles le double lien de la chaîne éthylénique a disparu, 2 atomes de carbone se saturant pour fermer la chaîne. Par exemple, le carbure C^4H^8 de ce genre, isomère des butylènes, est formulé :



On a désigné d'abord ces *composés relativement saturés* sous différents noms : *paraffènes*, *carbures saturés cycliques*, *cycloparaffines*, *cyclanes*. La nomenclature de Genève les nomme du même nom que les carbures saturés correspondants, mais en les faisant précéder du préfixe *cyclo ;* le corps pris plus haut comme exemple est ainsi le [*cyclobutane*].

Nous nous occuperons seulement de quelques-uns de ces carbures.

2. Triméthylène, $\overline{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2}$. — Il a été parlé plus haut (p. 115) de cet isomère du propylène. Nous rappelons seulement ici que quelques chimistes l'ont considéré comme un carbure cyclique répondant à la formule précédente, mais que des considérations thermochimiques et autres le rapprochent des carbures éthyléniques proprement dits.

3. Hexaméthylène, $\overline{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2}$. — Ce carbure, appelé aussi *hexahydrobenzine*, *hexahydrobenzène* ou *hexahydrure de benzine*, a été découvert par M. Wreden. Il résulte de l'hydrogénation de la benzine par l'acide iodhydrique agissant à température élevée, en vase clos. Il se forme en même temps que des produits d'hydrogénation moins avancée ; mais, si on insiste sur l'action de l'acide fumant, à 280°, il se change lui-même en hexane normal (M. Berthelot) :

$$\underset{\text{Benzine.}}{\overline{CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH}} + 3\,H^2 = \underset{\text{Hexahydrobenzine.}}{\overline{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2}};$$

$$\underset{\text{Hexahydrobenzine.}}{\overline{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2}} + H^2 = \underset{\text{Hexane normal.}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3}.$$

L'hexahydrure de benzine est un liquide mobile, bouillant à 70°, de densité 0,754 à 0°.

Il existe dans les pétroles du Caucase.

4. Pétroles du Caucase. — Les *huiles de naphte*, que l'on exploite activement au voisinage de la mer Caspienne et principalement à Bakou, sont composées en grande partie par des paraffènes et surtout par des isomères des paraffènes, dont il sera question plus loin, les *naphtènes* ou *carbures hexahydrobenzéniques* (MM. Schützenberger et Ionine, MM. Beilstein et Kurbatoff).

Ces pétroles du Caucase ont, en général, une densité plus forte que celle des pétroles américains (voy. p. 111), et leur distillation ne commence pas avant 150°. Leur composition est relativement complexe. Ils contiennent des carbures aromatiques: la benzine, C^6H^6, et ses homologues jusqu'au cymène, $C^{10}H^{14}$, ainsi qu'une petite proportion de carbures de formule C^nH^{2n-8}. Ces divers carbures peuvent leur être enlevés par des traitements convenables à l'acide sulfurique ; le résidu insoluble dans l'acide, qui constitue la grande masse du produit, est un mélange de paraffènes et de naphtènes qu'on ne peut séparer qu'assez imparfaitement par distillation ; les carbures relativement saturés, C^8H^{16} et C^9H^{18}, y dominent en quantité. Les portions liquides et peu volatiles sont, à cause de leur viscosité, employées comme huiles de graissage.

Les pétroles de Galicie contiennent à la fois des carbures saturés et des paraffènes.

§ 4. — Carbures acétyléniques.

1. Les carbures acétyléniques répondent à la formule générale C^nH^{2n-2}. On les nomme quelquefois *acétylènes*. Plus facilement encore que les carbures éthyléniques, ils donnent des réactions d'addition : en fixant H^2, ils produisent les carbures éthyléniques, et en fixant $2H^2$ ils engendrent les carbures saturés. Au lieu de 4 volumes d'hydrogène, ils sont susceptibles de s'ajouter 4 volumes de vapeur d'eau, de chlore, de brome, d'iode, d'hydracide, etc. ; autrement dit, ils se saturent par addition d'éléments ou de groupements qui interviennent avec 4 valences. Leur caractère de corps non saturés leur communique notamment la propriété de se combiner à eux-mêmes en donnant naissance à des polymères.

Tous ces carbures se combinent avec les sels mercuriques, l'iodure excepté ; les composés formés, sur la nature desquels on n'est pas encore exactement fixé, varient d'ailleurs avec les circonstances ; tous ces composés mercuriques se détruisent à l'ébullition dans l'eau, en donnant un produit d'hydratation du carbure, c'est-à-dire l'acétone correspondant, $C^nH^{2n}O$, l'acétylène lui-même donnant, dans les mêmes conditions, l'aldéhyde qui lui correspond, C^2H^4O.

On en distingue deux groupes: 1° les *carbures acétyléniques proprement dits;* 2° les *carbures diéthyléniques*.

2. Carbures acétyléniques proprement dits. — Appelés aussi *acétylènes*, ils sont les véritables homologues de l'acétylène.

On les dénomme le plus souvent d'après leur composition rapportée à celle de l'acétylène : par exemple, on dit *éthylacétylène*, *méthylacétylène*, *éthylméthylacétylène*, etc., dénominations sur la signification desquelles il est inutile d'insister.

La nomenclature de Genève les désigne par les mêmes noms que les carbures saturés correspondants, mais en remplaçant la désinence *ane* par *ine* : l'acétylène devient l'*éthine;* de même *propine*, *butine*, *pentine*, *hexine*, etc., désignent les carbures suivants.

On les caractérise dans les formules par une chaîne ouverte présentant une triple liaison :

Propine ..... $CH{\equiv}C{-}CH^3$,
Butine ..... $CH{\equiv}C{-}CH^2{-}CH^3$,
..... $CH^3{-}C{\equiv}C{-}CH^3$; etc.

3. Ils prennent naissance, d'une manière générale :

1° Aux dépens des chlorures, bromures ou iodures des *carbures éthyléniques*, par élimination de 2 molécules d'hydracide, élimination réalisée sous l'influence de la potasse alcoolique au-dessous de 120°. La réaction s'effectue en deux phases, la production d'un carbure éthylénique monosubstitué précédant celle du carbure acétylénique :

$$C^nH^{2n}Br^2 + KOH = C^nH^{2n-1}Br + KBr + H^2O,$$
$$C^nH^{2n-1}Br + KOH = C^nH^{2n-2} + KBr + H^2O.$$

2° Par déshydratation des *acétones* $C^nH^{2n}O$, soit directement par l'action des agents de déshydratation tels que l'anhydride phosphorique, soit par voie indirecte :

$$C^nH^{2n}O = C^nH^{2n-2} + H^2O;$$

3° Par déshydratation des *alcools tertiaires* de la forme $C^nH^{2n}O$;

4° Par l'électrolyse de certains sels à *acides organiques*, homologues des acides maléique et fumarique, qui donnent eux-mêmes l'acétylène dans les mêmes conditions (voy. p. 63) ;

5° Dans l'action de la chaleur sur un très grand nombre de matières organiques.

4. Les plus simples sont gazeux, les suivants liquides, et les plus condensés solides. Leurs points d'ébullition sont plus élevés que ceux des carbures éthyléniques correspondants, plus élevés encore, par conséquent, que ceux des carbures saturés.

5. D'une manière générale, leurs réactions sont celles de l'acétylène.

Hydratés à basse température, ils donnent, par fixation de H^2O, des alcools non saturés $C^nH^{2n}O$, par une réaction inverse de celle indiquée plus haut pour leur production (M. Berthelot). Dans des réactions moins ménagées, ils produisent, en fixant également H^2O, des acétones correspondants, alors que le premier terme de la série, l'acétylène, donne seul l'aldéhyde qui lui correspond ; comme la précédente, cette transformation est inverse de l'une de celles citées plus haut pour la génération des carbures dont il s'agit. Elle se réalise très aisément, ainsi qu'il a été dit, au moyen des composés formés avec les sels mercuriques.

6. Parmi les carbures acétyléniques, les uns réagissent, comme l'acétylène, sur le protochlorure de cuivre ammoniacal et sur l'azotate d'argent ammoniacal, pour former des combinaisons insolubles, semblables aux acétylures ; les autres n'agissent pas sur les mêmes réactifs. On a attribué la propriété de former des acétylures aux carbures que l'on considère comme des acétylènes monoalkylés, c'est-à-dire comme des carbures dérivés de l'acétylène par substitution à H d'un groupement C^nH^{2n+1}, les carbures acétyléniques inactifs sur les sels cuivreux et

argentiques ammoniacaux étant les acétylènes dialkylés ; en représentant par R ou R′ des groupements alkyliques tels que $-CH^3$, $-C^2H^5$, $-C^3H^7$, etc., R-C≡C-H représenterait un carbure donnant des acétylures, alors que R-C≡C-R′ serait un carbure n'en donnant pas. On a même fondé sur ce mode de formuler une classification des carbures acétyléniques, les derniers étant distingués sous le nom de *carbures acétyléniques substitués*.

Un caractère remarquable des carbures acétyléniques est la facilité avec laquelle beaucoup d'entre eux donnent un isomère par transformation moléculaire. Cette modification s'opère surtout au contact de la potasse alcoolique ou du sodium à 150°.

7. Carbures diéthyléniques. — Appelés aussi *dioléfines*, ces carbures sont caractérisés surtout par leur génération, qui les fait dériver de 2 molécules de carbures éthyléniques, combinées avec élimination d'hydrogène ; le propylène monoiodé ou iodure d'allyle, traité par le sodium, donne ainsi le diallyle, par exemple :

$$2\,CH^2{=}CH{-}CH^2I + 2\,Na = 2\,NaI + CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2.$$

Dans les formules atomiques, ces carbures sont distingués par la présence dans la chaîne ouverte de deux doubles liaisons entre atomes de carbone, représentant chacune l'une des molécules éthyléniques génératrices.

La nomenclature de Genève les désigne par le nom du carbure saturé correspondant, en remplaçant la désinence *ane* par *adiène*. Le diallyle, pris plus haut comme exemple, devient ainsi l'*hexadiène*.

8. Les dioléfines ne donnent pas de combinaisons insolubles au contact du protochlorure de cuivre ammoniacal ou du nitrate d'argent ammoniacal. De même que les acétylènes proprement dits, elles donnent des combinaisons avec les sels mercuriques, combinaisons par l'intermédiaire desquelles elles peuvent être hydratées en donnant un acétone.

Dans beaucoup de circonstances, les carbures acétyléniques proprement dits se changent en carbures diéthyléniques, la forme de ces derniers paraissant comporter une stabilité plus grande.

I. — *Propines.*

C^3H^4.

1. Allylène, CH^3-C≡CH. — L'allylène, appelé aussi *méthylacétylène*, *allylène asymétrique*, [*propine*], a été découvert simultanément par Sawitsch et M. Markownikoff. Il a été étudié par M. Berthelot, qui l'a changé en propylène, en oxyde d'allylène et en acides propionique et malonique.

2. Préparation. — L'allylène se prépare en déshydrogénant le propylène, par exemple en formant le *bromure de propylène*, $C^3H^6Br^2$, auquel on enlève ensuite les éléments de 2 molécules d'acide bromhydrique par l'action prolongée d'une solution alcoolique de potasse ; on opère à 100°, en tube scellé (Sawitsch) :

$$CH^3{-}CHBr{-}CH^2Br + 2\,KOH = CH^3{-}C{\equiv}CH + 2\,KBr + 2\,H^2O.$$

Il se forme aussi en enlevant par la potasse alcoolique les éléments d'une seule molécule d'hydracide à certains propylènes monosubstitués, par exemple au *propylène monochloré* $CH^3{-}CCl{=}CH^2$, obtenu au moyen de l'acétone et du perchlorure de phosphore (M. Friedel) :

$$CH^3{-}CCl{=}CH^2 - HCl = CH^3{-}C{\equiv}CH.$$

3. Propriétés. — C'est un gaz incolore, d'une odeur alliacée, assez soluble dans l'eau, liquéfiable sous une pression de 3 à 4 atmosphères. Sa combustion dégage 473,6 Calories ; la formation par les éléments absorbe — 52,6 Calories. La combustion s'effectue à l'air avec une flamme très fuligineuse.

Pour brûler complètement, 1 volume d'allylène exige 4 volumes d'oxygène; il produit 3 volumes de gaz carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$C^3H^4 + 8O = 3CO^2 + 2H^2O.$$
$$2v. \quad 8v. \quad 6v. \quad 4v.$$

L'*hydrogène* naissant change d'abord l'allylène en propylène, C^3H^6, puis en propane, C^3H^8.

L'*oxygène* naissant (dérivé de l'acide chromique pur) change l'allylène en *oxyde d'allylène*, C^3H^4O, puis en *acide propionique*, $C^3H^6O^2$, par fixation d'eau simultanée :

$$C^3H^4 + O = C^3H^4O,$$
$$C^3H^4 + O + H^2O = C^3H^6O^2.$$

Avec le permanganate de potasse, on obtient l'*acide malonique*, $C^3H^4O^4$:

$$C^3H^4 + 4O = C^3H^4O^4.$$

Le *brome* forme deux bromures : $C^3H^4Br^2$ et $C^3H^4Br^4$.

Les hydracides produisent directement et à froid deux combinaisons, l'une avec une molécule d'hydracide, l'autre avec deux.

L'*acide sulfurique* concentré absorbe immédiatement l'allylène, en formant un *acide allylénosulfurique*, que l'eau décompose avec production d'acétone, C^3H^6O. Dans d'autres conditions, l'action de l'acide sulfurique provoque la polymérisation de l'allylène et la formation du *mésitylène* ou *triméthylbenzine symétrique*, C^9H^{12} :

$$3(CH^3\text{-}C{\equiv}CH) = (CH^3)^3_{1.3.5}{\equiv}C^6H^3.$$

L'allylène précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, et en blanc le nitrate d'argent ammoniacal, en formant des composés analogues aux acétylures. Il se combine aux sels mercuriques; les composés formés sont détruits par ébullition avec l'eau pour donner l'acétone ordinaire, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$.

4. Allène, $CH^2{=}C{=}CH^2$. — On désigne sous ce nom, et aussi sous ceux d'*allylène symétrique* et de [*propadiène*], un carbure diéthylénique, isomérique avec l'allylène.

Il se produit au moyen de l'*épidibromhydrine* α, $CHBr{=}CH\text{-}CH^2Br$ (voy. ce mot), que l'on traite par le zinc en poussière en présence de l'alcool :

$$CHBr{=}CH\text{-}CH^2Br + Zn = ZnBr^2 + CH^2{=}C{=}CH^2.$$

C'est un gaz fort analogue à l'allylène, mais qui n'agit pas sur les réactifs cuivreux ou argentiques.

Hydraté par décomposition de sa combinaison mercurique, il donne l'acétone ordinaire, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, comme l'allylène.

Chauffé au-dessus de 100° avec le sodium, il se change en allylène.

II. — *Butines.*

C^4H^6.

1. On connaît deux carbures acétyléniques proprement dits de formule C^4H^6 : l'*éthylacétylène* et le *diméthylacétylène ;* deux autres isomères, l'*érythrène* et le *méthylallène*, $CH^3\text{-}CH{=}C{=}CH^2$, sont des carbures diéthyléniques.

2. Éthylacétylène, CH^3-CH^2-C≡CH. — On le nomme encore *isocrotonylène* ou [*butine* 3]. Il s'obtient en traitant par la potasse le chlorure de butylène dérivé du *méthyléthylacétone*, CH^3-CH^2-CO-CH^3 (M. Bruylants) :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CCl^2\text{-}CH^3 + 2KOH = 2KCl + 2H^2O + CH^3\text{-}CH^2\text{-}C{\equiv}CH.$$

C'est un liquide bouillant à 18°, réagissant sur le chlorure cuivreux ammoniacal. Hydraté par l'intermédiaire du chlorure mercurique, il régénère le méthyléthylacétone.

3. Diméthylacétylène, CH^3-C≡C-CH^3. — Ce carbure, dit aussi [*butine* 2], se prépare en faisant agir l'alcool sodé sur un *butylène bromé* bouillant à 88° :

$$C^4H^7Br + C^2H^5\text{-}ONa = NaBr + C^2H^5\text{-}OH + C^4H^6.$$

Il prend naissance également quand on chauffe à 170° son isomère, l'*éthylacétylène*, avec la potasse alcoolique.

C'est un liquide bouillant à 28°.

Au contact de l'acide sulfurique, il s'hydrate pour produire le même acétone que le carbure précédent, le *méthyléthylacétone ;* toutefois la plus grande partie se polymérise en formant l'*hexaméthylbenzine*, $C^{12}H^{18}$ (M. Almedingen) :

$$3\,CH^3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3 = C^6(CH^3)^6.$$

4. Érythrène, CH^2=CH-CH=CH^2. — Ce carbure diéthylénique a été appelé encore *crotonylène*, *divinyle* (CH^2=CH-, *vinyle*), *pyrollylène* et [*butadiène* 1.3]. Il a été découvert par M. E. Caventou dans les produits de la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique, ainsi que dans les liquides qui se condensent pendant la compression du gaz portatif de boghead.

Il se forme synthétiquement quand on fait réagir au rouge l'acétylène sur l'éthylène (M. Berthelot).

Il prend naissance dans la réduction de l'*érythrite*, $C^4H^6(OH)^4$, par l'acide formique concentré et bouillant, qui fournit de l'hydrogène en se détruisant (Henninger) :

$$C^4H^6(OH)^4 + 2H^2 = C^4H^6 + 4H^2O.$$

L'érythrène est un liquide mobile, bouillant à 18°. Il forme, avec le brome, un *tétrabromure*, $C^4H^6Br^4$, cristallisé en longues aiguilles, fusibles à 116°.

Il ne réagit pas sur le chlorure cuivreux ammoniacal.

III. — *Pentines.*

C^5H^8.

1. Parmi les sept carbures C^5H^8 actuellement connus, nous citerons les trois suivants qui se rattachent à des substances dont nous aurons à parler plus loin.

2. Valérylène, CH^3-C≡C-CH^2-CH^3. — Le valérylène, [*pentine* 2] ou *méthyléthylacétylène*, a été découvert par M. Reboul. Il prend naissance dans l'action de la potasse alcoolique, à 160°, sur le *bromure d'amylène ordinaire* ou *bromure de triméthyléthylène* (voy. p. 118). Il se forme aussi, par transposition moléculaire, quand on chauffe un de ses isomères, le *propylacétylène*, CH≡C-CH^2-CH^2-CH^3, avec la potasse alcoolique, à 170°. Maintenu longtemps au contact du sodium à 100°, c'est-à-dire à une plus basse température, il passe à l'état de propylacétylène, par une transformation inverse.

C'est un liquide mobile, bouillant à 56°, dépourvu d'action sur le chlorure cuivreux ammoniacal.

Chauffé en vase clos, à 260°, il se change en *camphène inactif*, $C^{10}H^{16}$ ou $(C^5H^8)^2$, et même en produits plus condensés (M. G. Bouchardat).

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, et de l'*acide propionique*, $C^3H^6O^2$.

Avec les hydracides il produit deux combinaisons, à 1 et à 2 molécules d'hydracide.

3. Pipérylène, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$. — Ce carbure diéthylénique, [*pentadiène* 1.4], est remarquable par son origine. W. Hofmann l'a obtenu en décomposant par la chaleur l'*hydrate d'oxyde de triméthylpipéridine;* il se forme en même temps de la triméthylamine, $(CH^3)^3Az$, et de l'eau :

Hyd. d'ox. de triméthylpipéridine : $C^5H^9Az(CH^3)^3{-}OH = C^5H^8 + (CH^3)^3Az + H^2O$.

C'est un liquide bouillant à 44°, inactif sur le réactif cuivreux ammoniacal.

4. Isoprène. — Ce carbure se forme dans la distillation sèche du caoutchouc ou de la gutta-percha (G. Williams), ainsi que dans la décomposition pyrogénée du térébenthène.

C'est un liquide mobile, de densité 0,6823, bouillant à 38°.

Chauffé à 280°, en vase clos, il se change en un carbure camphénique, son polymère, le *terpilène*, $(C^5H^8)^2$ ou $C^{10}H^{16}$ (M. G. Bouchardat).

Il forme avec les hydracides deux sortes de composés : les uns à 1 molécule d'hydracide, les autres à 2 molécules (M. G. Bouchardat).

IV. — *Carbures acétyléniques divers.*

1. Parmi les carbures acétyléniques à poids moléculaires plus élevés, nous citerons encore les suivants :

2. Diallyle, C^6H^{10} ou $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$. — Ce composé, appelé aussi [*hexadiène* 1,5], a été découvert par MM. Berthelot et de Luca. Il s'obtient en traitant l'*éther allyliodhydrique*, C^3H^5I, par le sodium :

$$2\,C^3H^5I + 2\,Na = C^6H^{10} + 2\,NaI.$$

C'est un liquide à odeur éthérée, bouillant à 59°, de densité 0,684 à 14°.

Il se combine à 4 atomes de chlore, de brome, ou d'iode ($C^6H^{10}I^4$), ou à des volumes égaux de vapeur d'hydracide ($C^6H^{10} + 2\,HI$) et de vapeur d'eau ($C^6H^{10} + 2\,H^2O$).

3. Conylène, C^8H^{14} ou $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$. — Ce carbure, [*octadiène* 1.4], rappelle, par sa génération, le pipérylène. Il se produit, en effet, avec de la triméthylamine et de l'eau dans la décomposition de l'*hydrate d'oxyde de triméthylconicine* par la chaleur :

Hyd. d'ox. de triméthylconicine : $C^8H^{15}Az(CH^3)^3{-}OH = C^8H^{14} + (CH^3)^3Az + H^2O$.

Il constitue un liquide bouillant à 126°, de densité 0,7607 à 15°.

§ 5. — Carbures triéthyléniques.

$C^{10}H^{16}$.

1. Ces carbures, que leur composition commune et leurs origines ont fait confondre d'abord avec leurs isomères, les *carbures camphéniques* (voy. ce mot) ou *carbures térébenthéniques*, ont été distingués récemment sous les noms de *térébenthènes oléfiniques* ou de *térébenthènes à chaîne ouverte*, leurs isomères étant envisagés comme des composés à chaîne fermée. Ils répondent à la formule générale

C^nH^{2n-4}. Quelques-uns sont intéressants par leurs relations avec des substances assez répandues dans l'organisme végétal. On les a distingués des carbures camphéniques en tenant compte surtout des relations observées entre les propriétés physiques et la constitution, et spécialement des densités, ainsi que des pouvoirs réfringents moléculaires (voy. p. 38); ceux-ci correspondent à la présence de trois groupements =C=C= dans leurs formules.

2. Anhydrogéraniol, $(CH^3)^2=C=CH-CH^2-CH^2-C(CH^3)=C=CH^2$. — Ce carbure, le premier du groupe que l'on ait distingué, a été obtenu par M. Semmler.

Il se produit quand on déshydrate, par le bisulfate de potasse à 170°, le *géraniol*, $C^{10}H^{17}$-OH ou $(CH^3)^2$-C=CH-CH^2-CH^2-C(CH^3)=CH-CH^2-OH, alcool extrait de diverses essences.

Il est liquide et bout à 172°-176°; sa densité est 0,8232 à 20°, c'est-à-dire plus faible que celles des carbures camphéniques vrais. Son pouvoir réfringent moléculaire est $n_D = 1,4835$ à 20°.

Il fixe facilement H^6 pour se changer en *décane*, $C^{10}H^{22}$. Il fixe aussi Br^6.

3. Myrcène. — Un isomère voisin existe en abondance dans l'essence de feuilles de *Myrcia acris* (M. Mittmann, MM. Power et Kleber). C'est un liquide incolore, à odeur caractéristique, bouillant à 68° sous la pression 0m,02; sa densité est 0,8023 à 15°, et son pouvoir réfringent spécifique $n_D = 1,4673$.

Hydraté par combinaison avec l'acide acétique et saponification de l'éther acétique formé, le myrcène donne un alcool, le *linalool*, isomère du géraniol, $C^{10}H^{17}$-OH.

4. L'essence de houblon et celle d'origan de Smyrne contiennent des carbures analogues.

§ 6. — Carbures diacétyléniques.

1. Il existe encore de nombreux carbures de la série grasse, représentés par des formules à chaîne ouverte, moins riches en hydrogène que les carbures précédents. Leur étude est, en général, peu avancée et, pour la plupart d'entre eux, il suffira ici de signaler leur existence.

Parmi ces carbures cependant, nous dirons quelques mots d'un groupe de corps se rattachant très directement aux carbures acétyléniques : les *carbures diacétyléniques*, C^nH^{2n-6}. Ils résultent de la combinaison de 2 carbures acétyléniques avec élimination de H^2. L'acétylène, C^2H^2, par exemple, en se combinant à lui-même, donne le carbure diacétylénique, C^4H^2 :

$$H-C\equiv C-H + H-C\equiv C-H = H-C\equiv C-C\equiv C-H + H^2.$$

Les carbures de ce genre sont caractérisés dans les formules atomiques par la présence de deux liaisons acétyléniques, c'est-à-dire de deux liaisons triples entre atomes de carbone, comme on le voit dans l'exemple précédent. La nomenclature de Genève les désigne par les noms des carbures saturés correspondants, en remplaçant la désinence *ane* par *adiine* : le carbure diacétylénique, qui a été formulé ci-dessus, est ainsi le *butadiine*. Nous en citerons trois.

2. Butadiine, C^4H^2 ou H-C≡C-C≡C-H. — Ce corps ne doit pas être confondu avec le diacétylène, polymère de l'acétylène $(C^2H^2)^2$, obtenu antérieurement par M. Berthelot en faisant agir la chaleur sur l'acétylène; on lui donne cependant quelquefois le même nom. Il prend naissance dans la décomposition par la

chaleur, en présence de l'eau, de l'*acide diacétylènedicarbonique*, $C^6H^2O^4$, à l'état de sel acide de soude (M. Baeyer) :

$$CO^2H\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO^2H = H\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + 2\,CO^2.$$

C'est un gaz odorant, qui précipite en rouge violacé le réactif cuivreux ammoniacal.

3. Dipropargyle, C^6H^6 ou $HC{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{\equiv}CH$. — Ce carbure, appelé aussi *diallylényle* et [*hexadiine* 1,5], a été découvert et étudié par M. Henry. Il est isomère de la benzine.

Il prend naissance dans l'action de la potasse caustique sur le *tétrabromure de diallyle*, $C^6H^{10}Br^4$:

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br - 4\,HBr = HC{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{\equiv}CH.$$

C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant vers 86°, solidifiable par le froid en cristaux fusibles à — 6°. Il possède au plus haut point les propriétés d'un corps non saturé et se polymérise aisément. Il se combine au brome pour former un *octobromure* $C^6H^6Br^8$. Il se combine même avec les métaux pour former des combinaisons analogues à celles de l'acétylène; il précipite en jaune le chlorure de cuivre ammoniacal, et en blanc le sel d'argent correspondant.

4. Diméthyldiacétylène, C^6H^6 ou $CH^3\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$. — Ce carbure, isomère de la benzine comme le précédent, est appelé aussi [*hexadiine* 2,4). Il a été obtenu par M. Griner, en oxydant l'allylène sous forme d'allylénure de cuivre par le ferricyanure de potassium; il dérive ainsi de 2 molécules d'*allylène* combinées avec élimination de H^2 :

$$CH^3\text{-}C{\equiv}CH + CH{\equiv}C\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3 + H^2.$$

Il est cristallisé, sublimable dès la température ordinaire, fusible à 64°; il bout à 130°. Il n'agit pas sur le protochlorure de cuivre ammoniacal.

§ 7. — Sur l'éclairage au moyen des composés organiques.

1. Les gaz hydrocarbonés constituent la principale source de lumière artificielle dans les sociétés humaines. Tantôt les matières éclairantes affectent naturellement l'état gazeux : tel est le gaz de l'éclairage proprement dit ; tantôt elles sont solides ou liquides, mais elles fournissent, par leur décomposition et dans l'acte même de la combustion, des substances gazeuses, qui deviennent le véritable support de la lumière produite : tel est le cas des huiles végétales, des résines, du bois, de la paille, des pétroles, de la chandelle, de la bougie, de la cire, etc. Nous allons chercher à définir les conditions générales auxquelles cette combustion doit satisfaire pour donner un bon éclairage.

2. Les gaz, comme les autres corps, ne deviennent lumineux que s'ils sont portés à une *température suffisamment élevée*. Mais cette condition n'est pas seule nécessaire ; les gaz qui ne renferment aucune particule solide, tels que l'hydrogène, peuvent développer par leur combustion une température excessive, capable, par exemple, de fondre le platine (1.700° environ), sans cependant émettre autre chose qu'une lueur à peine visible. C'est seulement en augmentant la pression que la flamme de l'hydrogène devient lumineuse. Sous la pression ordinaire, les gaz hydrocarbonés, au contraire, deviennent lumineux par une double cause, à savoir : la *condensation* de leurs éléments combustibles, *préalable* ou *provoquée par la combustion même*, et la *précipitation sous forme solide* d'une

partie du *carbone* qu'ils renfermaient en combinaison. Dans l'état naturel du gaz et à la température ordinaire, ce carbone n'est pas visible, parce qu'il est uni à l'hydrogène et constitue avec lui le composé gazeux. Mais, au moment de la combustion, deux actions se produisent, qui mettent à nu une partie du carbone : d'une part, le gaz hydrocarboné est porté à une température très élevée, ce qui détermine sa décomposition partielle en carbone, ou vapeurs hydrocarbonées très condensées, et en hydrogène ; d'autre part, le gaz se trouvant en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante, son hydrogène brûle le premier et le carbone se sépare en nature.

La répartition du carbone dans la flamme, l'état de condensation du gaz combustible, enfin la température plus ou moins élevée de la flamme, telles sont donc les conditions essentielles qui règlent l'éclairage.

3. Ce n'est pas tout : non seulement il faut que la flamme renferme une proportion de carbone et de carbures condensés, suffisante pour produire une vive lumière et pour subsister en nature pendant quelques instants ; mais il faut aussi que ce carbone et ces corps condensés brûlent complètement à la surface extérieure de la flamme. Les *proportions relatives des éléments* constituant le corps combustible doivent donc avoir également une grande importance.

Si, en effet, le carbone est en proportion insuffisante, il ne réfléchit qu'une quantité de lumière trop faible : c'est ce qui arrive, par exemple, avec l'oxyde de carbone. La couleur bleue de sa flamme paraît due à la présence d'une trace de carbone, produite par un commencement de décomposition. La même chose arrive, mais avec production d'un peu plus de carbone, pour le gaz des marais, CH^4, dont la flamme est jaunâtre et peu éclairante.

Au contraire, si le carbone se trouve en excès, il ne brûle pas complètement à la surface extérieure de la flamme : une certaine proportion échappe à la combustion, cesse d'être lumineuse et rend la flamme fuligineuse, c'est-à-dire que le carbone non brûlé s'interpose comme un brouillard entre l'œil et les parties lumineuses de la flamme. Celle-ci devient ainsi moins éclairante, et de plus elle envoie à l'œil une grande quantité de lumière rouge, émise par les parcelles de carbone au moment où elles cessent d'être lumineuses, par suite du refroidissement. Toutes ces circonstances se produisent dans la combustion de la benzine et de l'essence de térébenthine, dans celle des torches de résine, de la paille humide, etc.

4. Ainsi l'expérience a prouvé que les conditions nécessaires pour qu'une flamme hydrocarbonée, brûlant au contact de l'air, soit très éclairante, sont les suivantes : 1° rapport convenable entre le carbone et l'hydrogène dans le gaz combustible ; 2° condensation des éléments dans ce même gaz ; 3° pression suffisante exercée sur le mélange des gaz combustibles et comburants ; 4° température de la flamme ; 5° rapport convenable entre le gaz combustible et l'air employé pour le brûler ; 6° nature des corps en ignition.

Entrons dans des détails plus circonstanciés.

5. Rapport entre le carbone et l'hydrogène. — Si l'hydrogène domine, comme il arrive dans le gaz des marais, CH^4, la flamme est peu éclairante. Si le carbone l'emporte, comme il arrive dans l'acétylène, C^2H^2, ou la benzine, C^6H^6, la flamme est fuligineuse.

Le maximum de pouvoir éclairant existe, toutes choses égales d'ailleurs, lorsque les proportions des deux éléments sont rapprochées du rapport de 1 atome de carbone pour 2 atomes d'hydrogène. Ainsi le gaz oléfiant, C^2H^4, donne une flamme très belle et très éclairante. Ce rapport a été regardé pendant longtemps comme l'élément principal de la question, par suite des travaux de Davy. Mais M. Frankland a montré que la condensation joue ici un rôle non moins important ; en outre, dans ces derniers temps, on a reconnu l'influence de la température et de la nature spéciale des corps en ignition.

6. Condensation des éléments dans les composés pris sous forme gazeuse. — On peut en vérifier l'importance en comparant la flamme du gaz oléfiant, C^2H^4, à celle du propylène, C^3H^6, et de l'amylène, C^5H^{10}. Ces trois corps sont formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, mais avec des condensations différentes, comme les formules l'indiquent; la chaleur de combustion sous le même poids est d'ailleurs presque la même et les corps en ignition sont identiques. Tous trois brûlent avec des flammes fort éclairantes; mais celle du gaz oléfiant ne donne lieu qu'à un dépôt de carbone presque insensible, tandis que les deux autres sont fuligineuses et, dès lors, moins éclairantes.

De même, la flamme de l'alcool méthylique, $CH^2 + H^2O$, est presque incolore ; celle de l'alcool ordinaire, $C^2H^4 + H^2O$, est fort pâle et jaunâtre, quoique plus lumineuse; celle de l'éther, $C^4H^8 + H^2O$, est très brillante; enfin celle de l'alcool amylique, $C^5H^{10} + H^2O$, est brillante, mais déjà légèrement fuligineuse.

Or tous ces corps peuvent être regardés comme formés par l'association des éléments de l'eau avec des carbures d'hydrogène de même composition, mais diversement condensés, leur chaleur de combustion pour le même poids de carbone étant presque la même.

Il résulte des faits précédents que l'on peut corriger les propriétés fuligineuses d'une flamme, en associant le composé qui la fournit avec un corps moins carboné ou moins condensé, et capable de fournir par lui-même une flamme peu éclairante. C'est ainsi que la flamme de l'hydrogène est incolore, et celle de la benzine fuligineuse ; or l'hydrogène chargé de vapeur de benzine brûle avec une belle flamme blanche. De même, l'essence de térébenthine, dont la flamme est fuligineuse, associée avec l'alcool dont la flamme est pâle et jaunâtre, produit un liquide désigné autrefois sous le nom de *gaz liquide*, lequel brûle avec une belle flamme blanche très éclairante.

7. Pression des gaz. — D'après les faits ci-dessus, on peut prévoir que le pouvoir éclairant d'un même gaz ou d'un même mélange gazeux variera suivant la pression sous laquelle la combustion s'opère. En effet, une bougie portée au sommet du mont Blanc, dans un air très raréfié, ne donne plus qu'une flamme pâle; et cependant la proportion de bougie brûlée dans le même temps reste sensiblement la même que si l'on opérait en bas de la montagne.

Au contraire, dans l'air comprimé à plusieurs atmosphères, les bougies sont consumées avec rapidité, en même temps que leur flamme devient fuligineuse; au sein de ce même air comprimé, la flamme de l'alcool, si pâle dans les conditions ordinaires, devient d'abord brillante, puis elle se charge de noir de fumée lorsqu'on opère dans un air encore plus condensé. La flamme de l'hydro-

gène elle-même et celle de l'oxyde de carbone deviennent très éclairantes sous une pression de plusieurs atmosphères.

C'est à la même circonstance que l'on doit attribuer le contraste qui existe entre la flamme pâle de l'alcool méthylique, $CH^2 + H^2O$, et celle de l'alcool amylique, $C^5H^{10} + H^2O$, dans lequel le carbone est cinq fois aussi condensé.

8. Température de la flamme. — Ici intervient un autre élément, autrefois méconnu dans l'étude des flammes. En effet l'éclat lumineux d'un corps incandescent croît très rapidement avec la température. Le carbone, par exemple, commence à émettre une lueur rougeâtre entre 500° et 600°; il est rouge vif vers 1.000°, rouge blanc vers 1.500°, etc. L'accroissement du pouvoir lumineux est même beaucoup plus rapide que celui de la température. Or, si nous brûlons deux mélanges gazeux de même composition, tels par exemple que le formène pur, $2CH^4$, ou bien un mélange équivalent d'acétylène et d'hydrogène, $C^2H^2 + 3H^2$, le premier développera 427 Calories, et le second 523 Calories, c'est-à-dire un quart en plus, ce qui élèvera notablement plus haut la température de la flamme; aussi celle-ci devient-elle beaucoup plus lumineuse. De même le carbone en présence de l'azote, $C^2 + Az^2$, dégagera + 188,6 Calories, tandis que le cyanogène, de composition équivalente, C^2Az^2, dégage + 262,5 Calories, c'est-à-dire moitié plus. Aussi est-il beaucoup plus éclairant.

9. Rapport entre les volumes du gaz combustible et du gaz comburant. — Les propriétés éclairantes d'un gaz ou d'une vapeur hydrocarbonée varient suivant la proportion de l'air qui lui est mélangé au moment de la combustion. Il est facile de comprendre qu'il doit en être ainsi, puisque cet air détermine une combustion plus ou moins complète du carbone contenu dans la flamme.

Un gaz très carboné, qui brûlerait avec une flamme fuligineuse dans les conditions ordinaires, peut donner une flamme blanche et très éclairante, lorsqu'on le mélange avec une certaine quantité d'air. La flamme peut même devenir presque incolore sous l'influence d'un excès d'air. Ces faits sont faciles à constater avec le *brûleur de Bunsen*, dont la cheminée est munie d'un dispositif qui permet de faire varier à volonté la proportion d'air introduite dans le gaz combustible.

Une flamme ainsi rendue incolore, par l'effet d'une combustion totale, possède cependant, au moment où la proportion de ses éléments devient telle qu'elle se décolore, une température plus élevée que la flamme lumineuse produite par une combustion moins complète. En outre, la masse des gaz échauffés que produit un même poids de matière hydrocarburée est nécessairement plus considérable dans le cas d'une combustion totale que dans une combustion incomplète.

10. Nature du corps en ignition. — La nature du corps en ignition est également à considérer. En effet, on a cherché à utiliser une flamme non lumineuse, mais très chaude, provenant de la combustion complète, pour chauffer à blanc une substance réfractaire qui remplace le carbone dans son rôle de corps solide incandescent. Les effets sont remarquables quand on supprime l'azote, masse inerte qui s'échauffe sans profit, et qu'on alimente la combustion avec l'oxygène pur : la flamme élève alors à une température bien plus haute un cylindre de chaux ou de magnésie qu'on lui présente; elle le met en ignition vive, en lui

communiquant un très grand éclat lumineux, et cela avec une moindre dépense de gaz combustible, le pouvoir calorifique de ce dernier étant utilisé en totalité (*lumière de Drummond*).

La composition du corps incandescent joue un rôle essentiel, car elle influe au plus haut degré sur le genre des radiations lumineuses, à une même température. C'est ce qui explique les avantages présentés par certains oxydes, celui de thorium en particulier, dans le *bec Auer*, par exemple.

Ces faits montrent toute l'importance économique des notions théoriques que nous développons ici.

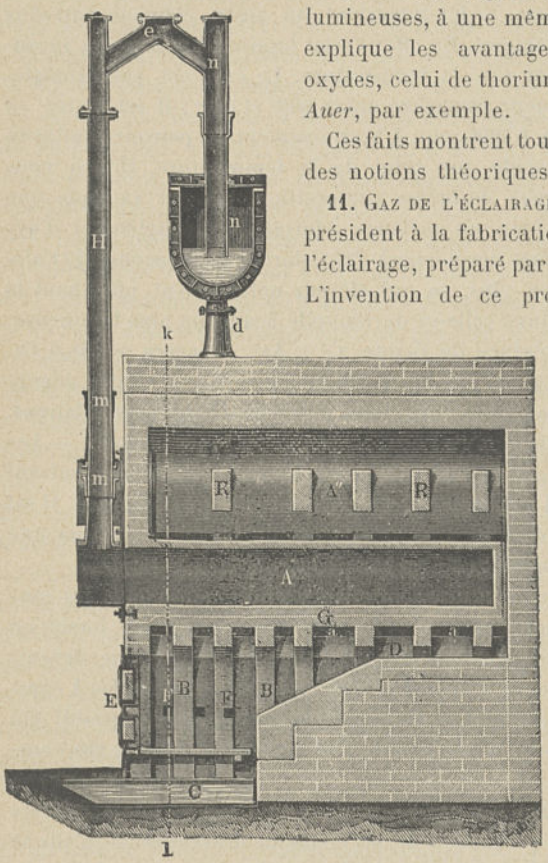


Fig. 37. — Fabrication du gaz de l'éclairage.

11. Gaz de l'éclairage. — Les règles précédentes président à la fabrication et à l'emploi du gaz de l'éclairage, préparé par la distillation de la houille. L'invention de ce produit industriel important (1785-1786) est due à un ingénieur français, Philippe Lebon.

Pour le fabriquer, on chauffe la houille dans des cornues de terre réfractaire A et A'' (fig. 37), juxtaposées en un certain nombre dans un four. Sous l'influence de la chaleur, la houille se décompose ; il se forme des produits volatils qui s'échappent par des tubes métalliques *m*H*en*, disposés à cet effet, et il reste un résidu boursouflé qui n'est autre chose que le *coke*.

Les composés volatils se scindent en deux portions, l'une condensable et l'autre gazeuse.

Les produits condensables se déposent tout d'abord en *n*, dans un vase formant fermeture hydraulique, puis, plus complètement, dans des conduits métalliques refroidis, à travers lesquels on dirige la masse gazeuse. Ils sont formés de deux liquides non miscibles, que l'on sépare mécaniquement : 1° une liqueur aqueuse (*eau ammoniacale du gaz*) contenant en dissolution des *sels ammoniacaux* (carbonate, sulfhydrate, sulfocyanate, etc.), liqueur utilisée pour la fabrication de l'ammoniaque ; 2° un liquide noir, plus ou moins épais, insoluble dans l'eau, connu sous le nom de *goudron de houille ;* ce dernier constitue la source de composés aussi nombreux qu'importants, tels que la benzine, le toluène, le phénol, la naphtaline, l'anthracène, etc.

Les gaz, grossièrement dépouillés des corps condensables, n'ont pas la même composition pendant toute la durée de la distillation. Les premiers produits, obtenus à température relativement basse, sont riches en carbures, tels que benzine, acétylène, gaz oléfiant, carbures forméniques, etc., tous corps très éclairants, voire même fuligineux; tandis que les derniers produits, obtenus au rouge vif, sont formés principalement par du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, tous à flamme presque incolore. En mélangeant le tout dans des gazomètres, on obtient un gaz convenablement éclairant. Dans le cas où les produits de distillation ne sont pas assez riches en carbone, on y ajoute des gaz obtenus par la distillation des houilles grasses, ou même par celle des boghead, sorte de schistes qui fournissent des carbures d'hydrogène gazeux très éclairants.

Avant d'être livré à la consommation, le gaz de l'éclairage doit être privé de l'acide sulfhydrique qu'il renferme, ce corps formant, par sa combustion, de l'anhydride sulfureux. A cet effet, on le soumet à l'*épuration chimique*, c'est-à-dire qu'on le fait passer à travers une couche d'hydrate de chaux, ou mieux à travers un mélange poreux riche en oxyde de fer. Cette opération ne le dépouille pas du sulfure de carbone. L'ammoniaque doit être aussi éliminée, tant à cause de sa valeur propre, que parce que sa combustion en présence des gaz hydrocarbonés fournit de l'acide cyanhydrique.

Voici la composition donnée par l'analyse d'un gaz de l'éclairage de bonne qualité, qui pourra servir de type :

Formène	35,0
Hydrogène	45,8
Oxyde de carbone	6,6
Éthylène et homologues, Acétylène, vapeur de benzine, etc.	6,4
Azote	2,5
Gaz carbonique	3,7

Dans le gaz parisien, la vapeur de benzine constituait autrefois le principal carbure éclairant, mais aujourd'hui on la sépare à l'avance au moyen d'une réfrigération active, en raison de sa grande valeur commerciale.

§ 8. — Sur l'analyse des gaz hydrocarbonés.

1. Ce genre d'analyse se présentant souvent dans les études théoriques et pratiques de chimie organique, il a paru utile d'en résumer ici les procédés. Ces procédés sont qualitatifs et quantitatifs ; ils reposent sur l'emploi des absorbants, qui fournit des données spécifiques, et sur la combustion eudiométrique, qui fournit trois données ou équations numériques, savoir : le volume initial du gaz combustible, a; le volume du gaz carbonique produit par la combustion, b; enfin la diminution de volume total, c, c'est-à-dire la différence entre les volumes réunis du gaz combustible et de l'oxygène, et le volume du résidu de la combustion après que le gaz carbonique a été enlevé par l'action de la potasse. Ces trois données, caractéristiques pour chaque gaz, sont ce qu'on appelle les *équations eudiométriques* du gaz combustible.

2. Énumérons les principaux gaz que l'on rencontre dans ces analyses.

L'*hydrogène* n'est absorbé par aucun dissolvant et fournit seulement de l'eau par la combustion. Ses équations eudiométriques sont: $2x = a$; $0 = b$; $3x = c$.

L'*oxygène* est absorbé par le pyrogallate de potasse, le phosphore, le chlorure cuivreux.

L'*azote*, insoluble dans tous les absorbants, est mesuré comme résidu final. On peut en contrôler la nature en le mêlant avec un gaz hydrocarboné et le changeant en acide cyanhydrique par l'étincelle électrique (p. 9 et 68).

Le *gaz carbonique* est absorbable par la potasse; mais non par le sulfate de cuivre.

L'*oxyde de carbone*, combustible avec formation de gaz carbonique, sans eau, est absorbable par le chlorure cuivreux, acide ou ammoniacal. On a : $2y = a$; $2y = b$; $3y = c$.

Le *formène*, décomposable, comme tous les gaz hydrocarbonés, par l'étincelle avec formation d'acétylène, est insoluble dans les absorbants. On a : $2z = a$; $2z = b$; $6z = c$.

Tous les *carbures forméniques*, mêlés avec un excès d'hydrogène, se comportent comme le formène. On peut les séparer par l'action méthodique de l'alcool; mais on n'entrera pas ici dans ce détail.

L'*acétylène* précipite en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal. Le brome l'absorbe facilement; mais cette réaction n'est pas toujours immédiate. L'acide sulfurique concentré et même l'acide bihydraté, $SO^4H^2 + H^2O$, l'absorbent lentement, avec le concours de l'agitation. L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas sensiblement à froid, dans l'espace de deux ou trois minutes. On a : $2v = a$; $4v = b$; $7v = c$.

L'*éthylène* est absorbé par le brome et par le chlorure cuivreux. L'acide sul-

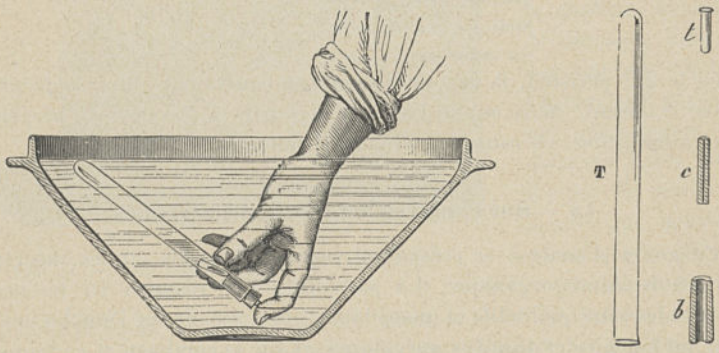


Fig. 38 et 39. — Analyse des gaz par le brome.

furique bihydraté ne l'attaque pas ; l'acide monohydraté l'absorbe au bout de 3.000 secousses. On a : $2w = a$; $4w = b$; $8w = c$.

Le *propylène* est absorbé immédiatement par le brome et par l'acide sulfurique concentré. On a $2t = a$; $6t = b$; $11t = c$.

La *vapeur de benzine*, souvent confondue avec l'éthylène, se rencontre dans tous les gaz hydrocarbonés qui ont subi l'action prolongée du rouge. Elle joue

un rôle important dans les propriétés éclairantes des gaz pyrogénés. Elle est insoluble dans le chlorure cuivreux; absorbable peu à peu par le brome, et lentement par l'acide sulfurique monohydraté; absorbable par l'acide nitrique fumant, qui la change en nitrobenzine, douée d'une odeur d'amandes amères, et transformable à son tour en aniline, puis en matière colorante violette. Cette absorption s'exécute quantitativement, en opérant sur l'eau avec certaines précautions. On a : $2r = a$; $12r = b$; $17r = c$.

Les figures 38 et 39 montrent comment on procède d'ordinaire pour faire agir le brome. T est un tube gradué contenant le gaz sur l'eau, t un petit tube à demi rempli de brome placé sous une couche d'eau; b le bouchon du tube T, bouchon traversé suivant son axe par un bout de tube capillaire c.

Ajoutons, pour compléter cette notice, que le gaz d'éclairage, qui nous servira ici d'exemple, peut contenir de la *vapeur d'eau*, séparable par un morceau de chlorure de calcium fondu; des traces d'*hydrogène sulfuré*, séparable par le sulfate de cuivre humide; du *sulfure de carbone*, séparable par la potasse imbibée d'alcool; de l'*ammoniaque*, reconnaissable à sa réaction alcaline et séparable par l'acide sulfurique étendu.

3. Les propriétés individuelles de chaque gaz étant connues, on procède comme il suit, par les dissolvants, à l'analyse du mélange qui les renferme. Nous ne parlerons pas de l'azote, qui se retrouve et se dose à la fin comme résidu de combustion. Le mélange gazeux est d'abord privé, s'il y a lieu, d'ammoniaque, d'hydrogène sulfuré, de gaz carbonique, de sulfure de carbone, d'oxygène et de vapeur d'eau. Cela fait, on traite le mélange gazeux, sur le mercure, par 1/20 de son volume d'acide sulfurique bihydraté $SO^4H^2 + H^2O$, lequel absorbe en deux ou trois minutes le propylène et les carbures analogues, puis en vingt-cinq minutes d'agitation, l'acétylène, constaté au préalable par le chlorure cuivreux ammoniacal. On transporte le résidu sur l'eau; on en remplit un petit flacon, et on l'y traite par l'acide nitrique fumant, qui absorbe la benzine, constatable ensuite sous forme de nitrobenzine; on transvase, on traite par le brome, qui absorbe l'éthylène. On transporte le nouveau résidu sur le mercure et l'on absorbe l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux en solution acide enfin le dernier mélange (gaz des marais, hydrogène) est soumis à l'analyse eudiométrique. Soit a le volume du gaz soumis à cette analyse, l'azote retrouvé à la fin étant déduit; b le volume de gaz carbonique produit; c la diminution totale du volume. On aura :

$$2x + 2z = a; \quad 2z = b; \quad 3x + 6z = c.$$

Les proportions relatives du gaz des marais et de l'hydrogène sont ainsi connues.

On peut et l'on doit, dans une étude rigoureuse, faire l'analyse eudiométrique des divers mélanges gazeux, avant et après leur avoir fait subir l'action d'un dissolvant : les différences entre les deux volumes initials soumis chaque fois à l'analyse eudiométrique; entre les deux volumes du gaz carbonique produit dans chacune des analyses; enfin entre les deux diminutions totales; ces trois différences, dis-je, donnent les trois équations eudiométriques du gaz absorbé : ce qui fournit une vérification.

Dans la plupart des cas, on s'est borné jusqu'ici à faire l'analyse eudiométrique

brute de mélanges complexes tels que le gaz d'éclairage ; mais il est clair que le problème ainsi traité reste indéterminé : on n'a que trois données pour un nombre de gaz supérieur à trois. La détermination de l'oxyde de carbone en fournit une quatrième, qui rend le calcul possible pour un simple mélange d'hydrogène, de gaz des marais, d'oxyde de carbone et d'éthylène :

$$2x + 2y + 2z + 2w = a\,;\quad 2y + 2z + 4w = b\,;\quad 3x + 3y + 6z + 9w = c.$$

Mais il est évident qu'il cesse de l'être en présence de l'acétylène, du propylène ou de la benzine. Cette dernière surtout apporte une grande perturbation. Il convient alors de procéder comme ci-dessus.

CHAPITRE VI

SÉRIE BENZÉNIQUE

§ 1er. — Des carbures pyrogénés en général.

1. L'action prolongée de la chaleur sur les carbures d'hydrogène tend à les transformer tous suivant des règles fixes, de façon à produire un certain nombre de carbures nouveaux, dits *carbures pyrogénés*. Ces derniers carbures sont liés entre eux et avec les générateurs primitifs, par des relations générales que nous allons résumer. Elles se ramènent, en effet, à deux mécanismes distincts et aux mécanismes réciproques, savoir :

1° La décomposition d'un carbure en un carbure plus simple et en hydrogène; par exemple l'éthylène décomposé en acétylène et hydrogène :

$$C^2H^4 = C^2H^2 + H^2;$$

2° Le dédoublement d'un carbure en deux carbures plus simples, tous deux moins riches en carbone ; par exemple, le styrolène décomposé en benzine et acétylène :

$$C^8H^8 = C^6H^6 + C^2H^2.$$

Ces décompositions absorbent de la chaleur.

Par des réactions réciproques :

1° Les carbures fixent l'hydrogène libre; par exemple, l'acétylène et l'éthylène peuvent être changés en éthane :

$$C^2H^2 + 2H^2 = C^2H^6 \quad \text{et} \quad C^2H^4 + H^2 = C^2H^6;$$

2° Les carbures s'unissent avec un autre carbure; par exemple, l'éthylène et l'acétylène forment ainsi l'éthylacétylène :

$$C^2H^4 + C^2H^2 = C^4H^6.$$

Dans ce cas, comme dans l'autre, il y a dégagement de chaleur.

Les dernières réactions peuvent d'ailleurs s'exercer entre une portion du carbure primitif et l'hydrogène qui dérive d'une autre portion ; comme aussi entre le carbure primitif et son dérivé. Insistons sur ceci, qu'il s'agit de réactions réelles, effectives, susceptibles d'être constatées séparément pour chacun des carbures cités comme exemples.

Par suite de la coexistence et de la superposition de ces diverses réactions, il se produit, dans tout gaz hydrocarboné porté à la température rouge, un certain équilibre, dans lequel sont présents, en proportions variables avec les circonstances de l'expérience, un très grand nombre de carbures, engendrés aux dépens des substances primitives par un enchaînement de réactions régulières. Ces transformations et cette génération des carbures, dont nous avons cité déjà plusieurs exemples (p. 73, 77 et 89), ont été établies par M. Berthelot.

2. Les carbures pyrogénés sont les plus importants de tous, après les carbures forméniques et éthyléniques : en effet, ces corps et leurs dérivés sont présents dans un grand nombre de produits industriels, tels que les goudrons ou huiles pyrogénées de houille, de schistes, de pétroles, de résine, de tourbe, de bois, etc. ;

ils servent en outre de point de départ à la fabrication de nombreuses matières colorantes artificielles. Enfin les huiles essentielles d'amandes amères, de thym, d'anis, la coumarine, la créosote, le phénol, les acides benzoïque et salicylique, bref une grande partie des substances que l'on comprend sous le nom de *corps aromatiques* se rattachent aux mêmes carbures d'hydrogène, spécialement à la benzine, qui peut être regardée comme leur générateur commun.

3. Les carbures pyrogénés se partagent en deux groupes fondamentaux, savoir :

1° Les *dérivés polymériques de l'acétylène*, tels que :

Le triacétylène ou benzine..... $(C^2H^2)^3$ ou C^6H^6,
Le tétracétylène ou styrolène..... $(C^2H^2)^4$ ou C^8H^8,
Le pentacétylène ou hydrure de naphtaline..... $(C^2H^2)^5$ ou $C^{10}H^{10}$,
et son dérivé la naphtaline..... $C^{10}H^8$,
L'hexacétylène ou hydrure d'acénaphtène..... $(C^2H^2)^6$ ou $C^{12}H^{12}$,
et son dérivé l'acénaphtène..... $C^{12}H^{10}$,
L'heptacétylène ou hydrure d'anthracène..... $(C^2H^2)^7$ ou $C^{14}H^{14}$,
et son dérivé l'anthracène..... $C^{14}H^{10}$.
Etc., etc.

Tous ces carbures peuvent être formés au moyen de l'acétylène libre, avec dégagement de chaleur, par voie de combinaisons successives et en vertu d'une chaîne régulière de réactions directes.

2° Les *dérivés de l'acétylène associé à un ou plusieurs carbures saturés*, c'est-à-dire les *carbures homologues de la benzine*, lesquels peuvent être eux-mêmes partagés en plusieurs classes d'après la nature du carbure ou des carbures associés à l'acétylène.

La première de ces classes est formée par les *carbures méthylbenzéniques*. Ceux-ci sont dérivés du triacétylène ou benzine associé au formène. Ils peuvent être engendrés par l'union directe de la benzine et du formène, libres ou naissants, de l'hydrogène étant éliminé. Ce sont les suivants :

Le toluène ou méthylbenzine..... $C^6H^6 + CH^4 - H^2 = C^7H^8$,
Les xylènes ou diméthylbenzines..... $C^6H^6 + 2\,CH^4 - 2\,H^2 = C^8H^{10}$,
Les cumènes ou triméthylbenzines..... $C^6H^6 + 3\,CH^4 - 3\,H^2 = C^9H^{12}$,
Les durols ou tétraméthylbenzines..... $C^6H^6 + 4\,CH^4 - 4\,H^2 = C^{10}H^{14}$,
La pentaméthylbenzine..... $C^6H^6 + 5\,CH^4 - 5\,H^2 = C^{11}H^{16}$,
L'hexaméthylbenzine..... $C^6H^6 + 6\,CH^4 - 6\,H^2 = C^{12}H^{18}$.

Les autres classes d'homologues de la benzine dérivent de même de la benzine associée aux carbures saturés homologues du formène. Elles contiennent un nombre presque illimité de composés : non seulement les nombreux carbures saturés peuvent donner chacun une liste de dérivés, analogue à la précédente et comportant en plus les isoméries signalées pour les carbures saturés à atomes de carbone nombreux ; mais, en outre, des carbures saturés différents les uns des autres peuvent être combinés simultanément à la benzine, en donnant les arrangements les plus variés et les plus multipliés. Nous en citerons quelques exemples simples :

L'éthylbenzine..... $C^6H^6 + C^2H^6 - H^2 = C^8H^{10}$,
Les éthylméthylbenzines..... $C^6H^6 + C^2H^6 + CH^4 - 2\,H^2 = C^9H^{12}$,
Les méthylpropylbenzines..... $C^6H^6 + CH^4 + C^3H^8 - 2\,H^2 = C^{10}H^{14}$,
Les méthylbutylbenzines..... $C^6H^6 + CH^4 + C^4H^{10} - 2\,H^2 = C^{11}H^{16}$.
Etc.

4. Ajoutons que des carbures non saturés peuvent entrer en combinaison avec la benzine, à la manière des carbures saturés, ce qui donne naissance encore à d'autres séries de composés. Ceux-ci ne sont pas des homologues de la benzine; ils contiennent moins d'hydrogène. Quelques-uns d'ailleurs sont en relation assez directe avec les polymères de l'acétylène.

5. Nous allons traiter d'abord avec détails de la benzine et de ses homologues, c'est-à-dire des *carbures benzéniques;* nous nous occuperons ensuite des autres carbures polyacétyléniques et de leurs dérivés.

§ 2. — Carbures benzéniques.

1. Le langage parlé et le langage écrit, employés pour désigner la benzine et ses homologues ainsi que leurs dérivés, découlent surtout des idées répandues sur la nature de ces composés; il est dès lors utile, avant d'aborder l'étude individuelle des carbures benzéniques, de donner ici quelques indications sur ces idées ainsi que sur la nomenclature dont elles ont été l'origine.

Toutes les théories émises sur ce sujet sont, en définitive, des *théories sur la constitution de la benzine*, celle-ci étant le point de départ de toute la série. La benzine, carbure relativement pauvre en hydrogène, se conduit, dans beaucoup de cas, comme un carbure relativement saturé et ne subit les réactions d'addition que dans des conditions particulières. Ce fait imprime à son histoire un caractère spécial, qu'on ne retrouve dans aucun des carbures dont nous nous sommes occupés jusqu'ici, du moins lorsque ceux-ci renferment une proportion d'hydrogène inférieure à celle indiquée par la formule C^nH^{2n+2}. Une autre particularité fixe encore l'attention dans l'histoire de la benzine, c'est la régularité avec laquelle se produisent les isoméries entre les dérivés de substitution qu'elle fournit. On a cherché à expliquer ces deux ordres de faits par diverses hypothèses sur la constitution du carbure; quelques-unes des théories émises ont reçu des développements d'une telle importance qu'il est nécessaire de les faire connaître.

2. Hypothèse de M. Berthelot. — La production synthétique de la benzine par l'union de 3 molécules d'acétylène permet de rendre compte des propriétés de ce carbure et des isoméries de ses dérivés. Il suffit d'admettre qu'une des molécules d'acétylène s'associe les deux autres, à peu près comme elle pourrait s'associer l'hydrogène pour se saturer et former l'hydrure d'éthylène :

$$C^2H^2 \quad (—) \quad (—),$$
$$C^2H^2 \quad (H^2) \quad (H^2),$$
$$C^2H^2 \ (C^2H^2) \ (C^2H^2).$$

Cette première molécule d'acétylène étant dès lors relativement saturée dans la benzine, ce composé se conduira, dans un grand nombre de circonstances, comme un carbure saturé, ce qui est l'un des caractères fondamentaux de la benzine. Ce caractère s'accorde en outre avec la grande quantité de chaleur dégagée dans la métamorphose de l'acétylène en benzine, les composés chimiques étant, en général, d'autant plus stables et moins aptes à former des combinaisons ultérieures, qu'ils ont été engendrés avec un plus grand dégagement de chaleur. Ceci étant établi, le carbure formé par la condensation de 3 molécules d'acétylène, avec saturation de l'une d'elles, pourra donner naissance à diverses séries de dérivés.

On obtient, en effet, de nouvelles classes de dérivés isomériques de la benzine, toutes les fois qu'on opère sur ce carbure deux, trois ou quatre réactions successives. Or, si la benzine dérive de 3 molécules acétyléniques, regardées comme absolument identiques entre elles dans la combinaison, une réaction unique effectuée sur ce carbure ne donnera lieu qu'à un seul dérivé. Mais deux réactions successives peuvent atteindre soit une même molécule d'acétylène de la benzine, soit 2 molécules différentes; et ces dernières peuvent être juxtaposées ou séparées l'une de l'autre par la troisième molécule : de là les trois isomères qui ont été observés dans un grand nombre de réactions doubles, etc. Le nombre des dérivés serait d'ailleurs plus grand, si les 3 molécules d'acétylène n'étaient pas regardées comme symétriques.

	Benzines dichlorées.	Acides oxybenzoïques.
Ortho.....	$C^2H^2(C^2H^2)(C^2Cl^2)$,	$C^2H^2(C^2H^2)(C^2[OH].CO^2H)$;
Méta.....	$C^2H^2(C^2H^2)(C^2HCl)$,	$C^2H^2(C^2H.OH)(C^2H.CO^2H)$;
Para.....	$C^2HCl(C^2H^2)(C^2HCl)$,	$C^2H.OH(C^2H^2)(C^2H.CO^2H)$.

Les faits peuvent être ainsi exprimés avec netteté, et la constitution de la benzine expliquée d'après son mode de génération réel et sans hypothèse arbitraire.

3. Hypothèse de Kékulé. — Kékulé, se plaçant exclusivement au point de vue de l'hypothèse atomique, a admis que, dans la benzine, 6 atomes de carbone se saturent en partie réciproquement, en échangeant alternativement 1 ou 2 valences, de manière à former une *chaîne fermée*, les 6 valences restées libres étant saturées par les 6 atomes d'hydrogène. C'est ce qu'on exprime par la notation suivante :

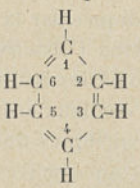


Figure hexagonale de la benzine.

que l'on simplifie fréquemment en représentant la chaîne fermée des atomes de carbone par le simple tracé ci-dessous :

étant sous-entendu que chaque sommet de l'hexagone représente un atome de carbone possédant une valence restée libre lors de la constitution de la chaîne fermée. Dans la formule simplifiée de la benzine, ces 6 valences sont saturées par 6 atomes d'hydrogène :

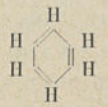
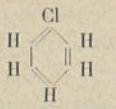


Figure hexagonale
de la benzine simplifiée.

Dans cette interprétation, aucune réaction d'addition ne peut se produire sans une dislocation profonde de la molécule.

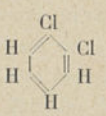
Kékulé a admis en outre que les 6 groupements =CH- jouent dans la benzine un rôle identique, chacun d'eux se rattachant à l'ensemble de la même manière

que les autres : l'atome d'hydrogène sur lequel vient à porter une première substitution est donc indifférent, et il ne peut exister qu'un seul dérivé monosubstitué, et, ce qui revient au même, qu'un seul dérivé pentasubstitué :

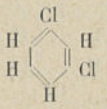


Benzine monochlorée.

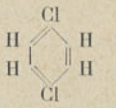
Une première substitution à l'hydrogène ayant été opérée, la symétrie de la molécule se trouve détruite, les 5 atomes d'hydrogène restants n'étant pas tous dans des positions identiques par rapport à l'élément déjà substitué. De là résultent, pour les dérivés disubstitués, 3 isomères que l'on distingue par les préfixes *ortho*, *méta* et *para* (Kœrner). Comme le montrent les formules ci-dessous, il n'y a, en effet, que trois positions possibles pour le second atome d'hydrogène remplacé :



Benzine orthodichlorée.



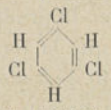
Benzine méladichlorée.



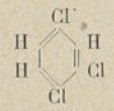
Benzine paradichlorée.

On est convenu de nommer *orthodérivés* les corps disubstitués dans lesquels les 2 atomes d'hydrogène remplacés sont réputés reliés à deux groupes =CH– voisins ; *métadérivés*, ceux dans lesquels la substitution atteint deux groupes =CH– séparés par un troisième resté intact ; et *paradérivés*, ceux dans lesquels elle porte sur des groupes =CH– séparés par deux autres restés intacts.

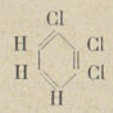
L'isomérie des dérivés trisubstitués se représente de même, trois arrangements différents étant possibles :



Benzine trichlorée (*s*), symétrique.



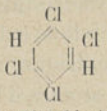
Benzine trichlorée (*a*), asymétrique.



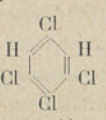
Benzine trichlorée (*v*), à substitutions voisines.

On distingue les composés trisubstitués : soit par les noms de *symétrique* ou *asymétrique*, soit par les lettres (*s*) et (*a*), quand la substitution porte sur des groupes =CH– que l'on suppose espacés régulièrement de deux en deux, ou espacés irrégulièrement ; on les dit *à substitutions voisines* et on les désigne par la lettre (*v*), quand la substitution porte sur trois groupes =CH– contigus.

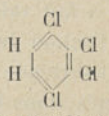
Il ne peut y avoir également que trois arrangements différents pour les dérivés tétrasubstitués, attendu la réciprocité des arrangements entre les dérivés disubstitués et les dérivés tétrasubstitués :



Benzine tétrachlorée (*s*), symétrique.



Benzine tétrachlorée (*a*), asymétrique.



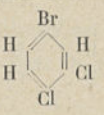
Benzine tétrachlorée (*v*), à substitutions voisines.

La nomenclature est analogue à celle indiquée pour les dérivés trisubstitués.

Les choses deviennent beaucoup plus compliquées lorsque les substitutions sont opérées, non plus, d'une manière constante, par un même élément, mais

par des éléments divers simultanément. C'est ainsi que pour 3 substitutions opérées par 2 éléments différents, la théorie algébrique des permutations indique 6 isomères possibles; si les 3 substitutions étaient opérées par 3 éléments différents, il y aurait 10 isomères; le calcul montre de même qu'en remplaçant les 6 atomes d'hydrogène de la benzine par 6 éléments divers, 60 arrangements sont à prévoir; etc.

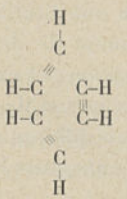
Les nomenclatures précédentes deviennent alors d'une application fort confuse ; aussi préfère-t-on d'ordinaire indiquer dans une formule écrite sur une seule ligne, par un chiffre placé en contre-bas, à la suite de chaque élément ou groupe substitué, le numéro qui correspond à la position occupée dans la formule hexagonale par cet élément ou groupe substitué, le numérotage étant fait sur l'hexagone dans le sens de la marche des aiguilles d'une montre (voy. figure hexagonale de la benzine, p. 140). Ainsi la benzine bromodichlorée, que l'on suppose répondre à la figure suivante :

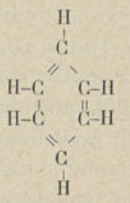


peut être écrite $C^6H^3Br_1Cl^2_{3,4}$.

Au lieu d'être remplacés par des éléments, les atomes d'hydrogène peuvent l'être par des groupements monovalents divers, ce qui correspond à des isoméries analogues aux précédentes. Il en est ainsi en particulier lorsque ces groupements, étant hydrocarbonés, sont tels que CH^3, C^2H^5, C^3H^7, etc.; les produits engendrés se trouvent alors être les homologues de la benzine dont il a été question plus haut.

On a d'ailleurs fait remarquer que la formule de Kékulé n'est pas en opposition avec l'expérience fondamentale de M. Berthelot, avec la production de la benzine par polymérisation de l'acétylène. On a observé que la formule hexagonale peut même représenter la benzine comme provenant de 3 molécules acétyléniques, H-C≡C-H, dans chacune desquelles la triple liaison acétylénique devient double, les valences ainsi libérées étant employées à la fermeture de la chaîne :





Enfin on a fait valoir, dans le même sens, qu'en se polymérisant spontanément sous l'action de la lumière, l'acétylène bromé ou l'acétylène iodé donnent la benzine tribromée symétrique ou la benzine tri-iodée symétrique, c'est-à-dire des composés dans lesquels la substitution porte sur des atomes d'hydrogène que le rapprochement de formules ci-dessus indique comme appartenant à des groupes acétyléniques différents.

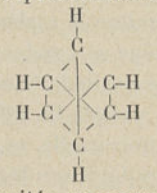
4. Cette théorie ingénieuse est, en général, confirmée par l'expérience dans les réactions de substitution. En effet, les dérivés disubstitués se groupent sui-

vant trois séries régulières d'isomères; à chacune de ces séries se rattachent des dérivés parallèles, qui ne se confondent pas d'ordinaire avec ceux des autres séries. On connaît cependant un assez grand nombre de faits en opposition avec l'hypothèse fondamentale; celle-ci soulève d'ailleurs des objections d'un caractère plus général.

Sans parler de l'arrangement dans un plan des atomes constitutifs de la benzine, qui devient ainsi un corps à deux dimensions seulement, ce qui est un défaut commun à toutes les représentations de ce genre, l'hypothèse de Kékulé exige, en effet, que la benzine soit un carbure saturé, ne donnant aucune réaction d'addition, puisque l'utilisation de toutes les valences des atomes est le fond même de l'hypothèse. En fait, ce carbure donne aussi, et avec une grande facilité, des produits d'addition : le plus anciennement connu, l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$, résulte de l'union directe du chlore et de la benzine, sous la simple influence de la lumière. L'existence de ce chlorure n'est expliquée dans la théorie précédente qu'en supposant que sa formation entraîne la destruction du *noyau aromatique;* or sous l'influence de la potasse, par exemple, l'hexachlorure perd 3HCl et reproduit une benzine trichlorée, c'est-à-dire un composé supposé à chaîne fermée. Le système se reconstituerait donc immédiatement, les réactions de cet ordre étant comparables à celles fournies par un carbure non saturé tel que l'éthylène. D'ailleurs, dans ces derniers temps, les dérivés d'addition de la benzine se sont beaucoup multipliés, notamment avec les composés hydrobenzéniques.

Une autre objection porte sur la limitation à trois des dérivés disubstitués. Cette limitation exige l'identité du dérivé ortho 1.2 avec le dérivé ortho 1.6, alors que la substitution porte sur deux groupements réunis par une simple liaison (=CH–CH=) dans le premier cas, et sur deux groupements réunis par une double liaison (–CH=CH–) dans le second ; cette considération conduirait au contraire à admettre, comme plus conforme à l'ensemble de l'hypothèse, l'existence de quatre isomères disubstitués alors qu'il n'en existe que trois. De même pour les trois dérivés trisubstitués ou tétrasubstitués, etc.

On a cherché à tourner ces difficultés. On a supposé, par exemple, les atomes de carbone disposés dans l'espace sur les pointements d'un octaèdre régulier (M. Thomsen), ou d'un prisme à base triangulaire (M. Ladenburg), dans des conditions diverses de saturation. On a aussi employé une formule hexagonale (M. Claus), dans laquelle un atome de carbone de la chaîne fermée n'échange avec chacun de ses voisins qu'une valence, mais en échange une troisième avec l'atome de carbone figurant au sommet opposé de l'hexagone ; d'où le nom de *formule diagonale* donnée à cette représentation de la benzine :



Toutefois, malgré ses irrégularités reconnues, la formule de Kékulé reste celle dont on se sert le plus généralement aujourd'hui.

§ 3. — Benzine.

C^6H^6

1. Historique. — La benzine, appelée aussi *benzol*, *hydrure de phényle*, *phène* ou [*benzène*], a été découverte en 1825 par Faraday. Elle a été préparée simultanément par Mitscherlich et par Peligot en décomposant les benzoates. Hofmann et Mansfield l'ont retirée des goudrons de houille dans lesquels sa présence avait été signalée dès 1842 par Leigh. Sa synthèse a été faite par M. Berthelot au moyen de l'acétylène. Ses produits de substitution chlorés, nitrés et chloronitrés ont été étudiés surtout par Mitscherlich et par M. Jungfleisch.

2. Formation synthétique. — La benzine résulte de la condensation directe de l'acétylène, sous l'influence de la chaleur :

$$3\,C^2H^2 = C^6H^6.$$

On la produit synthétiquement en chauffant au rouge sombre l'acétylène renfermé dans une cloche courbe de verre vert (fig. 5, p. 9), placée sur le mercure et dont l'orifice inférieur est fermé par un bouchon de liège. La cloche se garnit bientôt de vapeurs blanches, qui ne tardent pas à se condenser en un liquide à la surface du métal, dans la cloche. Après une demi-heure environ, l'acétylène est transformé. On laisse refroidir et on débouche la cloche sur le mercure ; celui-ci s'y élève et la remplit presque entièrement. On introduit une nouvelle dose d'acétylène, que l'on chauffe comme la première, et l'on recommence plusieurs fois l'opération.

Le liquide condensé est principalement formé par la benzine, qu'on peut isoler en nature par distillation.

On constate plus rapidement sa formation en la changeant en matière colorante. Pour cela, on fait écouler le mercure contenu dans la cloche, et on mouille les parois avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant, qui change la benzine en nitrobenzine. En ajoutant de l'eau et en agitant avec de l'éther, celui-ci dissout la nitrobenzine. La solution éthérée, distillée au bain-marie dans une petite cornue, laisse un résidu de nitrobenzine, $C^6H^5\text{-}AzO^2$; on ajoute dans la cornue un peu d'acide acétique et de limaille de fer, puis on distille lentement, afin de changer la nitrobenzine en aniline, $C^6H^5\text{-}AzH^2$. Le produit distillé et refroidi est neutralisé par un peu de chaux éteinte, étendu d'eau, filtré, puis mélangé avec une solution diluée de chlorure de chaux : il se développe aussitôt une magnifique coloration violette, caractéristique pour l'aniline et, par suite, pour la benzine.

La synthèse de la benzine par les éléments est ainsi effectuée en deux opérations successives : dans la première le carbone et l'hydrogène forment l'acétylène ; dans la seconde, l'acétylène se condense pour constituer la benzine.

Cette synthèse explique la présence de la benzine dans tous les liquides pyrogénés formés à la température rouge. En effet, la formation pyrogénée de l'acétylène est pour ainsi dire universelle, et, dès qu'il prend naissance, la benzine se développe presque aussitôt à ses dépens. C'est ainsi que le formène, l'éthylène, l'alcool, l'acide acétique, etc., chauffés au rouge, donnent naissance à la benzine.

La transformation de l'acétylène en benzine dégage une quantité de chaleur très considérable (voy. p. 147).

3. Formation par analyse. — On obtient la benzine par la transformation régulière de nombreux composés organiques :

1° Le phénol, C^6H^6O, l'aniline, C^6H^7Az, et divers autres dérivés de la benzine, chauffés à 280° avec l'acide iodhydrique en proportion ménagée, subissent une action hydrogénante qui les change en benzine, avec dégagement de chaleur (M. Berthelot) :

$$C^6H^5\text{–}OH + H^2 = C^6H^6 + H^2O,$$
$$C^6H^5\text{–}AzH^2 + H^2 = C^6H^6 + AzH^3.$$

2° Toute une série d'acides, qui diffèrent de la benzine par les éléments du gaz carbonique, se décomposent en benzine et anhydride carbonique lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur rouge ou qu'on les chauffe en présence d'un excès de chaux. Tels sont l'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$ (Mitscherlich, Peligot), l'acide phtalique, $C^8H^6O^4$ (Marignac), l'acide mellique, $C^{12}H^6O^{12}$ (M. Baeyer), etc. :

(Ac. benzoïque) $C^6H^5\text{–}CO^2H = C^6H^6 + CO^2$;

(Ac. phtalique) $C^6H^4(CO^2H)^2 = C^6H^6 + 2CO^2$;

(Ac. mellique) $C^6(CO^2H)^6 = C^6H^6 + 6CO^2$; etc.

3° La styrolène, C^8H^8, chauffée au rouge, produit de la benzine et de l'acétylène, par une réaction réversible, et donnant lieu par conséquent à des équilibres :

$$C^8H^8 = C^6H^6 + C^2H^2.$$

4° La benzine se régénère aussi lorsque les carbures polyacétyléniques, tels que la naphtaline ou l'anthracène, sont soumis à l'action de l'hydrogène (M. Berthelot) : soit de l'hydrogène libre et en opérant au rouge, ce qui donne lieu à des systèmes réversibles; soit du même corps naissant, c'est-à-dire en opérant, dans des conditions ménagées, avec l'acide iodhydrique à 280°.

5° Elle est également reproduite dans l'action de la chaleur rouge sur les homologues de la benzine.

6° Enfin, ainsi qu'il a été dit plus haut, presque tous les composés organiques, soumis à l'influence de la température rouge, donnent naissance à une certaine proportion de benzine : c'est à ce titre que ledit carbure prend naissance dans la distillation de la houille. Dans ces circonstances, la benzine dérive en tout ou en partie de l'acétylène.

4. Préparation. — On extrait la benzine du goudron de houille, matière complexe, obtenue dans la fabrication du gaz de l'éclairage (p. 132). La distillation de ce goudron fournit plusieurs ordres de produits, dont les plus volatils passent au-dessous de 150°, et portent le nom d'*huiles légères*. On agite successivement ces derniers avec l'acide sulfurique étendu, pour enlever les alcalis (aniline, toluidine, etc.) qui s'y trouvent; puis avec une dissolution de soude, pour enlever les phénols ; enfin avec l'acide sulfurique concentré, pour séparer le thiophène, et surtout pour détruire certains carbures très altérables, tels que le styrolène. On soumet alors le produit à des distillations fractionnées, de manière à le séparer en plusieurs portions, dans chacune desquelles s'accumulent principalement: la benzine, C^6H^6, qui bout à 80°; le toluène, C^7H^8, qui bout à 110° ; et les xylènes, C^8H^{10}, qui bouillent vers 139°. Les cumènes, C^9H^{12}, bouillant vers 165°, et les cymènes, $C^{10}H^{14}$, bouillant vers 180°, étant peu abondants dans les huiles légères, ne figurent que pour une faible proportion dans les produits fractionnés.

Chaque portion est enfin rectifiée au moyen d'appareils à rétrogradation, dont le principe est dû à M. Coupier. On la chauffe dans la chaudière M (fig. 40) par un serpentin que traverse un courant de vapeur arrivant en V. Le liquide distille et ses vapeurs s'échappent à travers une *colonne à plateaux* PP′, dans laquelle s'opère une première purification, par un mécanisme qui sera indiqué plus loin (voy. *Alcool éthylique*); elles passent ensuite en EF dans une série de récipients A, B, C et D, plongés en R dans une solution de chlorure de calcium que l'on peut chauffer par un serpentin de vapeur V′G. S'il s'agit d'obtenir la benzine, par exemple, on porte à 80° la température du bain contenu dans le réservoir; dès lors les carbures bouillant au-dessus de 80° se condensent dans les récipients et retournent en *a′*, *b′*, *c′* et *d′* dans la colonne. Les

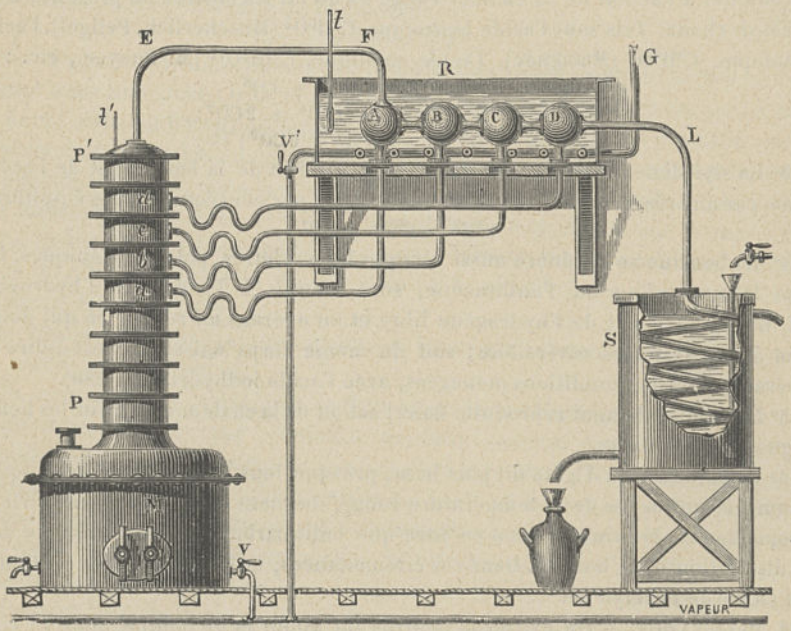


Fig. 40. — Appareil de M. Coupier pour la rectification des hydrocarbures du goudron de houille.

vapeurs de benzine ainsi purifiées sont condensées en S; le produit est recueilli en mettant à part ce qui a passé avant 80°. On opère de même pour les autres carbures, en variant seulement la température de R.

La benzine, ainsi isolée, est encore mélangée de diverses substances telles que le thiophène, C^4H^4S, le sulfure de carbone, l'acétonitrile, etc., et de quelques traces de ses homologues que la distillation ne saurait éliminer en entier. Elle doit être soumise à l'action d'un mélange réfrigérant, ce qui en détermine la cristallisation. Après solidification, on la presse, afin d'en séparer les liquides étrangers. On l'obtient assez pure en faisant de nouveau cristalliser le liquide provenant de la fusion des cristaux et en exprimant la masse une seconde fois.

D'ordinaire la benzine retient cependant encore une certaine proportion de thiophène ; celui-ci lui communique la propriété de donner un beau composé bleu, l'*indophénine*, $C^{12}H^7AzOS$, quand on l'agite à froid avec l'acide sulfurique concentré chargé d'isatine. Une trace très faible de thiophène fait apparaître la coloration bleue.

Ce thiophène peut lui être enlevé par des agitations répétées avec l'acide sulfurique.

5. Propriétés. — La benzine est un liquide incolore, mobile, très réfringent, d'une odeur forte. Elle cristallise dans le voisinage de 0° en prismes rhomboïdaux, et fond à + 6° ; elle bout à 80°,5. Sa densité à 15° est égale à 0,8872. Elle est insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool absolu et avec l'éther, soluble dans l'alcool ordinaire. Elle dissout le soufre, le phosphore, le brome, l'iode, les huiles grasses et les huiles volatiles, la cire, le caoutchouc, la gutta-percha, diverses résines et certains alcaloïdes. La benzine est très inflammable ; elle brûle avec une flamme fuligineuse. C'est un corps très stable et qui n'est altéré ni par l'acide sulfurique concentré froid, dans un contact de quelques instants, ni par les métaux alcalins, à l'ébullition. L'acide nitrique fumant la dissout aussitôt, sans dégagement de vapeurs nitreuses, pourvu qu'on ait soin d'éviter toute élévation notable de température. Ces caractères sont spécifiques.

La benzine est formée depuis ses éléments (carbone-diamant et hydrogène) avec une absorption de — 11,3 Calories. Depuis l'acétylène, il y a dégagement de + 163 Calories, dans la condensation moléculaire qui engendre la benzine liquide (78 grammes). La chaleur de combustion de la vapeur de benzine est égale à 784,1 Calories ; soit 10.052,5 Calories pour 1 kilogramme.

I. — *Action de la chaleur et des éléments.*

1. Chaleur. — La benzine, dirigée à travers un tube rouge, se décompose en partie, avec séparation d'hydrogène et formation de *diphényle*, $(C^6H^5)^2$ ou $C^{12}H^{10}$ (M. Berthelot). En même temps, la benzine fournit aussi, quoique en moindre proportion, du *triphénylène*, $C^{18}H^{12}$, et surtout son *hydrure*, $C^{18}H^{14}$ (M. Schulze), autres carbures cristallisés résultant de la réunion de 3 molécules de benzine :

$$2\,C^6H^6 = H^2 + C^6H^5\text{–}C^6H^5 \text{ (Diphényle) ;}$$
$$3\,C^6H^6 = 3H^2 + C^{18}H^{12} \text{ (Triphénylène) ;}$$
$$3\,C^6H^6 = 2H^2 + C^{18}H^{14} \text{ (Hydrure de triphénylène).}$$

On obtient encore divers autres carbures plus condensés.

2. Hydrogène. — La benzine, exposée à l'action de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique agissant à 280°, se sature progressivement d'hydrogène ; elle fournit d'abord une série d'hydrures, les *hydrobenzines* (M. Wreden) : la *dihydrobenzine*, C^6H^8, la *tétrahydrobenzine*, C^6H^{10}, et l'*hexahydrobenzine*, C^6H^{12}. Tous ces corps sont liquides ; leurs densités et leurs points d'ébullition sont compris entre ceux de la benzine et ceux de l'hexane. L'hexahydrobenzine, C^6H^{12}, engendrée dans ces circonstances, est un *paraffène*, un carbure relativement saturé (voy. p. 120). Elle n'est cependant pas le dernier terme de l'hydrogénation : l'acide iodhydrique la change finalement, par une action réitérée, dans le carbure saturé correspondant, l'*hexane* C^6H^{14} (M. Berthelot).

3. Oxygène. — L'oxygène se fixe directement sur la benzine, additionnée de

chlorure d'aluminium et portée à la température de l'ébullition ; elle donne ainsi du phénol, C^6H^6O (MM. Friedel et Crafts) :

$$C^6H^6 + O = C^6H^5\text{-}OH.$$

L'oxygène naissant, fourni par le permanganate de potasse, oxyde lentement la benzine. Dans une liqueur acide, il la change en eau et gaz carbonique ; en présence d'un alcali, il donne naissance à l'*acide oxalique*, c'est-à-dire au produit que fournit l'acétylène traité par le même réactif :

$$C^6H^6 + 12O = 3C^2H^2O^4.$$

Les agents oxydants transforment ainsi la benzine en gaz carbonique. Mais, chose remarquable, une partie de cet anhydride peut se combiner, à l'état naissant, avec la benzine elle-même, de façon à former l'*acide benzoïque* (Carius) et même de l'*acide phtalique :*

$$C^6H^6 + CO^2 = C^6H^5\text{-}CO^2H \text{ (Ac. benzoïque) ;}$$
$$C^6H^6 + 2CO^2 = C^6H^4{=}(CO^2H)^2 \text{ (Ac. phtalique).}$$

C'est ce qui arrive, par exemple, en opérant avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

L'ozone donne avec la benzine pure, refroidie, l'*ozobenzène*, $C^6H^6O^6$, composé incolore, amorphe, qui détone vers 60° (MM. Houzeau et Renard).

Enfin l'acide chloreux oxyde la benzine en produisant un dérivé de l'acide fumarique, transformable par oxygénation ultérieure en *acide succinique*, $C^4H^6O^4$.

4. Par voie indirecte, on peut changer la benzine en divers corps oxygénés, renfermant la même proportion de carbone, tels que le phénol, C^6H^6O, les oxyphénols, $C^6H^6O^2$, les dioxyphénols, $C^6H^6O^3$, et la quinone, $C^6H^4O^2$.

5. Soufre. — En présence du chlorure d'aluminium anhydre, le soufre agit sur la benzine bouillante pour former des composés tels que le *thiophénol* $C^6H^5\text{-}SH$, le *sulfure de phényle* $(C^6H^5)^2{=}S$, et le *sulfure de phénylène* $C^6H^4{=}S$ (MM. Friedel et Crafts).

II. — *Action des éléments halogènes.*

1. Chlore. — Le chlore exerce sur la benzine deux actions fort différentes, suivant les conditions.

En agissant directement sur le carbure, il fournit deux *dérivés d'addition*. A la température ordinaire et sous l'influence de la lumière, il produit ainsi l'*hexachlorure de benzine* α ou *trans-hexachlorure de benzine* (voy. p. 42), $C^6H^6Cl^6$, corps cristallisé en prismes rhomboïdaux et fusible à 157° (Mitscherlich) :

$$C^6H^6 + 3Cl^2 = C^6H^6Cl^6.$$

Lorsque le chlore agit à l'ébullition, ce composé est accompagné d'un isomère, l'*hexachlorure de benzine* β ou *cis-hexachlorure de benzine*, dont les cristaux octaédriques ne fondent qu'à 310° (M. Meunier). Les deux hexachlorures sont décomposés par la chaleur ou par la potasse alcoolique en acide chlorhydrique et benzine trichlorée asymétrique. Ces composés d'addition doivent être envisagés comme des dérivés de substitution chlorée de l'hexahydrobenzine (voy. p. 120).

Si l'on fait agir le chlore sur la benzine bouillante, en présence d'une petite quantité d'iode (H. Müller), c'est-à-dire en définitive le chlorure d'iode, l'élément halogène se substitue progressivement à l'hydrogène. On a obtenu ainsi une série complète de dérivés substitués, allant jusqu'à la benzine perchlorée

(M. Jungfleisch). D'autres benzines chlorées ont encore été obtenues par l'action de la chaleur ou des alcalis sur divers chlorures de benzines chlorées, analogues aux hexachlorures de benzine (M. Jungfleisch), ainsi que par des méthodes moins directes. Nous allons énumérer ces composés qui fournissent un exemple très net, convenant particulièrement pour l'étude de la substitution dans la benzine.

2. Benzine monochlorée, C^6H^5Cl. — Liquide bouillant à 133°, se solidifiant à — 40°. S'obtient par l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode.

3. Benzines dichlorées. — *Ortho*, $C^6H^4Cl^2_{1.2}$: liquide bouillant à 179°; s'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol orthochloré. — *Méta*, $C^6H^4Cl^2_{1.3}$: liquide bouillant à 172°; s'obtient dans l'action du chlore sur la dinitraniline. — *Para*, $C^6H^4Cl^2_{1.4}$: magnifiques cristaux fusibles à 53° en un liquide bouillant à 171°; se forme dans l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode.

4. Benzines trichlorées. — *Asymétrique*, $C^6H^3Cl^3_{1.2.4}$: cristaux fusibles à + 17° en un liquide bouillant à 206°; s'obtient dans l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode. — *Symétrique*, $C^6H^3Cl^3_{1.3.5}$: longues aiguilles fusibles à 63°,4 ; point d'ébullition, 208°; formée dans la décomposition du tétrachlorure de benzine chlorée. — *A substitutions voisines*, $C^6H^3Cl^3_{1.2.3}$: grandes tables fusibles à 53°; point d'ébullition, 218°; résulte de l'action de l'acide azoteux sur l'aniline trichlorée correspondante.

5. Benzines quadrichlorées. — *Asymétrique*, $C^6H^2Cl^4_{1.3.4.5}$: aiguilles fusibles à 35°; point d'ébullition, 253°; formée dans la décomposition de l'hexachlorure de benzine monochlorée. — *Symétrique*, $C^6H^2Cl^4_{1.2.4.5}$: très beaux cristaux fusibles à 139°; point d'ébullition, 240°; obtenue par l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode. — *A substitutions voisines*, $C^6H^2Cl^4_{1.2.3.4}$: aiguilles fusibles à 45°; point d'ébullition, 254°; résulte de l'action du chlore sur l'une des trichloranilines.

6. Benzines quintichlorées, C^6HCl^5. — *Isomère A :* fines aiguilles fusibles à 74°; point d'ébullition, 272°; formé dans l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode. — *Isomère B :* fines aiguilles fusibles à 175°; résulte de la décomposition d'un chlorure de benzine chlorée.

7. Benzine perchlorée, C^6Cl^6. — Longues aiguilles fusibles à 228° en un liquide bouillant à 330°. On l'obtient dans l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode. Ce chlorure de carbone est identique avec un composé connu sous le nom de *chlorure de Julin*, lequel se produit dans l'action de la chaleur rouge sur le chloroforme, sur le formène perchloré et sur divers autres composés. C'est un corps cristallisé en belles aiguilles. On a vu (p. 69) qu'on l'obtient aussi par synthèse en chauffant le perchlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^4$.

Les dérivés chlorosubstitués de la benzine sont fort stables; ils ne cèdent leur chlore que sous des influences très énergiques.

On a indiqué antérieurement (p. 50 et 51) les lois de la variation des points d'ébullition et des points de fusion dans les dérivés de substitution de la benzine.

8. De même que la benzine se combine directement au chlore sous l'influence de la lumière solaire, de même les benzines chlorées forment des chlorures par addition : C^6H^5Cl,Cl^2 ; C^6H^5Cl,Cl^4 ; C^6H^5Cl,Cl^6 ; $C^6H^4Cl^2,Cl^2$; etc. Tous ces produits

d'addition perdent de l'acide chlorhydrique par l'action de la chaleur ou des alcalis, et engendrent, comme on l'a vu plus haut, diverses benzines chlorées :

$$C^6H^5Cl,Cl^4 - 2HCl = C^6H^3Cl^3,$$
$$C^6H^5Cl,Cl^6 - 3HCl = C^6H^2Cl^4, \text{ etc.}$$

9. Brome, iode, fluor. — Le *brome* attaque la benzine beaucoup plus lentement que le chlore. A la lumière solaire, il donne un *hexabromure de benzine*, $C^6H^6Br^6$, analogue à l'hexachlorure de Mitscherlich, et cristallisé en fines aiguilles. Il agit mieux en présence d'un peu d'iode, en formant des dérivés bromés analogues aux dérivés chlorés et comportant des isoméries semblables. Voici la liste des benzines bromées :

	Point de fusion.	Point d'ébullition.	Densité.
Benzine monobromée	liquide	155°	1,518 à 0°
— dibromée ortho	— 1°	223°	2,003 —
— — méta	liquide	219°	1,955 à 18°
— — para	89°	219°	2,220 —
— tribromée (*s*)	119°,6	278°	— —
— — (*a*)	44°	275°	— —
— — (*v*)	87°,4	—	— —
— tétrabromée (*s*)	137°	—	— —
— — (*a*)	98°,5	329°	— —
— — (*v*)	160°	—	— —
— pentabromée	260°	—	— —
— perbromée	315°	—	— —

L'*iode* pur n'agit pas sur la benzine, même bouillante. Mais, si l'on fait intervenir simultanément l'iode et l'acide iodique (Kékulé), on obtient des dérivés de substitution. Le plus important est la *benzine monoiodée*, C^6H^5I, liquide bouillant à 188°, de densité 1,69 à 15°, moins stable que les composés chlorés et bromés correspondants.

Le *fluor* engendre également des produits substitués de la benzine.

En outre, les éléments halogènes concourent ensemble à la production de dérivés substitués mixtes dont le nombre est très considérable.

III. — *Action de l'acide nitrique.*

1. L'action de l'acide nitrique sur la benzine est extrêmement remarquable à tous les points de vue : soit parce qu'elle est le type des actions du même acide sur une multitude de carbures d'hydrogène et de substances oxygénées ; soit parce que ses produits donnent lieu à de grandes applications industrielles, notamment à la production artificielle de matières colorantes nombreuses.

2. Nitrobenzine. — En faisant agir à froid l'acide nitrique fumant sur la benzine, il se développe une réaction vive, accompagnée d'un dégagement de chaleur notable. La benzine, versée peu à peu dans 4 à 5 parties d'acide, se dissout entièrement ; si les corps sont purs et convenablement refroidis, il n'y a aucun développement de gaz. La dissolution, étant étendue d'eau, laisse séparer une matière huileuse, découverte par Mitscherlich en 1834. C'est la nitrobenzine ou *benzine nitrée*, $C^6H^5\text{-}AzO^2$, que l'on peut représenter comme la benzine dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par la vapeur nitreuse AzO^2 :

$$C^6H^6 + AzO^3H = C^6H^5\text{-}AzO^2 + H^2O.$$

Cette réaction dégage 36,6 Calories, nombre qui se retrouve dans toutes les substitutions nitrées de la série aromatique.

En grand, la nitrobenzine se prépare en laissant écouler peu à peu un mélange de 2 parties d'acide nitrique et de 1 partie d'acide sulfurique, dans 2 parties de benzine soigneusement agitée et refroidie. Elle est insoluble dans le mélange acide et se sépare par le repos.

3. La nitrobenzine est liquide. Elle cristallise par le froid en aiguilles jaunes, fusibles à + 3°. Elle est plus lourde que l'eau; sa densité à 15° est 1,186. Elle est jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans l'acide acétique concentré et dans l'acide sulfurique. Son odeur est forte et rappelle grossièrement celle des amandes amères; cette propriété la fait employer comme parfum sous le nom d'*essence de mirbane*. Elle bout à 209°,4; sa vapeur détone sous l'influence de la température rouge. Ce dernier phénomène est une conséquence de ce que la nitrobenzine renferme à la fois des éléments nitriques, *comburants*, et des éléments hydrocarburés, *combustibles;* il est commun à tous les dérivés organiques nitrés. La nitrobenzine est toxique.

4. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la nitrobenzine est transformée en une matière azotée et alcaline, l'*aniline :*

$$C^6H^5\text{-}AzO^2 + 3H^2 = 2H^2O + C^6H^5\text{-}AzH^2 \text{ (Aniline)}.$$

Cette transformation, découverte par Zinin, est fondamentale ; elle réalise la métamorphose d'un carbure d'hydrogène, la benzine, dans une base, l'aniline, laquelle en est le dérivé ammoniacal :

$$C^6H^6 + AzH^3 = C^6H^5\text{-}AzH^2 + H^2.$$

La réaction est aussi fort importante au point de vue pratique, l'aniline servant à la fabrication de matières très employées et notamment à celle de nombreuses couleurs.

La nitrobenzine intervient comme oxydant dans diverses réactions, par exemple dans la production de la quinoléïne (voy. ce mot).

5. Dinitrobenzines. — En traitant à l'ébullition la nitrobenzine par l'acide nitrique fumant, et mieux encore en faisant intervenir un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, on obtient un autre composé, cristallisé en belles aiguilles, fusible à 85°,5 ; on le précipite par l'eau de sa solution dans les acides, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool : c'est la *dinitrobenzine ordinaire* ou *benzine métadinitrée*, $C^6H^4\text{=}(AzO^2)^2_{1.3}$, laquelle résulte de la réaction de 2 molécules d'acide nitrique sur la benzine (H. Sainte-Claire Deville) :

$$C^6H^6 + 2AzO^3H = C^6H^4\text{=}(AzO^2)^2 + 2H^2O.$$

Cette réaction est accompagnée par un dégagement de 72,4 Calories ou 36,2 × 2.

Simultanément une *benzine orthodinitrée*, $C^6H^4\text{=}(AzO^2)^2_{1.2}$, et une *benzine paradinitrée*, $C^6H^4\text{=}(AzO^2)^2_{1.4}$, se forment aussi, mais en petite quantité ; elles sont d'autant moins rares que la réaction a été opérée à température plus haute.

6. Par des réactions analogues à celles qui forment l'aniline aux dépens de la nitrobenzine, la réduction par l'hydrogène change les benzines dinitrées, $AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2$, en *anilines nitrées*, $AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}AzH^2$, et même, si l'action réductrice est poussée plus loin, en *phénylènediamines*, $AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}AzH^2$ ou $C^6H^4\text{=}(AzH^2)^2$.

Ces transformations sont analogues à celle indiquée plus haut pour la nitrobenzine.

7. Trinitrobenzines. — En faisant agir sur la métadinitrobenzine, à chaud et pendant longtemps, un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique fumant, on obtient la *benzine trinitrée symétrique*, $C^6H^3{\equiv}(AzO^2)^3_{1.3.5}$, fusible à 121°; celle-ci est engendrée par l'action de 3 molécules d'acide nitrique sur la benzine (M. Hepp) :

$$C^6H^6 + 3AzO^3H = C^6H^3{\equiv}(AzO^2)^3 + 3H^2O.$$

En même temps il se produit un peu de *benzine trinitrée asymétrique*, $C^6H^3{\equiv}(AzO^2)^3_{1.2.4}$.

8. Dérivés nitrés et halogénés. — On a également préparé des composés chloronitrés, nombreux (M. Jungfleisch), bromonitrés, iodonitrés, en faisant agir l'acide nitrique fumant sur les dérivés chlorés, bromés ou iodés de la benzine. Ils donnent lieu à de nombreuses isoméries sur lesquelles nous ne nous étendrons pas ici. Ils fournissent par réduction des anilines substituées variées.

9. Les faits précédents montrent que, dans la benzine, la molécule nitreuse AzO^2 se substitue à l'hydrogène avec facilité et à la façon des éléments halogènes. C'est là une propriété qui ne s'observe pas, dans des conditions analogues, avec les carbures de la série grasse ; nous la retrouverons, au contraire, à peu près identique, avec les autres carbures aromatiques.

IV. — *Action de l'acide sulfurique.*

1. L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique sont sans action sur la benzine. Au contraire, l'acide sulfurique fumant donne lieu directement à des combinaisons remarquables par leurs applications, et présentant d'ailleurs cet intérêt qu'elles servent de types à toutes les combinaisons du même genre, c'est-à-dire à tous les *composés sulfonés* ou *sulfoconjugués* fournis par les autres carbures aromatiques. Il y a plus ; la facilité avec laquelle ils forment des dérivés sulfonés est un des caractères les plus marqués, non seulement des carbures aromatiques, mais encore des composés aromatiques en général.

2. L'acide sulfurique monohydraté et froid est sans action immédiate sur la benzine, qu'il attaque cependant très lentement; à chaud, l'attaque devient plus active. L'acide sulfurique fumant dissout aisément ce carbure en produisant, suivant les conditions et les proportions relatives, quatre types de réactions différents :

Benzolsulfone	$2C^6H^6 + SO^4H^2 - 2H^2O = (C^6H^5)^2{=}SO^2$,
Acide benzolsulfonique.....	$C^6H^6 + SO^4H^2 - H^2O = C^6H^5{-}SO^3H$,
Acides benzoldisulfoniques....	$C^6H^6 + 2SO^4H^2 - 2H^2O = C^6H^4{=}(SO^3H)^2$.
Acide benzoltrisulfonique.....	$C^6H^6 + 3SO^4H^2 - 3H^2O = C^6H^3{\equiv}(SO^3H)^3$.

Le dérivé monosulfoné ou acide benzolsulfonique est un acide monobasique. Les dérivés disulfonés ou acides benzoldisulfoniques, sont des acides bibasiques; ils existent sous trois états isomériques, comme tous les dérivés disubstitués de la benzine. Le dérivé trisulfoné ou acide benzoltrisulfonique est un acide tribasique. Quant au sulfone, qui est un corps neutre, il constitue un dérivé sulfoné d'un genre particulier, l'acide monosulfonique agissant, lors de sa formation, comme l'acide sulfurique lui-même, pour sulfoner une seconde molécule de benzine :

(Acide benzolsulfonique) $C^6H^5{-}SO^3H + C^6H^6 - H^2O = C^6H^5{-}SO^2{-}C^6H^5$ (Benzolsulfone).

Ces réactions peuvent être comparées à celles de l'acide sulfurique sur les carbures non saturés de la série grasse. L'acide éthylsulfurique, par exemple, produit en combinant l'acide sulfurique avec l'éthylène, est monobasique comme l'acide benzolsulfonique ; tous deux forment des sels de chaux, de baryte, de plomb, solubles dans l'eau, alors que les sulfates correspondants sont insolubles. Toutefois des différences importantes distinguent les deux composés.

L'acide éthylsulfurique est engendré par le carbure et l'acide sans séparation d'eau (voy. p. 83), alors que la formation de l'acide sulfoné entraîne une élimination d'eau. L'acide éthylsulfurique est un éther aisément décomposable par l'eau en donnant un produit d'hydratation du carbure, l'alcool éthylique, et aussi de l'acide sulfurique ; si l'acide benzolsulfonique, qui est singulièrement plus stable, donne du phénol par une réaction rappelant la production de l'alcool, ce n'est que sous l'action de réactifs énergiques comme la potasse en fusion et en produisant, non pas un dérivé d'hydratation du carbure, mais un produit d'oxydation, le phénol, C^6H^5-OH, non pas de l'acide sulfurique, mais de l'acide sulfureux. On remarquera d'ailleurs que la formule ci-dessus présente l'acide benzolsulfonique comme un éther sulfureux du phénol ou encore comme un dérivé de substitution du groupe $-SO^3H$ à H dans la benzine. Lorsque, dans un composé de ce genre, OH- du groupe $-SO^3H$ est remplacé par un second radical hydrocarburé, le produit est, comme il a été dit, un *sulfone ;* il est dépourvu de propriétés acides.

3. Benzolsulfone, $(C^6H^5)^2{=}SO^2$. — Ce corps, appelé aussi *benzinosulfuride*, *sulfobenzide*, *diphénylsulfone*, ou [*benzène-sulfone-benzène*], est cristallisé. Il fond à 128° et ne s'unit ni aux bases ni aux acides (Mitscherlich).

4. Acide benzolsulfonique, C^6H^5-SO^3H. — Nommé aussi *acide benzinosulfurique* et *acide phénylsulfureux*, il a été découvert par Mitscherlich.

On le prépare en traitant la benzine, à sa température d'ébullition, par son volume d'acide sulfurique concentré ; on étend d'eau, on sature par le carbonate de chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et on évapore : le benzolsulfonate de chaux cristallise. On isole l'acide en décomposant le sel de chaux par une quantité proportionnelle d'acide oxalique et en évaporant au bain-marie ; il cristallise avec une molécule d'eau, en grandes tables rectangulaires, hygroscopiques.

L'acide benzolsulfonique prend encore naissance par l'oxydation de l'*acide benzolsulfinique*, C^6H^5-SO^2H (M. Otto).

Chauffé avec l'hydrate de potasse en fusion, vers 250° à 300°, l'acide benzolsulfonique se détruit en produisant un dérivé d'oxydation de la benzine, le phénol C^6H^6O, en même temps qu'un sulfite alcalin. Le phénol demeure sous la forme de phénol potassé, C^6H^5-OK, tandis que l'hydrate alcalin en fusion oxyde partiellement le sulfite et le change en sulfate (Dusart, Wurtz, Kékulé) :

$$C^6H^5\text{-}SO^3H + 3\,KOH = C^6H^5\text{-}OK + SO^3K^2 + 2\,H^2O.$$

Cette réaction est générale pour les dérivés sulfonés acides. Pratiquée sur les dérivés monosulfonés aromatiques, elle donne naissance à des phénols monoatomiques.

Chauffé sous forme de sel alcalin avec le cyanure de potassium, l'acide benzolsulfonique donne un dérivé azoté qui n'est autre chose que le nitrile de l'acide

benzolcarbonique ou acide benzoïque, le *benzonitrile*, C^6H^5-CAz. En même temps il se produit un sulfite (M. Merz) :

$$C^6H^5\text{-}SO^3Na + KCAz = C^6H^5\text{-}CAz + SO^3NaK.$$

Comme la précédente, cette réaction est générale; elle se reproduit analogue avec tous les acides sulfonés aromatiques. Il en est de même encore de la suivante :

Un sel de l'acide benzolsulfonique, mélangé de formiate alcalin et porté au rouge, donne un sulfite et un benzoate (M. V. Meyer) :

$$C^6H^5\text{-}SO^3K + CHO^2\text{-}K = C^6H^5\text{-}CO^2K + SO^3HK.$$

Cette réaction réalise la fixation des éléments du gaz carbonique sur la benzine.

Les benzolsulfonates, C^6H^5-SO^3M, sont solubles dans l'eau et bien cristallisés. Traités par le perchlorure de phosphore, ils donnent le *chlorure benzolsulfonique*, C^6H^5-SO^2-Cl (Gerhardt et Chiozza).

5. Acides benzoldisulfoniques, $C^6H^4{=}(SO^3H)^2$. — Ces acides sont appelés aussi *acides phénylènedisulfureux ;* on en connaît 3 isomères.

L'*acide orthobenzoldisulfonique* (1.2) ne se forme que par des réactions indirectes.

On obtient l'*acide métabenzoldisulfonique* (1.3) et l'*acide parabenzoldisulfonique* (1.4) en chauffant au-dessus de 200° la benzine avec son volume d'acide sulfurique fumant. En diluant le produit, en le neutralisant par le carbonate de chaux, en filtrant pour enlever le sulfate de chaux, et en concentrant la liqueur, on obtient les sels de chaux des deux acides ; en précipitant la même liqueur par le carbonate de potasse, on produit les sels de potasse qui cristallisent aisément. Le dérivé méta domine ; mais, quand l'action de la chaleur sur le mélange acide a été prolongée, il s'est changé peu à peu en dérivé para.

L'action de la potasse en fusion sur les acides benzoldisulfoniques est importante ; celle que subit le dérivé méta peut servir de type pour la plupart des dérivés disulfonés aromatiques.

Le dérivé méta, en effet, sous l'action de la potasse fondante, donne 2 fois la réaction que produit un acide monosulfoné dans les mêmes circonstances; il donne deux fois la réaction génératrice de la fonction phénol : il se produit un phénol diatomique et un sulfite (Garrick) :

$$C^6H^4{=}(SO^3H)^2 + 4\,KOH = C^6H^4{=}(OH)^2 + 2\,SO^3K^2 + 2\,H^2O.$$

Le phénol diatomique est la *résorcine* ou *métadioxybenzol*.

La résorcine se produit de même avec le dérivé para qui, par exception, ne fournit pas ainsi le paradioxybenzol correspondant ou hydroquinone, mais subit une transformation moléculaire.

D'autre part, les sels des deux isomères, méta et para, chauffés avec le cyanure de potassium, donnent deux fois la même réaction que l'acide monosulfoné ; mais, ici, l'un produit le *nitrile* de l'*acide métabenzoldicarbonique* ou *isophtalique*, $C^6H^4{=}(CO^2H)^2{}_{1.3}$; l'autre, celui de l'*acide parabenzoldicarbonique* ou *téréphtalique*, $C^6H^4{=}(CO^2H)^2{}_{1.4}$.

V. — *Action des acides divers.*

1. Acide carbonique. — Les combinaisons de l'acide sulfurique et de la benzine sont les types des combinaisons du même carbure avec les acides bibasiques.

En particulier, l'acide carbonique, CO^3H^2, donne avec la benzine des dérivés formés avec élimination d'eau; une molécule de benzine et une molécule d'acide carbonique donnent ainsi l'acide benzoïque, C^6H^5-CO^2H :

$$C^6H^6 + CO^3H^2 - H^2O = C^6H^5\text{-}CO^2H.$$

Les *acides benzolcarboniques* ou *benzinocarboniques* ainsi formés sont nombreux et importants; certains sont connus sous plusieurs états isomériques différents. Voici leur liste :

Acide benzoïque.....	$C^6H^5(CO^2H)$,
— phtalique.....	$C^6H^4(CO^2H)^2$,
— trimellique.....	$C^6H^3(CO^2H)^3$,
— pyromellique.....	$C^6H^2(CO^2H)^4$,
— benzolpentacarbonique.....	$C^6H\ (CO^2H)^5$,
— mellique.....	$C^6\ (CO^2H)^6$,

Ils se produisent dans de nombreuses réactions qui seront indiquées à propos de chacun d'eux. Nous dirons seulement ici qu'ils peuvent être produits par l'union directe de l'anhydride carbonique CO^2 et de la benzine, en présence du chlorure d'aluminium anhydre (MM. Friedel et Crafts).

On trouve aussi dans les dérivés de la benzine et de l'acide carbonique des corps comparables au benzolsulfone (voy. p. 152). Tel est le *benzone* ou *benzophénone*, C^6H^5-CO-C^6H^5, substance neutre, cristallisée, appartenant au groupe des acétones, engendrée par l'union de 2 molécules de benzine avec 1 molécule d'acide carbonique, et élimination de 2 molécules d'eau :

$$2\,C^6H^6 + CO^3H^2 - 2\,H^2O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

2. Acide hypochloreux. — L'acide hypochloreux se combine directement à la benzine pour former l'*éther trichlorhydrique de la phénose*, $C^6H^9O^3Cl^3$ (Carius); la phénose elle-même, $C^6H^{12}O^6$, est une matière sucrée isomère de la glucose :

$$C^6H^6 + 3\,ClOH = C^6H^9O^3Cl^3.$$

3. Acide sulfureux. — De même que l'acide sulfurique donne avec la benzine les acides benzolsulfoniques, de même l'acide sulfureux forme les *acides benzolsulfiniques :*

Acide benzolsulfinique.....	$C^6H^6 + SO^3H^2 - H^2O = C^6H^5\text{-}SO^2H$,
Acide benzoldisulfinique.....	$C^6H^6 + 2\,SO^3H^2 - 2\,H^2O = C^6H^4(SO^2H)^2$.

Ces composés ne se produisent que par voie indirecte, notamment par réduction des dérivés sulfoniques, par exemple au moyen du zinc en poussière. Oxydables facilement, ils régénèrent les acides sulfoniques par fixation d'oxygène.

§ 4. — Toluène.

C^7H^8. C^6H^5-CH^3.

1. Historique. — Le toluène ou *méthylbenzine*, appelé aussi *méthylphène* et [*méthylbenzène*], a été découvert, en 1838, par Pelletier et Walter. Il a été étudié d'abord par H. Sainte-Claire Deville, qui l'a retiré du baume de Tolu. Mansfield l'a extrait du goudron de houille. Sa synthèse a été faite par MM. Fittig et Tollens (voie humide) et par M. Berthelot (voie pyrogénée). H. Sainte-Claire Deville l'a changé en acide benzoïque; M. Cannizzaro, en alcool benzylique ; MM. Berthelot et Limpricht, en anthracène; Wurtz, en crésylol; MM. Vogt et Henninger, en orcine, etc. Il est fort employé comme générateur de matières colorantes.

2. Formations par synthèse. — Le toluène se forme par la réaction de la *benzine* naissante sur le *formène* naissant :

$$C^6H^6 + CH^4 = C^6H^5\text{-}CH^3 + H^2.$$

1° D'après une méthode très générale, en traitant par le sodium un mélange de *benzine bromée* et d'*éther méthyliodhydrique* (MM. Fittig et Tollens) :

$$C^6H^5Br + CH^3I + Na^2 = C^6H^5\text{-}CH^3 + NaI + NaBr.$$

2° En distillant ensemble un *benzoate* et un *acétate* (M. Berthelot) ;

3° En dirigeant un courant d'*éther méthylchlorhydrique* dans de la *benzine* additionnée de *chlorure d'aluminium anhydre* (MM. Friedel et Crafts) ;

$$C^6H^6 + CH^3Cl = C^6H^5\text{-}CH^3 + HCl.$$

4° En décomposant par la chaleur rouge un mélange de *styrolène* et d'*hydrogène* (M. Berthelot) :

$$2\,C^8H^8 + H^2 = 2\,C^7H^8 + C^2H^2.$$

Cette réaction permet de former le toluène de toutes pièces, le styrolène dérivant immédiatement de l'acétylène (p. 73), et celui-ci des éléments ; elle indique l'une des origines du toluène dans les produits des décompositions pyrogénées et notamment dans le goudron de houille.

3. Formations par analyse. — Le toluène se produit encore :

1° Dans la réaction ménagée de l'hydrogène naissant (acide iodhydrique à 280°) sur les corps de la série benzoïque, tels que l'*essence d'amandes amères*, C^7H^6O, l'*acide benzoïque*, $C^7H^6O^2$, la *toluidine*, C^7H^9Az, etc. (M. Berthelot) ;

2° Dans le dédoublement régulier des *acides toluiques*, $C^8H^8O^2$, sous l'influence d'un alcali (Noad) :

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H = C^6H^5\text{-}CH^3 + CO^2 ;$$

3° Dans la décomposition par la chaleur du baume de Tolu, du sang-dragon et de diverses autres résines.

4. Préparation. — On a déjà indiqué (p. 145) la préparation du toluène au moyen du goudron de houile. Dans le traitement des huiles légères de ce goudron, il constitue le produit distillant au voisinage de 110°.

5. Propriétés. — Le toluène est un liquide mobile, très réfringent, doué d'une odeur analogue à la benzine, mais plus pénétrante. Sa densité à 15° est 0,872. Il bout à 110°. Il dissout l'eau en quantité notable. Ses réactions sont généralement les mêmes que celles de la benzine.

6. Action de la chaleur. — Le toluène, dirigé dans un tube rouge de feu, se décompose en perdant de l'hydrogène, et forme des carbures plus condensés, tels que le *ditolyle*, $C^{14}H^{14}$, carbure cristallisé, analogue au diphényle (p. 147), et surtout l'*anthracène*, $C^{14}H^{10}$, autre carbure cristallisé sur lequel nous reviendrons (M. Berthelot) :

$$2\,(C^6H^5\text{-}CH^3) = H^2 + CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \text{ (Ditolyle)} ;$$

$$2\,(C^6H^5\text{-}CH^3) = 3\,H^2 + C^6H^4\text{=}(CH)^2\text{=}C^6H^4 \text{ (Anthracène)}.$$

Ce n'est pas tout. Une autre portion du toluène régénère de la *benzine*, avec production complémentaire d'acétylène ; ce dernier carbure s'unit, à mesure et presque en totalité, avec une partie de la benzine, pour donner de la *naphtaline*, $C^{10}H^8$:

$$2\,C^6H^5\text{-}CH^3 = 2\,C^6H^6 + C^2H^2 + H^2,$$

$$C^6H^6 + 2\,C^2H^2 = C^{10}H^8 + H^2.$$

Il se forme ainsi beaucoup de benzine et de naphtaline.

7. Hydrogène. — Le toluène, chauffé à 280° avec une grande quantité d'acide

iodhydrique, se change en une série de carbures plus hydrogénés, les *hydrotoluènes*, parmi lesquels figure un naphtène ou méthylparaffène, très stable, l'*hexahydrotoluène*, C^7H^{14}, appelé aussi *hexahydrométhylbenzine* et bouillant à 97°; finalement, il se produit un carbure saturé, plus difficile à obtenir, l'*hydrure d'heptylène*, C^7H^{16}.

8. Oxygène. — Le toluène, traité par les agents oxydants, se change lentement en *acide benzoïque* (H. Sainte-Claire Deville) :

$$C^6H^5\text{-}CH^3 + 3\,O = H^2O + C^6H^5\text{-}CO^2H \text{ (Acide benzoïque).}$$

La réaction se produit à froid avec le permanganate de potasse, ou bien à l'ébullition, avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique étendu; elle peut encore être effectuée par l'action de l'acide nitrique dilué et chaud. Des réactions semblables sont fournies par tous les dérivés méthylés de la benzine, chaque groupe méthylique $-CH^3$ engendrant, par oxydation, une fonction acide, c'est-à-dire un groupement $-CO^2H$.

Avec l'acide chlorochromique, CrO^2Cl^2, l'oxydation du toluène est plus limitée; la réaction, comme la précédente, est générale, mais applicable avec une facilité particulière aux benzines méthylées. Avec le toluène, l'acide chlorochromique se combine tout d'abord en un composé cristallin, $C^7H^8,2CrO^2Cl^2$, que l'eau décompose en donnant de l'*aldéhyde benzoïque*, $C^6H^5\text{-}COH$ (M. Étard) :

$$C^6H^5\text{-}CH^3 + 2\,CrO^2Cl^2 = C^6H^5\text{-}CH^3,2\,CrO^2Cl^2;$$

$$C^6H^5\text{-}CH^3,2\,CrO^2Cl^2 + H^2O = 4\,HCl + 2\,CrO^2 + C^6H^5\text{-}COH.$$

On peut même oxyder directement le toluène bouillant par l'oxygène libre, en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Il se forme ainsi un des *crésylols*, C^7H^8O ou $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$ (MM. Friedel et Crafts).

Par des réactions indirectes, d'autres composés d'oxydation du toluène peuvent encore prendre naissance. Tels sont: l'*alcool benzylique*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH$, les *acides oxybenzoïques*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$, les *acides dioxybenzoïques* $(OH)^2=C^6H^3\text{-}CO^2H$, etc.

Enfin, l'action oxydante étant poussée très loin, le toluène perd son groupe forménique et se transforme en benzine. C'est ce qui s'observe quand on le chauffe à 250° avec l'oxyde de mercure (M. de Lalande) :

$$C^6H^5\text{-}CH^3 + 3\,HgO = C^6H^6 + CO^2 + H^2O + 3\,Hg.$$

L'ozone agissant sur le toluène refroidi à 0° produit l'*ozotoluène*, $C^7H^8O^6$, masse blanche, amorphe, détonant par le choc, analogue à l'*ozobenzène* (M. Renard).

I. — *Action du chlore.*

1. Le chlore et le toluène donnent lieu à des dérivés remarquables, étudiés principalement par H. Sainte-Claire Deville et par M. Beilstein. Ces dérivés diffèrent suivant les circonstances de leur production.

1° A froid et sous l'action d'une lumière vive, il se produit des composés d'addition, qui subissent en même temps une substitution plus ou moins avancée; tels sont le *dichlorure de toluène dichloré*, $C^7H^6Cl^2,Cl^2$, l'*hexachlorure de toluène dichloré*, $C^7H^6Cl^2,Cl^6$, le *dichlorure de toluène trichloré*, $C^7H^5Cl^3,Cl^2$ (H. Sainte-Claire Deville, M. Pieper).

2° A froid ou à chaud, mais en présence d'un peu d'iode ou de chlorure de molybdène, on obtient toute une série des produits de substitution chlorée du toluène, semblables aux dérivés chlorés de la benzine, très stables et indécompo-

sables comme ces derniers par la potasse et par les sels ; par exemple, 2 *toluènes chlorés*, C^7H^7Cl, bouillant à 157° et à 160° ; 2 *toluènes dichlorés*, $C^7H^6Cl^2$, bouillant vers 200° ; etc.

3° En opérant à la température d'ébullition du toluène (fig. 41), sans addition des réactifs précités, on obtient également des corps dérivant, comme les précédents, du toluène par substitution du chlore à l'hydrogène ; mais ces composés

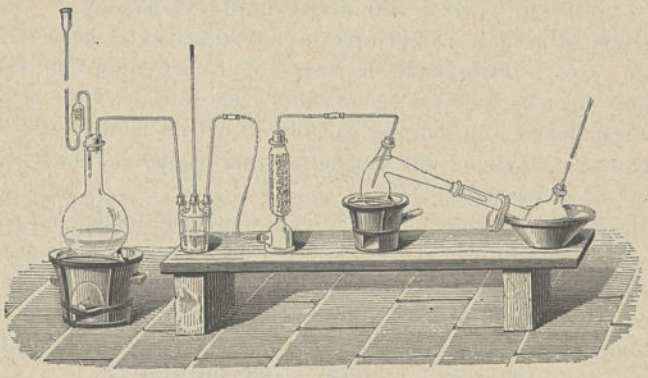


Fig. 41. — Action du chlore sur le toluène bouillant.

ne sont pas identiques à ceux que fournit la réaction qui précède. Ils sont un peu moins volatils et se distinguent surtout parce qu'ils perdent facilement leur chlore par voie de double décomposition.

2. Par exemple, le *toluène monochloré*, C^7H^7Cl, obtenu en suivant la dernière méthode, bout à 176° et a pour densité 1,107 à 14° ; c'est un véritable éther chlorhydrique, analogue par ses réactions au formène chloré : on le désigne aussi sous les noms d'*éther benzylchlorhydrique* ou de *chlorure de benzyle* (M. Cannizzaro). Chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, il produit du chlorure de potassium et l'*éther benzylacétique*, $C^7H^7\text{-}C^2H^3O^2$; celui-ci, traité lui-même par la potasse, fournit de l'*alcool benzylique*, $C^7H^7\text{-}OH$, et de l'acétate de potasse :

$$C^7H^7\text{–}Cl + K\text{–}C^2H^3O^2 = KCl + C^7H^7\text{–}C^2H^3O^2 ;$$
$$C^7H^7\text{–}C^2H^3O^2 + KOH = C^7H^7\text{–}OH + K\text{–}C^2H^3O^2.$$

3. De même, le *toluène bichloré*, $C^7H^6Cl^2$, préparé à chaud, est un mélange de plusieurs isomères. L'un, appelé parfois *chlorure de benzylidène*, bout à 204°, et a pour densité 1,2699 à 10° ; il se transforme aisément en *aldéhyde benzoïque*, c'est-à-dire en essence d'amandes amères, C^7H^6O, par l'action de l'eau à 140° :

$$C^7H^6Cl^2 + H^2O = C^7H^6O + 2\,HCl.$$

L'essence d'amandes amères, traitée par le perchlorure de phosphore, reproduit le même composé chloré à l'état pur (Cahours).

4. Le *toluène trichloré*, $C^7H^5Cl^3$, préparé à chaud, est également un mélange de divers isomères, dont l'un, le *trichlorure benzoïque*, liquide bouillant à 214°, de densité 1,380 à 14°, est décomposé par les alcalis comme le formène trichloré ; il donne ainsi naissance au *benzoate de potassium :*

$$C^7H^5Cl^3 + 4\,KOH = C^7H^5O^2K + 3\,KCl + 2\,H^2O.$$

Cet isomère peut être obtenu isolément au moyen du perchlorure de phosphore et du *chlorure benzoïque*, C^7H^5OCl, lequel résulte lui-même de l'action du même réactif sur l'*acide benzoïque*, $C^7H^8O^2$: il bout à 213° (Limpricht).

5. Enfin on a isolé, toujours dans les produits de l'action du chlore sur le toluène à chaud, deux *toluènes quadrichlorés* isomères, $C^7H^4Cl^4$, dont l'un est changé par les alcalis en *acide salicylique*, $C^7H^6O^3$.

6. En résumé, il existe deux séries isomériques de dérivés chlorés du toluène : les uns analogues aux benzines chlorées, ne réagissant comme celles-ci qu'avec une extrême difficulté ; les autres comparables aux formènes chlorés et se prêtant, comme ces derniers, aux réactions les plus diverses.

On s'explique l'origine de ces isoméries remarquables, si l'on se rappelle que le toluène est formé par l'union de deux carbures, le méthane et la benzine, et si l'on admet que ces deux carbures restent jusqu'à un certain point distincts dans le composé ; c'est ce que représente la formule C^6H^5-CH^3. Quand la substitution porte sur le groupe méthyle -CH^3, le dérivé obtenu présente les propriétés des dérivés chlorés du méthane et réagit aisément ; quand la substitution porte, au contraire, sur le groupe phényle, C^6H^5-, le dérivé formé présente les propriétés des dérivés chlorés de la benzine et ne réagit qu'avec difficulté. Ajoutons qu'il existe des corps dans lesquels la substitution a été effectuée simultanément dans le méthyle et dans le phényle, et qui dès lors présentent simultanément les deux caractères précédents.

Le *chlorure de benzyle*, C^6H^5-CH^2Cl, bouillant à 176°, et le *chlorure de benzylidène*, C^6H^5-$CHCl^2$, bouillant à 204°, appartiennent au premier groupe.

Le *toluène orthochloré* $C^6H^4Cl_2$-$CH^3{}_1$, bouillant à 157°, le *toluène parachloré*, $C^6H^4Cl_4$-$CH^3{}_1$, bouillant à 162°, et le *toluène dichloré asymétrique*, $C^6H^3Cl^2{}_{3.4}$-$CH^3{}_1$, bouillant à 207°, appartiennent au second groupe.

Enfin le *chlorure de benzyle parachloré*, $C^6H^4Cl_4$-CH^2Cl_1, le *chlorure de benzyle dichloré*, $C^6H^3Cl^2$-CH^2Cl, et le *chlorure de benzylidène chloré*, C^6H^4Cl-$CHCl^2$, appartiennent au troisième groupe.

Aux dérivés chlorés résultant de l'action directe du chlore sur le toluène viennent s'ajouter d'autres isomères obtenus par voie indirecte, mais rentrant tous dans le cadre qui vient d'être tracé.

7. Le brome et l'iode fournissent des *dérivés bromés* et *iodés* analogues.

II. — *Action de l'acide nitrique.*

1. L'acide nitrique agit sur le toluène comme sur la benzine ; il forme des dérivés de substitution nitrée (voy. p. 150).

2. Mononitrotoluènes. — L'acide nitrique fumant dissout le toluène en donnant trois *toluènes mononitrés*, CH^3-C^6H^4-AzO^2.

Parmi ces produits, le *paranitrotoluène*, $CH^3{}_1$-C^6H^4-$AzO^2{}_4$ (H. Sainte-Claire Deville), est celui qui se forme en plus grande abondance. Il est cristallisé lorsqu'il est absolument pur de ses isomères, mais la présence de ceux-ci lui donne la forme liquide. Il fond à 54° et bout à 238° ; il possède une odeur marquée d'amandes amères.

L'*orthonitrotoluène*, $CH^3{}_1$-C^6H^4-$AzO^2{}_2$ (M. Rosenstiehl), ne se forme qu'en petites quantités dans les mêmes conditions. C'est un liquide bouillant à 223°.

Quant au *métanitrotoluène*, CH^3_4-C^6H^4-AzO^2_3 (MM. Monnet, Reverdin et Nölting), il est encore plus rare que le précédent parmi les produits de la réaction directe. On l'obtient plus aisément par l'action de l'acide azoteux sur certaines toluidines nitrées. Il est liquide d'ordinaire, mais cristallise au-dessous de 0° et fond ensuite à + 16°. Il bout à 230°.

Ces trois composés sont changés respectivement, par l'hydrogène naissant, en trois alcalis isomériques, les *toluidines* CH^3-C^6H^4-AzH^2, dans les mêmes conditions où la nitrobenzine se transforme en aniline (p. 151).

3. Dinitrotoluènes. — Par l'action de l'acide nitrique fumant, prolongée et exercée à chaud, sur le toluène ou sur les toluènes mononitrés, on obtient deux *toluènes dinitrés*, CH^3-C^6H^3=$(AzO^2)^2$.

Le plus anciennement connu, le *dinitrotoluène asymétrique*, CH^3_4-C^6H^3=$(AzO^2)^2_{2.4}$ (H. Sainte-Claire Deville), se forme en quantité prépondérante ; il est cristallisé en aiguilles et fusible à 70°. Un second, moins abondant, est aussi un *dinitrotoluène asymétrique*, CH^3_4-C^6H^3=$(AzO^2)^2_{3.4}$; il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 60°. Un troisième, encore un *dinitrotoluène asymétrique*, CH^3_4-C^6H^3=$(AzO^2)^2_{2.5}$, se produit encore en même temps ; il fond à 48°.

Deux autres dinitrotoluènes peuvent être obtenus indirectement. L'un, de formule CH^3_4-C^6H^3=$(AzO^2)^2_{2.6}$, est cristallisé en lamelles et fusible à 61°. L'autre, de formule CH^3_4-C^6H^3=$(AzO^2)^2_{3.5}$, est monoclinique et fusible à 93°. Tous deux résultent de l'action de l'acide nitreux sur diverses toluidines nitrées. Enfin un sixième isomère a été obtenu par une autre voie indirecte.

L'hydrogène naissant transforme les dinitrotoluènes en *nitrotoluidines*, CH^3-$C^6H^3(AzO^2)$-AzH^2, et même en *toluylènediamines*, CH^3-C^6H^3=$(AzH^2)^2$:

$$CH^3\text{-}C^6H^3\begin{matrix}\nearrow AzO^2\\ \searrow AzO^2\end{matrix} + 6\,H = CH^3\text{-}C^6H^3\begin{matrix}\nearrow AzH^2\\ \searrow AzO^2\end{matrix} + 2\,H^2O\,;$$

$$CH^3\text{-}C^6H^3\text{=}(AzO^2)^2 + 12\,H = CH^3\text{-}C^6H^3\text{=}(AzH^2)^2 + 4\,H^2O.$$

4. En faisant intervenir l'acide nitrique fumant mélangé d'acide sulfurique, on a obtenu deux *trinitrotoluènes* cristallisés, CH^3-C^6H^2=$(AzO^2)^3$, fusibles respectivement à 76° et à 82° (M. Wilbrand ; MM. Beilstein et Kühlberg).

III. — *Action de l'acide sulfurique.*

L'acide sulfurique fumant forme avec le toluène des dérivés semblables à ceux qu'il produit avec la benzine. Les modes de production étant les mêmes, nous nous bornerons à donner la liste des plus importants parmi ces dérivés :

Acides toluolsulfoniques (ortho, méta et para)..... CH^3-C^6H^4-SO^3H,
Acides toluoldisulfoniques (5 isomères)..... CH^3-C^6H^3=$(SO^3H)^2$,
Acide toluoltrisulfonique..... CH^3-C^6H^2=$(SO^3H)^3$.

Les réactions des acides toluolsulfoniques sont analogues à celles des acides benzolsulfoniques (voy. p. 152).

Les trois acides toluolsulfoniques sont cristallisés et donnent des sels qui cristallisent également. Le dérivé para se forme le plus abondamment dans l'action de l'acide sulfurique sur le carbure ; ses deux isomères ne se produisent ainsi qu'en faible proportion. Chacun d'eux, traité par la potasse en fusion, se change en un *crésylol*, CH^3-C^6H^4-OH, correspondant.

Les toluènes chlorés, bromés, iodés, donnent également des dérivés sulfonés.

§ 5. — Carbures méthylbenzéniques.

1. On a vu plus haut (p. 138) que la benzine et le formène produisent, en dehors du toluène, une série de carbures homologues de la benzine ou *carbures méthylbenzéniques*. Mais, tandis qu'il n'existe qu'une seule méthylbenzine, c'est-à-dire qu'un seul toluène, des isoméries multiples s'observent pour les termes suivants, conformément à ce qui arrive d'ordinaire pour les produits de plusieurs substitutions opérées sur la molécule de benzine.

2. Diméthylbenzines, C^8H^{10} ou $C^6H^4(CH^3)^2$. — Ces carbures, qui sont encore appelés *xylols* et plus souvent *xylènes*, résultent de la fixation de 2 molécules forméniques sur la benzine; ils sont au nombre de trois (*ortho*, *méta*, *para*). Tous existent dans le goudron de houille (Cahours).

Ils peuvent être obtenus au moyen des deux carbures naissants; par exemple, en traitant par le sodium l'un des toluènes bromés (ortho, méta, para), mélangé d'éther méthyliodhydrique (M. Fittig) :

$$CH^3\text{-}C^6H^4Br + CH^3I + 2Na = NaI + NaBr + CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3.$$

D'une manière générale, leurs réactions sont calquées sur celles du toluène, et leurs dérivés chlorés, nitrés, oxydés, sulfonés, s'obtiennent par des moyens semblables.

3. Orthodiméthylbenzine, $C^6H^4(CH^3)^2_{1.2}$. — L'*orthoxylène* s'obtient par la réaction générale précitée, soit au moyen du toluène orthobromé. Il se produit encore, et à l'état pur, lorsqu'on traite la *cantharidine*, $C^{10}H^{12}O^4$, principe naturel existant dans les cantharides, par le sulfure de phosphore (M. Piccard) :

$$C^{10}H^{12}O^4 = C^3H^{10} + CO + CO^2 + H^2O.$$

C'est un liquide bouillant à 142°, solidifiable par le froid et fondant à — 26°. Oxydé par l'acide nitrique ou le permanganate de potasse, l'oxydation porte soit sur un groupe méthylique, soit sur les deux, et il fournit successivement deux acides: l'un, monobasique et analogue à l'acide benzoïque, est l'*acide orthotoluique*, $C^8H^8O^2$ ou $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$ (MM. Fittig et Bieber); l'autre, bibasique, est l'*acide orthophtalique*, $C^8H^6O^4$ ou $CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$:

$$CH^3{}_1\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3{}_2 + 3O = CH^3{}_1\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H_2 + H^2O,$$

$$CH^3{}_1\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3{}_2 + 6O = CO^2H_1\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H_2 + 2H^2O.$$

4. Métadiméthylbenzine, $C^6H^4(CH^3)^2_{1.3}$. — Appelé aussi *métaxylène* ou *isoxylène*, ce carbure constitue la plus grande partie du xylène du goudron de houille.

Il s'obtient avec le toluène métabromé, l'éther méthyliodhydrique et le sodium.

On le produit encore en traitant le toluène par l'éther méthylchlorhydrique, CH^3Cl, en présence du chlorure d'aluminium anhydre (MM. Friedel et Crafts):

$$C^6H^5\text{-}CH^3 + CH^3Cl = C^6H^4(CH^3)^2 + HCl;$$

il est alors mélangé d'un peu de paradiméthylbenzine.

La métadiméthylbenzine est liquide, bout à 139°,8 et a pour densité 0,878 à 0°. Elle se distingue de ses isomères en ce qu'elle est difficilement attaquable par l'acide nitrique étendu. L'acide chromique l'oxyde en donnant l'acide métatoluique et l'acide métaphtalique.

5. Paradiméthylbenzine, $C^6H^4(CH^3)^2_{1.4}$. — Le *paraxylène* peut être isolé du mélange des xylènes du goudron de houille, en agitant ce mélange avec l'acide sulfurique, qui le laisse inattaqué, mais dissout ses deux isomères.

Il résulte de l'action du sodium sur un mélange de toluène parabromé et d'éther méthyliodhydrique.

Il constitue un liquide solidifiable par le refroidissement en cristaux fusibles à + 15°. Il bout à 136°, et sa densité à 19° est 0,8621.

L'acide nitrique et l'acide chromique, en l'oxydant, le changent en acide paratoluique, puis en acide paraphtalique remarquable par sa grande insolubilité dans l'eau et dans divers autres liquides.

6. Triméthylbenzines, C^9H^{12} ou $C^6H^3{\equiv}(CH^3)^3$. — Les analogies avec les autres corps dérivés de la benzine par trois substitutions, font prévoir l'existence de trois triméthylbenzines, auxquelles on donne aussi les noms de *cumènes*, *cumols* ou *cumolènes*. Tous les trois existent dans le goudron de houille. Ces composés s'obtiennent synthétiquement par des réactions calquées sur celles qui viennent d'être indiquées pour les diméthylbenzines. Par oxydation, ils donnent chacun 1 acide monobasique, $C^9H^{10}O^2$ ou $CO^2H\text{-}C^6H^3{=}(CH^3)^2$, 1 acide bibasique, $C^9H^8O^4$ ou $(CO^2H)^2{=}C^6H^3\text{-}CH^3$, et 1 acide tribasique, $C^9H^6O^6$ ou $C^6H^3{\equiv}(CO^2H)^3$, suivant que la transformation porte sur 1, 2 ou 3 groupes méthyliques. Les réactions des triméthylbenzines sont d'ailleurs fort analogues à celles des méthylbenzines précédentes.

7. Mésitylène, $C^6H^3{\equiv}(CH^3)^3{}_{1.3.5}$. — Le mésitylène ou *triméthylbenzine symétrique*, est appelé aussi *triallylène*, parce qu'il se produit par polymérisation de l'allylène, C^3H^4 (voy. p. 123). Il se forme à chaud dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acétone, C^3H^6O (Kane) :

$$3\,CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 = C^6H^3{\equiv}(CH^3)^3 + 3\,H^2O.$$

Il prend aussi naissance dans l'action de l'éther méthylchlorhydrique sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium anhydre, mais en moindre quantité que son isomère, le pseudocumène (MM. Ador et Rilliet) :

$$C^6H^5\text{-}CH^3 + 2\,CH^3Cl = C^6H^3{\equiv}(CH^3)^3 + 2\,HCl.$$

C'est un liquide bouillant à 163° ; sa densité est 0,869 à 10°. Par oxydation il fournit l'*acide mésitylénique* monobasique, $(CH^3)^2{=}C^6H^3\text{-}CO^2H$, l'*acide uvitinique* bibasique, $CH^3\text{-}C^6H^3{=}(CO^2H)^2$, et l'*acide trimésique* tribasique, $C^6H^3{\equiv}(CO^2H)^3$.

8. Pseudocumène, $C^6H^3{\equiv}(CH^3)^3{}_{1.3.4}$. — La *triméthylbenzine asymétrique* se forme surtout, comme on vient de le dire, dans la réaction opérée entre le toluène, l'éther méthylchlorhydrique et le chlorure d'aluminium. Elle bout à 169°,8 ; sa densité à 0° est 0,864.

9. Hémimellithène, $C^6H^3{\equiv}(CH^3)^3{}_{1.2.3}$. — La *triméthylbenzine à substitutions voisines* se produit dans la décomposition pyrogénée du sel de chaux d'un *acide isodurylique*, $C^{10}H^{12}O^2$. Il bout à 169°.

10. Tétraméthylbenzines, $C^{10}H^{14}$ ou $C^6H^2{\equiv}(CH^3)^4$. — On connaît trois tétraméthylbenzines isomères, les *durols*. Ce qui a été dit pour les composés précédents permet de prévoir leurs propriétés, ainsi que leurs modes de production.

Le *durol* (α) ou *tétraméthylbenzine symétrique*, $C^6H^2{\equiv}(CH^3)^4{}_{1.2.4.5}$, de MM. Fittig et Jannasch, est cristallisé, fusible à 79° ; il bout à 190°. On l'obtient en faisant agir le chlorure de méthyle sur l'orthoxylol en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

Le *durol* (β), appelé aussi *isodurol* ou *tétraméthylbenzine asymétrique*, $C^6H^2{\equiv}(CH^3)^4{}_{1.2.3.5}$, est liquide et bout à 196° (M. Jannasch). Il se produit surtout

dans l'action du chlorure de méthyle sur le mésitylène en présence du chlorure d'aluminium.

Le *prehnitol* ou *tétraméthylbenzine à substitutions voisines*, $C^6H^2{\equiv}(CH^3)^4{}_{1.2.3.4}$, est un liquide bouillant à 204°; solidifiable par le froid, il fond ensuite à — 4°.

11. Pentaméthylbenzine, $C^{11}H^{16}$ ou $C^6H(CH^3)^5$. — Ce carbure se produit avec l'hexaméthylbenzine dans l'action prolongée du chlorure de méthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (MM. Friedel et Crafts). Il constitue de gros cristaux fusibles à 53°. Il bout à 231°. Oxydé, par le permanganate de potasse, il donne l'*acide benzolpentacarbonique*, $C^6H(CO^2H)^5$.

12. Hexaméthylbenzine, $C^{12}H^{18}$ ou $C^6(CH^3)^6$. — Elle se produit avec le carbure précédent. Elle se forme aussi par polymérisation du *diméthylacétylène* sous l'action de l'acide sulfurique :

$$3\,[C^2{\equiv}(CH^3)^2] = C^6(CH^3)^6.$$

Elle cristallise en tables rhomboïdales, fusibles à 164°, et bout à 264°. L'acide sulfurique concentré ne la dissout pas. Oxydée par le permanganate de potasse, elle donne l'*acide mellique* hexabasique, $C^6(CO^2H)^6$.

§ 6. — Autres carbures homologues de la benzine.

1. Au lieu de faire réagir le formène sur la benzine, si l'on opère de même avec les homologues du formène, on obtient des séries de carbures parallèles à celles des méthylbenzines, séries formées par les *carbures éthylbenzéniques*, *propylbenzéniques*, *butylbenzéniques*, etc., dont nous avons déjà indiqué l'existence (p. 138). En outre, les homologues du formène se présentant sous plusieurs états isomériques, les composés qu'ils fournissent ainsi se multiplient à mesure qu'il s'agit d'hydrures plus condensés. Les premiers termes de ces séries de composés sont isomères avec les méthylbenzines.

Mais ce n'est pas tout : des carbures saturés différents, réagissant simultanément sur une même molécule de benzine, engendrent encore d'autres isomères. Le nombre des homologues de la benzine, dont on prévoit ainsi l'existence, est donc considérable ; ce qu'on a appelé l'isomérie de position vient encore l'augmenter dans une forte proportion.

Quelques mots maintenant sur ceux de ces composés auxquels leurs applications donnent le plus d'intérêt. Nous les classerons d'après leurs compositions.

2. Carbures C^8H^{10}. — Le seul isomère des diméthylbenzines est l'*éthylbenzine*, $C^6H^5{-}C^2H^5$; il s'obtient en faisant agir le sodium sur un mélange d'éther éthylbromhydrique, C^2H^5Br, et de benzine bromée, C^6H^5Br, dissous dans l'éther ordinaire (MM. Tollens et Fittig), ou bien dans l'action de l'éther éthyliodhydrique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium anhydre (MM. Friedel et Crafts). Il prend encore naissance dans l'hydrogénation du styrolène :

$$C^6H^5{-}CH{=}CH^2 + H^2 = C^6H^5{-}CH^2{-}CH^3.$$

L'éthylbenzine bout à 134° et a pour densité 0,8664 à 22°. En lui enlevant de l'hydrogène, par la chaleur ou autrement, on obtient le *styrolène* (M. Berthelot), par une réaction inverse de celle citée plus haut.

3. Carbures C^9H^{12}. — Ce sont les isomères des triméthylbenzines. Nous en donnerons quelques exemples.

4. Méthyléthylbenzines, CH^3-C^6H^4-C^2H^5. — Ces carbures, appelés aussi *éthyltoluènes*, existent sous trois états isomériques.

5. Propylbenzine, C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^3. — Elle s'obtient par la méthode générale précitée ; c'est un liquide bouillant à 157°, de densité 0,881 à 0°.

6. Isopropylbenzine, C^6H^5-CH=$(CH^3)^2$. — Elle est connue depuis longtemps sous les noms de *cumol* ou de *cumène*, qu'on a appliqués depuis aux triméthylbenzines. Elle a été découverte par Gerhard et Cahours, qui l'ont obtenue dans la décomposition pyrogénée de l'*acide cuminique*, $C^{10}H^{12}O^2$, en présence des bases terreuses :

$$C^{10}H^{12}O^2 = C^9H^{12} + CO^2.$$

Elle résulte encore de l'action des deux éthers propyliodhydriques ou propanes iodés (p. 107) sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (M. Gustavson) :

$$C^6H^6 + C^3H^7I = C^9H^{12} + HI.$$

C'est un liquide bouillant à 152°,5 ; sa densité à 0° est 0,879.

7. Carbures $C^{10}H^{14}$. — Les isomères des tétraméthylbenzines sont fort nombreux. Nous citerons seulement les méthylpropylbenzines et les méthylisopropylbenzines.

8. Méthylpropylbenzines, CH^3-C^6H^4-CH^2-CH^2-CH^3. — On connaît les trois isomères (*ortho*, *méta*, *para*) ; ils se produisent en suivant les méthodes générales. Les méthylpropylbenzines sont moins intéressantes que les deux isomères isopropyliques connus.

9. Métaméthylisopropylbenzine, CH^3_1-C^6H^4-$[CH=(CH^3)^2]_3$. — Appelé aussi *isocymène*, ce carbure existe dans les huiles pyrogénées de résines. On le produit avec le toluène et l'éther isopropyliodhydrique, en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Un principe de l'essence de fenouil, isomère du camphre ordinaire, le *fenchone*, $C^{10}H^{16}O$, le fournit par déshydratation au moyen de l'anhydride phosphorique. Il est liquide et bout à 176°.

10. Paraméthylisopropylbenzine, CH^3_1-C^6H^4-$[CH=(CH^3)^2]_4$. — Le plus intéressant de tous les composés isopropyliques de ce groupe est ce carbure, auquel on a donné plus spécialement les noms de *cymène* et de *cymol*, que l'on applique parfois aussi aux isomères méthylpropyliques. Il existe dans les essences de cumin, de thym, de *Ptychotis ajowan*, de ciguë vireuse, d'eucalyptus, etc. Il se produit par l'action des agents déshydratants, et spécialement du sulfure de phosphore, sur le camphre ordinaire, $C^{10}H^{16}O$:

$$C^{10}H^{16}O - H^2O = C^{10}H^{14}.$$

Le cymène ordinaire se forme fréquemment aux dépens du térébenthène et de plusieurs des isomères du térébenthène, $C^{10}H^{16}$, par une déshydrogénation effectuée sous des influences variées, et notamment sous l'action ménagée de l'iode (MM. Kékulé et Bruylants).

Sa formation aux dépens du *géraniol*, $C^{10}H^{17}$-OH, alcool ne contenant pas de groupement benzénique, mérite d'être citée ; elle s'effectue par l'action déshydratante du bisulfate de potasse (voy. *Géraniol*).

Le cymène se produit enfin dans les réactions générales signalées plus haut.

C'est un liquide incolore, bouillant à 175°, de densité 0,872 à 0°. Oxydé, il donne l'acide paratoluique, CH^3_1-C^6H^4-CO^2H_4, et l'acide paraphtalique, C^6H^4=$(CO^2H)^2_{1.4}$.

11. Carbures $C^{11}H^{16}$. — Parmi les nombreux isomères de cette composition,

nous citerons seulement les *méthylisobutylbenzines*, dont les trois isomères prennent naissance simultanément dans l'action du bromure d'isobutyle sur la méthylbenzine ou toluène, en présence du chlorure d'aluminium anhydre :

$$CH^3\text{-}C^6H^5 + Br\text{-}CH^2\text{-}CH\text{=}(CH^3)^2 = HBr + CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CH\text{=}(CH^3)^2.$$

Le produit, qui distille entre 175° et 180°, est formé surtout par l'isomère *méta*. Traité à plusieurs reprises par l'acide nitrique fumant, mélangé d'acide sulfurique monohydraté, il se change en *dérivé trinitré*, $CH^3\text{-}C^6H(AzO^2)^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{=}(CH^3)^2$; celui-ci est cristallisé en aiguilles incolores, fusibles à 96°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther (M. Baur). Ce composé présente une odeur de musc extrêmement intense, qui le fait employer en parfumerie sous les noms de *musc artificiel* ou de *musc Baur*.

§ 7. — Carbures hydrobenzéniques.

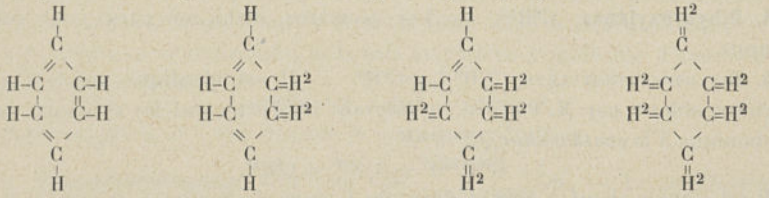
1. La benzine et ses homologues, lorsqu'on les chauffe pendant longtemps, en vase clos, à 280° avec l'acide iodhydrique fumant, fixent progressivement de l'hydrogène et finissent par se changer en carbures saturés (M. Berthelot) ; c'est là un fait dont nous avons signalé déjà de nombreux exemples. Avant d'arriver au terme ultime de l'hydrogénation, lequel correspond à la fixation de $4\,H^2$,

$$C^nH^{2n-6} + 4\,H^2 = C^nH^{2n+2},$$

il se produit des composés d'hydrogénation intermédiaires, correspondant à la fixation de H^2, de $2\,H^2$ ou de $3\,H^2$ (M. Wreden) ; ce sont les *carbures hydrobenzéniques* ou *hydro-aromatiques*. Leur formation ainsi réalisée rappelle la production des composés d'addition halogénés avec les carbures aromatiques, par exemple la fixation directe de Cl^2, de $2\,Cl^2$ ou de $3\,Cl^2$ sur la benzine (p. 148), ou sur les benzines chlorées (p. 149), et sur les toluènes chlorés (p. 157). L'hydrogénation progressive qui les engendre fournit des carbures s'éloignant de plus en plus des carbures aromatiques pour se rapprocher de ceux de la série grasse.

L'histoire des carbures hydrobenzéniques ne s'est développée notablement que dans ces dernières années ; elle présente cependant un intérêt véritable, à cause de la place intermédiaire occupée par ces substances entre les deux grands groupes d'hydrocarbures, et aussi à cause des relations étroites que quelques-unes d'entre elles paraissent avoir avec un certain nombre de principes naturels.

2. On les représente d'ordinaire par des modifications de la formule de Kékulé. On suppose que dans la chaîne hexagonale chaque addition de H^2 détermine la rupture d'une liaison double, laquelle se trouve remplacée par une liaison simple, l'hydrogène saturant les 2 valences devenues libres pour les 2 atomes de carbone. Après addition de $3\,H^2$ les trois liaisons doubles ont ainsi disparu, mais la chaîne reste fermée. Cette représentation a fait donner aux corps dont il s'agit le nom de *composés hydrocycliques :*



3. Le dernier terme de l'hydrogénation de la benzine, prise ici comme exemple, devra ainsi être un carbure relativement saturé, le *naphtène* proprement dit, qui est un *paraffène* (p. 120). Les homologues de la benzine donnent dans les mêmes conditions des paraffènes à chaînes latérales, les *naphtènes*, isomères des paraffènes, que leurs propriétés rapprochent singulièrement des paraffènes eux-mêmes.

4. Les carbures aromatiques tétrahydrogénés sont isomères avec les carbures acétyléniques. Ils s'en distinguent par leur saturation relative : ils peuvent fixer H^2 ou Cl^2 en se changeant en produits relativement saturés, correspondant aux carbures hexahydrobenzéniques.

Quant aux carbures aromatiques dihydrogénés, ils doivent, pour donner les mêmes composés relativement saturés, les naphtènes ou leurs dérivés, fixer $2\,H^2$ ou $2\,Br^2$ par exemple.

I. — *Carbures dihydrobenzéniques.*

$$C^nH^{2n-4}.$$

1. Ce sont les moins étudiés, la réaction hydrogénante qui les produit étant difficile à limiter.

2. Dihydrobenzine, C^6H^8 ou $CH\begin{matrix}\diagup CH - CH \diagdown \\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2 \diagup\end{matrix}CH$. — Le *dihydrure de benzine* ou [*cyclohexadiène*] s'obtient en enlevant, par voie indirecte, 2 molécules d'eau à deux alcools diatomiques isomères, les *quinites*, $C^6H^{10}{=}(OH)^2$ (M. Baeyer) :

$$C^6H^{10}{=}(OH)^2 - 2\,H^2O = C^6H^8.$$

Les éthers dibromhydriques des quinites, chauffés avec un alcali, la quinoléine, perdent $2\,HBr$ et donnent la dihydrobenzine :

$$C^6H^{10}Br^2 - 2\,HBr = C^6H^8.$$

Ainsi qu'on le verra plus loin (voy. *Quinite*), les quinites peuvent être obtenues en partant de l'acide succinique, c'est-à-dire d'un composé de la série grasse ; la dihydrobenzine, composé hydrocyclique, est donc produite ainsi au moyen d'un corps à chaîne ouverte.

C'est un liquide analogue à la benzine, bouillant à 85°, se résinifiant à l'air comme le térébenthène. Il se combine à $2\,HBr$ pour former un composé relativement saturé. Il fixe directement Br^4 pour donner le *tétrabromure de dihydrobenzine*, $C^6H^8Br^4$, cristallisé, fusible à 184°. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en bleu, comme le fait un isomère du térébenthène, le sylvestrène.

3. Dihydrotoluène, C^7H^{10} ou $CH^3\text{-}C^6H^7$. — Ce carbure est une *méthyldihydrobenzine ;* il se produit par l'hydrogénation du toluène au moyen de l'iodure de phosphonium à 350° (M. Baeyer). Il bout à 105°.

4. Dihydroxylènes, C^8H^{12}. — Les isomères ortho et para sont surtout connus.

5. Dihydro-orthoxylène, $(CH^3)^2{}_{1.2}{=}C^6H^6$. — Il est identique au *cantharène*, carbure obtenu par M. Piccard en enlevant indirectement les éléments du gaz carbonique à la *cantharidine*, $C^{10}H^{12}O^4$:

$$C^{10}H^{12}O^4 - 2\,CO^2 = C^8H^{12}.$$

Il est liquide, bout à 135° et présente l'odeur de l'essence de térébenthine ;

comme cette dernière, mais plus rapidement, il s'oxyde et se résinifie à l'air. Oxydé plus complètement, il donne l'*acide orthotoluique*, $CH^3{}_1\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H_2$, et l'*acide orthophtalique*, $C^6H^4{=}(CO^2H)^2{}_{1.2}$, comme l'orthoxylène, 2 H étant enlevés par l'oxydation.

6. Dihydroparaxylène, $(CH^3)^2{}_{1.4}{=}C^6H^6$. — Il prend naissance dans une réaction très voisine de celle indiquée plus haut pour la dihydrobenzine; il résulte, en effet, de l'enlèvement de 2 HBr à l'éther bromhydrique de la *diméthylquinite*, $(CH^3)^2{=}C^6H^8{=}(OH)^2$, au moyen de la quinoléine (M. Baeyer):

$$(CH^3)^2{=}C^6H^8{=}Br^2 - 2\,HBr = (CH^3)^2{=}C^6H^6.$$

Il est liquide, bout à 134° sous la pression $0^m,720$ et présente une odeur de térébenthine. Il se conduit comme un carbure camphénique.

7. **Dihydrocumènes et dihydrodurols.** — Les mêmes analogies se poursuivent encore avec les homologues supérieurs, les *dihydrocumènes*, C^9H^{14}, et les *dihydrodurols*, $C^{10}H^{16}$; elles sont surtout marquées avec les isomères de ces derniers, qui ont précisément la même composition qu'un grand nombre de carbures naturels de la série camphénique.

8. Dihydroparacymène, $C^{10}H^{16}$ ou $CH^3{}_1\text{-}C^6H^6\text{-}[CH{=}(CH^3)^2]_4$. — C'est ainsi que M. Baeyer a obtenu le carbure dihydruré correspondant au cymène ordinaire (voy. p. 164), c'est-à-dire la *paraméthylisopropyl-dihydrobenzine* ou *dihydrocymène*, en suivant une méthode calquée sur celle indiquée plus haut pour le dihydroparaxylène. Il a préparé d'abord la *méthylisopropylquinite*, $(CH^3)^2{=}CH\diagdown\begin{matrix}CH^3\\ \\ \end{matrix}\diagup C^6H^8{=}(OH)^2$ (voy. *Quinite*), qu'il a changée ensuite en son éther dibromhydrique; ce dernier, chauffé avec la quinoléine, a perdu 2 HBr et a donné le dihydroparacymène :

$$(CH^3)^2{=}CH\diagdown\begin{matrix}CH^3\\ \\ \end{matrix}\diagup C^6H^8{=}Br^2 - 2\,HBr = CH^3\text{-}C^6H^6\text{-}CH{=}(CH^3)^2.$$

Or le dihydrocymène ainsi obtenu est un liquide bouillant à 174°, présentant l'apparence, l'odeur et les réactions de certains carbures camphéniques. Il absorbe l'oxygène de l'air en se résinifiant et réduit immédiatement le permanganate de potasse. Les analogies avec les carbures camphéniques sont telles que M. Baeyer le considère comme un véritable carbure camphénique.

Nous reviendrons sur ces analogies importantes quand nous nous occuperons de l'essence de térébenthine et de ses isomères.

II. — *Carbures tétrahydrobenzéniques.* C^nH^{2n-2}.

1. On nomme encore ces carbures [*cyclohexènes*].

Certains de ces composés présentent avec les carbures camphéniques des relations intéressantes. D'autres peuvent être dérivés des naphtènes (p. 166) monochlorés ou monobromés, auxquels on enlève 1 molécule d'hydracide par la potasse alcoolique :

$$C^nH^{2n-1}Cl - HCl = C^nH^{2n-2}.$$

Cette origine leur a fait donner le nom de *naphtylènes*.

2. **Tétrahydrobenzine,** C^6H^{10} ou $CH^2\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}CH\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{matrix}CH$. — Le *tétrahydrure de*

benzine résulte de la déshydratation indirecte de l'*hexahydrophénol*, $C^6H^{12}O$ (M. Baeyer). Elle est liquide, bout à 82°, et présente une odeur de pétrole.

3. Tétrahydrotoluène, C^7H^{12} ou $CH^3\text{-}C^6H^9$. — Ce carbure est le dérivé méthylique du précédent; c'est la *méthyltétrahydrobenzine;* il se trouve dans l'essence de résine (M. Renard). Il est liquide, bout à 103-105°, et a pour densité 0,797 à 18°; il est fort oxydable à l'air.

4. Tétrahydroxylènes, C^8H^{14}. — Le mieux connu dérive du métaxylène et peut s'écrire $(CH^3)^2{}_{1.3}{=}C^6H^8$. Il se produit au moyen d'un certain nombre de dérivés du camphre ordinaire et notamment quand on distille l'*acide camphorique*, $C^{10}H^6O^4$, en présence du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique. Il est liquide et bout à 119°.

5. Un autre existe dans l'essence de résine (M. Renard).

6. Ce dernier produit industriel contient aussi un *tétrahydrocumène*, C^9H^{16} ou $(CH^3)^3{=}C^6H^7$ (M. Renard).

7. Tétrahydrocymènes, $C^{10}H^{18}$. — Plusieurs ont été produits par hydrogénation des carbures camphéniques, $C^{10}H^{16}$.

8. Hydrure de camphène. — Ce tétrahydrocymène a été obtenu par M. Berthelot en hydrogénant l'essence de térébenthine par l'acide iodhydrique à 200°; il est liquide et bout à 165°.

9. Un autre a été séparé par de Montgolfier des produits de l'action du sodium sur le chlorhydrate de térébenthène ou sur divers dérivés du camphène; il est cristallisé, fusible à 120°, sublimable dès la température ordinaire; il bout à 160°.

10. Menthène, $CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}CH \diagdown \\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2 \diagup\end{matrix}C\text{-}CH{=}(CH^3)^2$. — Ce troisième tétrahydrocymène est appelé aussi *menthomenthène*. Il se forme dans la déshydratation, par l'acide sulfurique ou par l'anhydride phosphorique, du *menthol*, $C^{10}H^{20}O$, principe cristallisé de l'essence de menthe, dérivé d'un hexahydrocymène, $C^{10}H^{20}$. C'est un liquide bouillant à 167°, de densité 0,806 à 20°, dextrogyre ($\alpha_D = +17°$). Il se combine avec HCl ou HI.

Oxydé par le permanganate de potasse, il fixe en même temps de l'eau et donne le *glycol menthénique*, $C^{10}H^{18}{=}(OH)^2$.

Un isomère inactif a été obtenu par MM. Bouchardat et Lafont au moyen de l'hydrate d'essence de térébenthine (voy. *Terpine*).

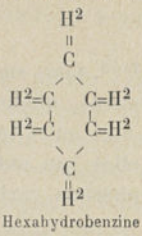
III. — Carbures hexahydrobenzéniques.

C^nH^{2n}.

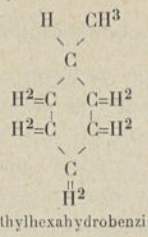
1. Parmi ces composés, celui qu'on peut représenter par une chaîne fermée simple, le dérivé de la benzine, l'*hexahydrobenzine* ou [*cyclohexane*], est un paraffène (p. 166). Les autres, dont les formules présentent des chaînes latérales, sont seulement isomères avec les paraffènes; ils le sont donc aussi avec les carbures éthyléniques.

Ces carbures accompagnent les paraffènes dans les pétroles du Caucase (*naphtes*), qui les renferment en proportion importante (MM. Beilstein et Kurbatoff); telle est la raison qui a fait donner à tout le groupe le nom de *naphtènes*. Ce sont des carbures hydrocycliques à chaînes latérales, homologues de l'hexahydro-

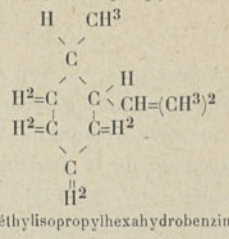
benzine; ils constituent des hydrobenzines méthylées, éthylées, propylées, etc. :



Hexahydrobenzine



Méthylhexahydrobenzine



Méthylisopropylhexahydrobenzine

Remarquons encore une fois que la production de tous ces composés par hydrogénation régulière des carbures benzéniques réalise le passage progressif de la série aromatique à la série grasse, des composés cycliques à liaisons doubles aux composés cycliques à liaisons exclusivement simples. En insistant, à haute température, sur l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique saturé, les corps relativement saturés ou composés cycliques à liaisons simples sont eux-mêmes changés en carbures réellement saturés ou à chaînes ouvertes, ce qui complète la transformation (M. Berthelot).

Les carbures hexahydrobenzéniques présentent les réactions caractéristiques des paraffènes et ne donnent pas de produits d'addition en dehors de certaines réactions suffisamment énergiques pour modifier profondément leurs molécules.

2. Hexahydrobenzine, C^6H^{12} ou $CH^2\begin{<}{l}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{>}CH^2$. — Ce paraffène est appelé aussi *hexaméthylène*, $(CH^2)^6$, et *naphtène proprement dit*. Les hexachlorures de benzine ou de benzines chlorées, ainsi que les dérivés bromés analogues, sont ses produits de substitution. Il en a été parlé à propos des paraffènes (p. 120).

3. Hexahydrotoluène, C^7H^{14} ou $CH^3\text{-}C^6H^{11}$. — Cette *méthylhexahydrobenzine* se rencontre dans les huiles de résines. On l'appelle aussi *heptanaphtène* ou [*méthylcycloheptane*].

4. Hexahydroxylènes, C^8H^{16}. — La plus intéressante des trois *diméthylhexahydrobenzines* connues est l'isomère *méta*, $C^6H^{10}=(CH^3)^2_{1.3}$. Celui-ci se forme, entre autres circonstances, dans l'hydrogénation de l'acide camphorique par l'acide iodhydrique. Il est liquide, bout à 118° et a pour densité 0,781 à 0°. Quand on l'attaque par des réactifs énergiques, il donne des dérivés du métaxylène.

5. Hydrure de terpilène, $C^{10}H^{20}$. — Ce carbure, qui est un *hexahydrocymène*, $CH^3\text{-}CH\begin{<}{l}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{>}CH\text{-}CH\begin{<}{l}CH^3\\CH^3\end{>}$, a été appelé aussi *menthonaphtène*. Il a été obtenu d'abord dans l'action de l'acide iodhydrique sur le térébenthène (M. Berthelot), ainsi que dans le traitement par le sodium du dichlorhydrate de térébenthène, $C^{10}H^{16},2HCl$ (de Montgolfier). Il se produit encore lorsqu'on chauffe l'hydrate de térébenthène $C^{10}H^{18}=(OH)^2$ avec l'acide iodhydrique. Enfin il prend naissance dans la réduction du *menthol*, $C^{10}H^{19}\text{-}OH$, par l'acide iodhydrique (M. Wagner).

C'est un liquide bouillant à 170°, insoluble dans l'acide sulfurique fumant, inattaquable à froid par le brome et par l'acide azotique.

Un isomère, le *tétrahydrure de térébène*, se forme quand on traite le monochlorhydrate de térébenthène par l'acide iodhydrique à 200°.

§ 8. — Carbures benzéniques divers.

1. Formations. — Non seulement les carbures saturés, C^nH^{2n+2}, mais encore, et d'une manière générale, tous les autres carbures d'hydrogène, quelle que soit la série à laquelle ils appartiennent, C^nH^{2m}, peuvent être substitués à l'hydrogène de la benzine, suivant des lois analogues à celles qui ont été exposées (voy. p. 138) ; ils donnent alors naissance à de nouveaux carbures complexes, qui ne sont plus des homologues de la benzine.

Tels sont les carbures formés par substitution éthylénique, comme le styrolène,

$$C^6H^6 + C^2H^4 - H^2 = C^8H^8 ;$$

ou les carbures formés par substitution acétylénique, tels que le phénylacétylène et la naphtaline,

$$C^6H^6 + C^2H^2 - H^2 = C^8H^6,$$
$$C^6H^6 + 2\,C^2H^2 - H^2 = C^{10}H^8 ;$$

ou encore les carbures formés par substitution styrolénique, comme l'hydrure d'anthracène,

$$C^6H^6 + C^8H^8 - H^2 = C^{14}H^{12}.$$

Ceux de ces composés que forme l'acétylène, directement ou indirectement, sont identiques à des polymères de l'acétylène ou dérivent de polymères de l'acétylène. Ils sont fort importants, et le chapitre suivant leur sera consacré.

2. Nous nous occuperons ici plus spécialement de deux autres sortes de carbures engendrés soit par l'union de plusieurs groupements benzéniques entre eux, soit par l'union de plusieurs groupements benzéniques avec une seule molécule de carbure forménique, éthylénique ou acétylénique.

Les premiers se produisent dans des actions analogues à celles qui donnent naissance aux homologues de la benzine. Nous citerons le diphényle, la diphénylbenzine, le phényltolyle, etc. :

$$2\,C^6H^5 = H^2 + C^6H^5\text{–}C^6H^5 \text{ (Diphényle) ;}$$
$$3\,C^6H^6 = 2\,H^2 + C^6H^4{=}(C^6H^5)^2 \text{ (Diphénylbenzine) ;}$$
$$C^6H^6 + C^6H^5\text{–}CH^3 = H^2 + C^6H^5\text{–}C^3H^4\text{–}CH^3 \text{ (Phényltolyle), etc.}$$

Les seconds peuvent être envisagés comme les dérivés benzéniques des carbures de la série grasse, les atomes d'hydrogène de ces derniers étant remplacés par les radicaux aromatiques. Ils se produisent toujours par les mêmes méthodes. Nous en donnerons comme exemples :

1° Pour les carbures saturés, le triphénylméthane, le tolyldiphénylméthane et le diphényléthane :

$$CH^4 + 3\,C^6H^6 = 3\,H^2 + CH{\equiv}(C^6H^5)^3 \text{ (Triphénylméthane) ;}$$
$$CH^4 + 2\,C^6H^6 + C^6H^5\text{–}CH^3 = 3\,H^2 + (C^6H^5)^2{=}CH\text{–}C^6H^4\text{–}CH^3 \text{ (Tolyldiphénylméthane) ;}$$
$$C^2H^6 + 2\,C^6H^6 = 2\,H^2 + C^2H^4{=}(C^6H^5)^2 \text{ (Diphényléthane) ;}$$

2° Pour les carbures éthyléniques, le diphényléthylène :

$$C^2H^4 + 2\,C^6H^6 = 2\,H^2 + C^2H^2{=}(C^6H^5)^2 \text{ (Diphényléthylène) ;}$$

3° Pour les carbures acétyléniques, le diphénylacétylène ou tolane :

$$C^2H^2 + 2\,C^6H^6 = 2\,H^2 + C^2{=}(C^6H^5)^2 \text{ (Diphénylacétylène) ; etc.}$$

Ajoutons ici quelques indications sur les plus importants parmi ces carbures.

3. Diphényle, $C^{12}H^{10}$ ou $C^6H^5\text{–}C^6H^5$. — Ce carbure, appelé aussi *phénylbenzine*,

s'obtient en abondance quand on dirige la vapeur de benzine dans un tube chauffé au rouge (M. Berthelot) :

$$2C^6H^6 = C^{12}H^{10} + H^2.$$

Il prend également naissance lorsqu'on traite par le sodium la benzine monobromée, ainsi que dans la destruction pyrogénée des benzoates et d'un grand nombre de produits aromatiques.

Il cristallise en grandes lames brillantes, dérivées d'un prisme rhomboïdal oblique; il fond à 70°,5 et bout à 254°. Il est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther, mais non à froid. Par oxydation, au moyen de l'acide chromique, il fournit de l'acide benzoïque.

4. Diphénylbenzines, $C^{18}H^{14}$ ou $C^6H^4{=}(C^6H^5)^2$. — Il en existe trois, qui dérivent des trois benzines dibromées sur lesquelles on fait réagir la benzine monobromée et le sodium. Le dérivé para se produit aussi, en même temps que le dyphényle, dans l'action de la chaleur rouge sur la benzine ; c'est un corps cristallisé, fusible à 205°, bouillant vers 400°.

5. Triphénylbenzines, $C^6H^3{=}(C^6H^5)^3$. — Le composé, dit *symétrique* (1.3.5), se produit dans le contact prolongé de l'*acétophénone*, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3$, avec l'acide chlorhydrique, par une réaction comparable à celle dans laquelle l'acétone donne la triméthylbenzine symétrique (p. 162) :

$$3C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 = C^6H^3{=}(C^6H^5)^3 + 3H^2O.$$

Il forme des tables rhomboïdales, fusibles à 170°.

6. Diphénylméthane, $C^{13}H^{12}$ ou $CH^2{=}(C^6H^5)^2$. — Cet hydrocarbure prend naissance dans l'action du zinc en poussière sur un mélange de benzine et d'éther benzylchlorhydrique (M. Zincke). Le chlorure d'aluminium provoque la même réaction, avec dégagement d'acide chlorhydrique (MM. Friedel et Balsohn) :

$$C^6H^6 + C^6H^5\text{-}CH^2Cl = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + HCl.$$

Il forme de grandes aiguilles prismatiques, fond à 27° et bout à 261°. Son odeur rappelle celle de l'orange. Oxydé par l'acide chromique, il donne du *benzophénone* ou *diphénylcétone*, $C^{13}H^{10}O$ ou $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$.

7. Triphénylméthane, $C^{19}H^{16}$ ou $CH{=}(C^6H^5)^3$. — Ce produit se forme, accompagné du diphénylméthane, dans l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur un mélange de chloroforme et de benzine (MM. Friedel et Crafts) :

$$3C^6H^6 + CHCl^3 = CH{=}(C^6H^5)^3 + 3HCl.$$

Il bout à 359°; il cristallise en lames minces et brillantes, fusibles à 92°,5, solubles dans la benzine, l'éther et l'alcool chaud.

L'acide nitrique fumant le change à froid en *triphénylméthane trinitré*, $CH{=}[C^6H^4(AzO^2)]^3$, cristallisé et fusible à 203°. Ce dernier, réduit par l'hydrogène, se change en *triamidotriphénylméthane* ou *paraleucaniline*, $CH{=}[C^6H^4(AzH^2)]^3$, qu'une oxydation transforme en *pararosaniline*, $OH\text{-}C{=}[C^6H^4(AzH^2)]^3$, homologue inférieur de la rosaniline (MM. E. et O. Fischer).

Oxydé par l'eau bromée, il se change en *triphénylcarbinol*, $C^{19}H^{16}O$ ou $OH\text{-}C{=}(C^6H^5)^3$.

8. Tolyldiphénylméthane, $C^{20}H^{18}$ ou $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}(C^6H^5)^2$. — Ce carbure a été découvert par MM. E. et O. Fischer. Il s'obtient en faisant agir l'acide nitreux sur une base artificielle, la *leucaniline*, $C^{20}H^{21}Az^3$ ou $CH^3\text{-}C^6H^3(AzH^2)\text{-}CH{=}[C^6H^4(AzH^2)]^2$, homologue supérieur de la paraleucaniline dont il vient d'être parlé.

Il cristallise en petites aiguilles groupées en mamelons, fusibles à 59°. Il bout vers 360°. Il est soluble dans la benzine et le pétrole, peu soluble dans l'alcool. Oxydé, il se change en *tolyldiphénylcarbinol*, $C^{20}H^{18}O$ ou $CH^3-C^6H^4-C(OH)=(C^6H^5)^2$, alcool tertiaire auquel se rattache une base triacide, la *rosaniline*, $C^{20}H^{21}Az^3O$ ou $CH^3-C^6H^3(AzH^2)-C(OH)=[C^6H^4(AzH^2)]^2$; cette dernière est le point de départ d'un grand nombre de matières colorantes, très belles et fort employées.

9. Diphényléthane symétrique, $C^{14}H^{14}$ ou $C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5$. — Plus connu sous le nom de *dibenzyle*, ce carbure s'obtient le plus directement en traitant le *chlorure de benzyle*, $C^6H^5-CH^2Cl$, par le sodium (MM. Cannizzaro et Rossi) :

$$2\,C^6H^5-CH^2Cl + 2\,Na = C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5 + 2\,NaCl.$$

Il forme de grands cristaux rhomboïdaux, fondant à 52°,5; il bout à 284°. La chaleur le détruit vers 500° en donnant du toluène et du stilbène (M. Barbier) :

$$2\,C^6H^5-CH^2-CH^2-C^6H^5 = 2\,C^6H^5-CH^3 + C^6H^5-CH=CH-C^6H^5 \text{ (Stilbène)}.$$

10. Diphényléthane asymétrique, $CH^3-CH=(C^6H^5)^2$. — Il se produit quand on fait réagir la benzine sur le *chlorure d'éthylidène*, $CH^3-CH=Cl^2$, en présence du chlorure d'aluminium (Silva) :

$$CH^3-CH=Cl^2 + 2\,C^6H^6 = CH^3-CH=(C^6H^5)^2 + 2\,HCl.$$

C'est un liquide à odeur agréable, à fluorescence bleue, bouillant à 27°. Par oxydation il donne un acétone, le *diphénylcétone*, $CO=(C^6H^5)^2$.

11. Diphényléthylène symétrique, $C^{14}H^{12}$ ou $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$. — Ce carbure, découvert par Laurent, est plus souvent désigné sous les noms de *stilbène* ou de *toluylène*. Il se produit quand on oxyde les vapeurs de toluène par l'oxyde de plomb porté au rouge (MM. Behr et van Dorp) :

$$2\,(C^6H^5-CH^3) + 2\,O = C^6H^5-CH=CH-C^6H^5 + 2\,H^2O.$$

Il se produit encore quand on traite le *chlorure de benzylidène*, $C^6H^5-CH=Cl^2$, par le sodium (Limpricht) :

$$2\,(C^6H^5-CH=Cl^2) + 4\,Na = C^6H^5-CH=CH-C^6H^5 + 4\,NaCl.$$

Il constitue de grandes tables rhomboïdales, fusibles à 124°; il bout à 306°.

12. L'isomère, le *diphényléthylène asymétrique*, $(C^6H^5)^2=C=CH^2$, se forme en faisant agir la benzine sur l'éthylène dibromé asymétrique, $Br^2=C=CH^2$, en présence du chlorure d'aluminium. Il est en aiguilles prismatiques, fusibles à 40°; il bout à 277°.

13. Phénylacétylène, C^8H^6 ou $C^6H^5-C\equiv CH$. — Ce carbure, nommé aussi *acéténylbenzine* ou *acétylènebenzine*, se produit quand on chauffe avec la potasse alcoolique le *styrolène bromé*, $C^6H^5-CBr=CH^2$ (Glaser) :

$$C^6H^5-CBr=CH^2 + KOH = C^6H^5-C\equiv CH + KBr + H^2O.$$

Il se produit encore par la décomposition à 120°, en présence de l'eau, de son dérivé carbonique, l'*acide phénylpropiolique*, $C^9H^6O^2$ (Glaser) :

$$C^6H^5-C\equiv C-CO^2H = C^6H^5-C\equiv CH + CO^2.$$

C'est un liquide à odeur agréable, bouillant à 142°, donnant avec le réactif cuivreux ammoniacal un *phénylacétylure de cuivre*, de couleur jaune clair. Par addition de sodium à sa solution éthérée, il forme le *phénylacétylure de sodium*, $C^6H^5-C\equiv C-Na$, blanc, pulvérulent, s'enflammant à l'air, décomposable par l'eau, fixant le gaz carbonique pour produire le sel de soude de l'acide phénylpropiolique, $C^6H^5-C\equiv C-CO^2Na$.

Deux dérivés nitrés, $AzO^2-C^6H^4-C\equiv CH$, l'*orthonitrophénylacétylène* et le *para-*

nitrophénylacétylène, se forment quand on décompose par l'eau, à chaud, les *acides nitrophénylpropioliques* correspondants :

$$AzO^2-C^6H^4-C{\equiv}C-CO^2H = CO^2 + AzO^2-C^6H^4-C{\equiv}CH.$$

Le premier fond à 81°, et le second à 152°.

Oxydé, par agitation à l'air du phénylacétylure de cuivre en suspension dans une liqueur alcoolique ammoniacale, le phénylacétylène se change en *diphényldiacétylène* (M. Glaser) :

$$2\,(C^6H^5-C{\equiv}CH) + O = H^2O + C^6H^5-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C^6H^5$$ (Diphényldiacétylène) ;

or l'indigo bleu est un dérivé de ce dernier carbure (voy. *Diphényldiacétylène*).

14. Diphénylacétylène, $C^{14}H^{10}$ ou $C^6H^5-C{\equiv}C-C^6H^5$. — Ce carbure, dit aussi *tolane*, se produit dans l'action de la potasse alcoolique sur un *stilbène chloré :*

(Stilbène chloré) $C^6H^5-CH{=}CCl-C^6H^5 + KOH = C^6H^5-C{\equiv}C-C^6H^5 + KCl + H^2O.$

Le diphénylacétylène forme de gros cristaux, fusibles à 60° ; il distille sans altération.

Il donne par oxydation de l'*acide benzoïque*, $C^6H^5-CO^2H$.

CHAPITRE VII

SÉRIE POLYACÉTYLÉNIQUE

§ 1er. — Série polyacétylénique.

Sous le nom de série polyacétylénique, nous comprenons les carbures formés par la réunion de plusieurs molécules d'acétylène, c'est-à-dire les polymères de l'acétylène.

L'existence des relations à la fois théoriques et expérimentales qui constituent cette série a été établie par M. Berthelot, qui a formé tous ces carbures par des synthèses régulières, directes, opérées successivement à partir de l'acétylène et de la benzine libres, sous la seule influence de la chaleur.

Rappelons d'abord la liste de ces polymères :

Le *diacétylène*..... $(C^2H^2)^2$ ou C^4H^4,
Le *triacétylène* ou *benzine*..... $(C^2H^2)^3$ ou C^6H^6,
Le *tétracétylène* ou *styrolène*..... $(C^2H^2)^4$ ou C^8H^8,
Le *pentacétylène* ou *hydrure de naphtaline*.... $(C^2H^2)^5$ ou $C^{10}H^{10}$,
et son dérivé, la *naphtaline*..... $C^{10}H^8$,
L'*heptacétylène* ou *hydrure d'anthracène*..... $(C^2H^2)^7$ ou $C^{14}H^{14}$,
et son dérivé, l'*anthracène*..... $C^{14}H^{10}$,
Etc., etc.

Le *diacétylène*, qu'il ne faut pas confondre avec un carbure H-C≡C-C≡-C-H ou C^4H^2, auquel on a donné le même nom (voy. p. 127), est un carbure très volatil et très altérable, qui prend naissance par l'action de la chaleur sur l'acétylène ; il a été plutôt entrevu qu'étudié.

La benzine a été étudiée avec détails dans le chapitre précédent.

Les polymères plus condensés vont être passés maintenant en revue.

§ 2. — Styrolène.

C^8H^8. $C^6H^5-CH=CH^2$.

1. Synthèse. — Le styrolène, autrement dit *styrol*, *cinnamène* ou *phényléthylène*, a été découvert par Bonastre. Sa synthèse a été faite par M. Berthelot.

Il se forme synthétiquement par la condensation de l'acétylène libre, sous l'influence de la chaleur; par exemple, lorsqu'on chauffe ce carbure dans une cloche courbe (fig. 5, p. 9). La benzine ou triacétylène prend d'abord naissance, et c'est sa combinaison ultérieure avec l'acétylène qui engendre le styrolène :

$$C^2H^2 + C^6H^6 = C^8H^8.$$

L'éthylène et la benzine, dirigés à travers un tube rouge, forment aussi du styrolène :

$$C^2H^4 + C^6H^6 = C^8H^8 + H^2.$$

2. Formations par analyse. — On obtient encore le styrolène :

1° Par l'action de la chaleur rouge sur l'*éthylbenzine* :

(Éthylbenzine) $C^6H^5-CH^2-CH^3 = C^6H^5-CH=CH^2 + H^2$;

2° En décomposant par un alcali, l'éther bromhydrique qui dérive de ce même carbure (M. Berthelot) :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br + NaOH = C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 + NaBr + H^2O ;$$

3° Dans la réaction de la benzine sur l'acétylène, au rouge, ainsi que dans toutes les circonstances où ces carbures peuvent se produire simultanément à haute température. La production du styrolène est donc très générale ; il se rencontre, en effet, dans tous les mélanges de carbures formés à la température rouge ; il fait partie du goudron de houille et des produits de la distillation sèche de divers baumes et résines.

4° Le styrolène se forme par la distillation du sel calcaire de l'*acide cinnamique*, $C^9H^8O^2$ (Gerhardt et Cahours), ou par l'action de la chaleur rouge sur l'essence de cannelle, c'est-à-dire sur l'*aldéhyde cinnamique*, C^9H^8O (M. Mulder) :

(Acide cinnamique) $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H = C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 + CO^2$;

(Aldéhyde cinnamique) $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COH = C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 + CO$.

5° Enfin le styrolène préexiste dans le styrax liquide, substance végétale fournie par le *Liquidambar orientale*.

3. Préparation. — On le prépare :

1° En distillant le styrax avec de l'eau, agitant le produit avec une solution alcaline, et rectifiant rapidement le carbure qui surnage.

2° En mettant en contact pendant deux ou trois jours l'acide cinnamique, $C^9H^8O^2$, avec l'acide bromhydrique saturé à froid ; la liqueur se charge d'*acide hydrocinnamique bromé*, $C^9H^9O^2Br$, par fixation de HBr ; sursaturée ensuite par le carbonate de soude, elle donne le styrolène en abondance (MM. Fittig et Binder) :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H + HBr = C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$

$$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + CO^3Na^2 = C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 + 2\,NaBr + 2\,CO^2 + H^2O.$$

4. Propriétés. — Le styrolène est un liquide très réfringent, doué d'une odeur forte et aromatique ; sa densité est 0,925. Il bout à 144°,5. Le carbure extrait du styrax possède le pouvoir rotatoire, propriété qui manque au carbure pyrogéné.

5. Polymères. — Le styrolène se change aisément en ses polymères. Conservé dans des flacons transparents, il se transforme lentement et spontanément, dès la température ordinaire, en une masse incolore, limpide, résineuse et presque solide : c'est le *métastyrolène* (Glénard et Boudault). Le même corps se forme beaucoup plus promptement sous l'influence d'une ébullition prolongée ou d'une température de 200°. Le métastyrolène, porté rapidement vers 320°, distille en régénérant le styrolène, par une métamorphose inverse.

On obtient d'autres polymères, lorsque le styrolène est mis en contact avec l'acide sulfurique concentré ou avec l'iode : il se produit presque aussitôt un vif dégagement de chaleur, et le carbure est changé en un polymère résineux. Ce dernier peut être distillé sans reproduire le styrolène.

6. Chaleur. — En dehors de ces phénomènes de polymérisation, la chaleur exerce encore une autre action sur le styrolène. Au rouge, elle le décompose en *phénylacétylène* (p. 172) et hydrogène :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 = H^2 + C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH \text{ (Phénylacétylène).}$$

En même temps une portion plus considérable du styrolène se transforme en benzine et acétylène :

$$C^8H^8 = C^6H^6 + C^2H^2 ;$$

mais le changement n'est pas complet, la benzine et l'acétylène se combinant

pour régénérer le styrolène; les deux phénomènes inverses se limitent réciproquement.

Enfin une autre portion du styrolène fournit des carbures polymériques, plus condensés et goudronneux.

7. Hydrogène. — Le styrolène et l'hydrogène libre, chauffés au rouge sombre, dans un tube scellé, reproduisent la benzine et l'éthylène, réaction également inverse de l'une de celles citées plus haut comme engendrant le styrolène, et par conséquent limitée.

L'hydrogène naissant, fourni par l'acide iodhydrique à 280° (M. Berthelot), change le styrolène en un hydrure, C^8H^{10}, identique avec l'*éthylbenzine* :

$$C^6H^5\text{–}CH\text{=}CH^2 + H^2 = C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}CH^3 \text{ (Ethylbenzine).}$$

En même temps, une portion du carbure se dédouble en benzine et éthane :

$$C^6H^5\text{–}CH\text{=}CH^2 + 2H^2 = C^6H^6 + CH^3\text{–}CH^3.$$

Avec l'acide iodhydrique en grand excès, on obtient les carbures saturés correspondant au styrolène et à ses générateurs.

8. Oxygène. — Le styrolène oxydé, soit par l'acide chromique, soit par le permanganate de potasse, forme l'*acide benzoïque* :

$$C^6H^5\text{–}CH\text{=}CH^2 + 3O = CO^2 + H^2O + C^6H^5\text{–}CO^2H \text{ (Acide benzoïque).}$$

9. Corps halogènes. — Le chlore et le brome donnent naissance d'abord à un *chlorure* et à un *bromure* cristallisés, identiques avec les dérivés de substitution correspondants de l'éthylbenzine. Ce fait est à rapprocher de la production de l'éthylbenzine par hydrogénation du styrolène.

L'iode libre change le styrolène en polymères. Cependant on peut obtenir un *iodure de styrolène* cristallisé, en agitant le styrolène avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, puis en étendant d'eau. C'est un corps peu stable; il se change bientôt spontanément en iode et polymère résineux. Sa formation est caractéristique du styrolène.

§ 3. — Naphtaline.

$C^{10}H^8$. $\quad HC\text{=}CH\text{–}C\text{–}CH\text{=}CH$ / $HC\text{=}CH\text{–}C\text{–}CH\text{=}CH$ (‖ entre les deux C)

1. Historique. — La naphtaline, ou *diacétylophénylène*, a été découverte en 1820 par Garden; elle a été étudiée d'abord par Faraday et surtout par Laurent. Sa synthèse a été exécutée méthodiquement par M. Berthelot. Carbure d'une stabilité remarquable et susceptible de donner des dérivés extrêmement nombreux, elle présente un grand intérêt par ses applications.

2. Formation. — 1° Elle se forme au rouge par la réaction directe du *styrolène* sur l'*acétylène* ou sur l'*éthylène* :

$$C^2H^2 + C^8H^8 = C^{10}H^8 + H^2; \qquad C^2H^4 + C^8H^8 = C^{10}H^8 + 2H^2.$$

2° Elle prend aussi naissance dans la réaction directe de la *benzine* sur l'*éthylène*, par une réaction qui est une conséquence de la précédente, la benzine et l'éthylène formant d'abord du styrolène :

$$2C^2H^4 + C^6H^6 = C^{10}H^8 + 3H^2.$$

3° De même l'*acétylène* seul, par sa condensation, fournit une certaine quantité de naphtaline; ce qui s'explique par la formation préalable de la benzine, qui réagit ensuite sur l'acétylène :

$$C^6H^6 + 2C^2H^2 = C^{10}H^8 + H^2.$$

D'ailleurs, dans ces diverses circonstances, la production de la naphtaline est accompagnée par celle de l'*hydrure de naphtaline* ou *pentacétylène*, $(C^2H^2)^5$ ou $C^{10}H^{10}$, carbure liquide, volatil vers 20°, ayant la propriété de se séparer au rouge en naphtaline et hydrogène :

$$C^{10}H^{10} = C^{10}H^8 + H^2.$$

4° En général, la naphtaline prend naissance aux dépens de presque tous les corps hydrocarbonés portés au rouge, parce que tous les corps hydrocarbonés fournissent dans cette condition de l'acétylène et consécutivement de la benzine. Ainsi que l'établissent les faits précédemment développés, ces trois formations : acétylène, benzine et naphtaline, sont corrélatives ; elles expliquent la présence de la naphtaline dans le goudron de houille.

5° La naphtaline se forme encore quand on dirige un courant de vapeur d'*isobutylbenzine*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{=}(CH^3)^2$, sur l'oxyde de plomb chauffé (MM. Wreden et Znatowicz) :

$$\text{(Isobutylbenzine)}\ C^6H^5\text{-}C^4H^9 + 3\,O = C^{10}H^8 + 3\,H^2O.$$

3. Préparation. — On extrait la naphtaline du goudron de houille, qui en renferme une grande quantité. En distillant ce goudron, il passe entre 180° et 220° des huiles brunes, lesquelles se prennent par le refroidissement en une masse cristalline. On exprime la naphtaline ainsi déposée et on la redistille.

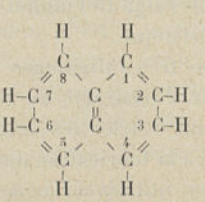
Dans les laboratoires, on la sublime souvent dans une marmite surmontée d'un grand cône de carton, sur la paroi duquel la naphtaline se condense en magnifiques lamelles cristallisées, d'un éclat argentin. Le produit ainsi obtenu est encore fort impur, si belle que soit son apparence.

Dans les arts, on distille d'ordinaire la naphtaline en la soumettant à un courant de vapeur d'eau.

On arrive à une purification plus satisfaisante en l'additionnant de 10 pour 100 d'acide sulfurique concentré et de 5 pour 100 de bioxyde de manganèse en poudre, puis en agitant fréquemment le mélange maintenu à la température du bain-marie pendant vingt minutes : la plupart des substances étrangères se trouvent oxydées ou combinées à l'acide sulfurique. On verse dans l'eau froide, on lave à l'eau, puis à l'eau alcalinisée par de la soude, et on distille la naphtaline dans un courant de vapeur d'eau. On termine par une cristallisation dans l'alcool bouillant.

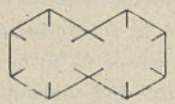
La naphtaline pure ne donne pas de coloration rouge quand on la projette dans du protochlorure d'antimoine liquéfié par la chaleur.

4. Hypothèses sur sa constitution. — Erlenmeyer, prenant pour point de départ la formule atomique hexagonale de la benzine, a émis l'hypothèse que la naphtaline résulte de la réunion de deux anneaux benzéniques ayant deux atomes de carbone communs, ce qui donne à ce carbure la formule bihexagonale suivante :



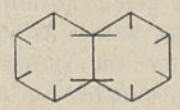
Dans cette formule tous les groupes CH ne sont pas identiques, mais se divisent à ce point de vue en deux classes : d'une part, ceux qui occupent les positions 1, 4, 5 et 8 ; d'autre part, ceux qui occupent les positions 2, 3, 6 et 7. On explique par des *isomères de position*, dues aux réactions effectuées dans ces deux classes de groupes, l'existence des très nombreux dérivés de substitution que fournit la naphtaline. On caractérise par la lettre (α) les dérivés de réactions attribuées à la première classe de groupes, et par la lettre (β) ceux qu'on rapporte à la seconde classe. Cette hypothèse conduit à prévoir, relativement aux dérivés de substitution par un même élément, 2 isomères pour les monosubstitués, 10 pour les disubstitués, 14 pour les trisubstitués, 22 pour les tétrasubstitués, 14 pour les pentasubstitués, 10 pour les hexasubstitués et 2 pour les heptasubstitués, 1 seul dérivé étant engendré par substitution complète aux 8 atomes d'hydrogène. Quand les substitutions multiples sont opérées avec des éléments divers, le nombre des dérivés devient très considérable.

Les chimistes qui se servent des formules dites diagonales pour la benzine (p. 143) emploient aussi des formules du même genre pour la naphtaline :



Formule de M. Bamberger.

ou



Formule de M. Armstrong.

Si répandu que soit l'usage de la formule bihexagonale de la naphtaline, il faut remarquer que ce carbure n'a jamais pu être obtenu, comme le schéma ci-dessus le donnerait à penser, par l'union de 2 molécules benzéniques. La synthèse montre, au contraire, que la naphtaline est formée par l'addition successive de 1 molécule de benzine et de 2 molécules d'acétylène ; ce fait explique à la fois la capacité de saturation de la naphtaline pour le chlore ou l'hydrogène, ainsi que les isoméries des dérivés. En effet, on obtient des dérivés distincts suivant que la substitution a lieu dans la molécule benzénique ou dans les molécules acétyléniques.

5. Propriétés. — La naphtaline se présente en minces tables rhomboïdales. Elle fond à 80° et bout à 218° ; elle se sublime dès la température ordinaire ; la vapeur d'eau l'entraîne abondamment à la distillation. Son odeur est forte et désagréable. Sa densité à l'état solide est plus grande que celle de l'eau (1,1517 à 15°) ; mais par la fusion elle surnage (D = 0,982 à l'état liquide et à 80°). Insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique pourtant son odeur, elle se dissout aisément dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther ; elle est miscible à l'alcool absolu et au toluène bouillants.

La solution alcoolique de naphtaline précipite une solution d'acide picrique dans l'alcool, en formant de belles aiguilles jaunes (Fritzsche), $C^{10}H^8,C^6H^3O(AzO^2)^3$, ce qui est une réaction caractéristique.

Elle brûle avec une flamme très fuligineuse. Une petite proportion de sa vapeur, introduite dans le gaz d'éclairage, en augmente le pouvoir éclairant.

On emploie la naphtaline pour écarter les insectes des lainages et des pelleteries. On l'applique également à la fabrication des matières colorantes. Certains de ses dérivés, les naphtols, sont utilisés en médecine.

6. Chaleur. — La naphtaline résiste beaucoup à l'action de la chaleur. Cependant sa vapeur, dirigée à travers un tube rouge, se décompose en partie, avec perte d'hydrogène et formation d'un carbure solide et résineux, le *dinaphtyle*, $C^{20}H^{14}$ ou $(C^{10}H^{7})^{2}$.

7. Hydrogène. — La naphtaline, chauffée au rouge blanc, dans une atmosphère d'hydrogène, reproduit un peu de benzine et d'acétylène :

$$C^{10}H^{8} + H^{2} = C^{6}H^{6} + 2C^{2}H^{2}.$$

L'hydrogène naissant attaque la naphtaline avec plus de facilité. Par exemple, ce carbure chauffé avec le potassium s'y unit rapidement, en formant un *kaliure de naphtaline*, $C^{10}H^{8}K^{2}$, composé noir et amorphe; le kaliure, décomposé par l'eau, produit le *dihydrure de naphtaline* (M. Berthelot) :

$$C^{10}H^{8}K^{2} + 2H^{2}O = 2KOH + C^{10}H^{10}$$ (Dihydrure de naphtaline).

L'acide iodhydrique, à 280°, donne lieu à toute une série d'actions hydrogénantes (M. Berthelot). Il se forme d'abord des carbures nouveaux, par simple addition d'hydrogène :

Dihydrure de naphtaline.....	$C^{10}H^{8} + H^{2} = C^{10}H^{10}$,
Tétrahydrure.....	$C^{10}H^{8} + 2H^{2} = C^{10}H^{12}$,
Hexahydrure (diéthylbenzine).....	$C^{10}H^{8} + 3H^{2} = C^{10}H^{14}$,
Octohydrure.....	$C^{10}H^{8} + 4H^{2} = C^{10}H^{16}$,
Décahydrure.....	$C^{10}H^{8} + 5H^{2} = C^{10}H^{18}$,
Dodécahydrure.....	$C^{10}H^{8} + 6H^{2} = C^{10}H^{20}$,
Hydrure de décylène.....	$C^{10}H^{8} + 7H^{2} = C^{10}H^{22}$.

En même temps, une partie de la naphtaline se dédouble, les deux dernières molécules d'acétylène qui ont concouru à sa formation se saturant d'hydrogène; on obtient ainsi :

Hydrure d'éthylène et éthylbenzine.....	$C^{2}H^{6} + C^{6}H^{5}\text{–}C^{2}H^{5}$,
— et hydrure d'octylène.....	$C^{2}H^{6} + C^{8}H^{18}$,
— et benzine.....	$2C^{2}H^{6} + C^{6}H^{6}$,
— et hydrure d'hexylène.....	$2C^{2}H^{6} + C^{6}H^{14}$.

C'est un bel exemple de l'action de l'hydrogène sur les carbures complexes.

Les 4e, 5e et 6e hydrures ont été découverts par M. Wreden. Le dernier terme ne s'obtient que par une action prolongée et poussée à ses dernières limites.

8. Le *dihydrure de naphtaline*, $C^{10}H^{10}$, ou *dihydronaphtaline*, se forme par l'action ménagée de l'acide iodhydrique sur la naphtaline, ou bien encore quand on ajoute peu à peu du sodium à une solution alcoolique, bouillante, de naphtaline. Il existe dans le goudron de houille. C'est un liquide bouillant à 212°, solidifiable par le froid et fusible à + 15°. Il ressemble, à certains égards, aux carbures éthyléniques; il s'unit facilement à 2 atomes monovalents ou à 2 radicaux monovalents; il forme ainsi un dibromure, $C^{10}H^{10}Br^{2}$, par exemple. Le dichlorure de naphtaline, $C^{10}H^{8}Cl^{2}$, qui se produit au contact de la naphtaline et d'un mélange chaud d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, lui correspond.

9. Le *tétrahydrure de naphtaline*, $C^{10}H^{12}$, ou *tétrahydronaphtaline*, se forme soit par l'action de l'acide iodhydrique sur la naphtaline, soit quand on traite par le sodium la solution de naphtaline dans l'alcool amylique. Le goudron de houille en renferme. Il est liquide et bout à 206°. Le tétrachlorure de naphtaline, $C^{10}H^{8}Cl^{4}$, fusible à 182°, lui correspond. Il se conduit comme un carbure relativement saturé.

La chaleur rouge décompose aisément les deux hydrures de naphtaline précédents ; il se forme de la naphtaline et de l'hydrogène.

Les autres hydrures bouillent à des températures de plus en plus basses.

10. Oxygène. — 1° La naphtaline est attaquée par l'oxygène naissant, que lui fournit à chaud la solution d'acide chromique ; l'action donne lieu, d'une part, à une simple perte d'hydrogène, ce qui fournit le *dinaphtyle*, $C^{20}H^{14}$ ou $(C^{10}H^7)^2$, et, d'autre part, à divers dédoublements analogues à ceux qui résultent de l'hydrogénation. On obtient ainsi l'*acide orthophtalique* et le gaz carbonique (Laurent) :

$$C^{10}H^8 + 9O = 2CO^2 + H^2O + C^6H^4{=}(CO^2H)^2 \text{ (Ac. orthophtalique).}$$

Cette génération de l'acide orthophtalique est intéressante à rapprocher de la synthèse de la naphtaline par la benzine et 2 molécules d'acétylène, ou bien encore par la benzine et 2 molécules d'éthylène ; l'oxydation des deux groupes en C^2 ainsi ajoutés à la benzine fournit les groupes CO^2H de l'acide phtalique.

A froid, l'acide chromique donne naissance à la *naphtoquinone* (α), $C^{10}H^6O^2$ (Groves) :

$$C^{10}H^8 + 3O = C^{10}H^6O^2 + H^2O.$$

Par voie indirecte, la naphtaline peut fournir un grand nombre de dérivés d'oxydation, parmi lesquels les plus importants sont les *naphtols*, $C^{10}H^7$-OH.

11. Chlore. — Le chlore agit aisément sur la naphtaline en donnant des produits d'addition et de substitution ; il forme trois séries de dérivés, presque tous cristallisés et bien définis :

Naphtaline.	Dichlorure de naphtaline.	Tétrachlorure de naphtaline.
$C^{10}H^8$	$C^{10}H^8,Cl^2$	$C^{10}H^8,Cl^4$
$C^{10}H^7Cl$	$C^{10}H^7Cl,Cl^2$	$C^{10}H^7Cl,Cl^4$
$C^{10}H^6Cl^2$	$C^{10}H^6Cl^2,Cl^2$	$C^{10}H^6Cl^2,Cl^4$
$C^{10}H^5Cl^3$	.....	.....
.....	.....	
$C^{10}Cl^8$	$C^{10}Cl^8,Cl^2$	

Nous ne pouvons retracer ici l'histoire individuelle de ces composés, étudiés surtout par Laurent. Bornons-nous à dire qu'on les prépare par des méthodes analogues à celles que nous avons développées en parlant de l'éthylène ou de la benzine. Par exemple, le dichlorure de naphtaline, chauffé avec la potasse alcoolique, se change en naphtaline chlorée :

$$C^{10}H^8,Cl^2 + KOH = C^{10}H^7Cl + KCl + H^2O.$$

De même le tétrachlorure se change en naphtaline dichlorée :

$$C^{10}H^8,Cl^4 + 2KOH = C^{10}H^6Cl^2 + 2KCl + 2H^2O.$$

D'ailleurs chaque série comprend des isomères souvent fort nombreux : on connaît, par exemple, 3 naphtalines monochlorées, 8 naphtalines dichlorées, 6 naphtalines trichlorées, 5 naphtalines tétrachlorées et 2 naphtalines pentachlorées. Les théories en usage en font prévoir un plus grand nombre (p. 178).

12. Brome. — Le brome attaque violemment la naphtaline, avec formation d'acide bromhydrique et de dérivés bromés, analogues aux précédents.

Les naphtalines chlorées peuvent encore s'unir au brome, et les naphtalines bromées au chlore.

Enfin les unes et les autres peuvent engendrer des combinaisons nitrées et des combinaisons sulfoniques, comparables à celles dont il va être question pour la naphtaline elle-même. Mais l'étude de ces curieux composés offre un caractère trop marqué de monographie pour nous arrêter.

13. Acide nitrique. — En général, l'action des acides sur la naphtaline est semblable à celle des mêmes composés sur la benzine (p. 150 et suivantes) et fournit des dérivés parallèles. Nous signalerons seulement la réaction de l'acide nitrique et celle de l'acide sulfurique.

En faisant agir l'acide nitrique sur la naphtaline, soit pendant quelques instants, soit avec le concours d'une ébullition prolongée pendant quelques heures ou pendant plusieurs jours, ou bien enfin avec l'intervention de l'acide sulfurique concentré, on obtient les composés suivants, tous cristallisés :

2 *naphtalines nitrées* (α et β)..... ..... $C^{10}H^7$–AzO^2,
2 *naphtalines dinitrées* (α et β)..... $C^{10}H^6$=$(AzO^2)^2$,
2 *naphtalines trinitrées* (α et β)..... $C^{10}H^5$=$(AzO^2)^3$,
2 *naphtalines tétranitrées* (α et β)..... $C^{10}H^4$=$(AzO^2)^4$.

En outre, par des méthodes indirectes, on a préparé une troisième *naphtaline dinitrée* (γ), une autre *trinitronaphtaline* (γ), etc.

La *naphtaline nitrée* (α) (Laurent) se présente en longs prismes rhomboïdaux, d'un jaune de soufre, fusibles à 61°. Son *isomère* (β), moins abondant, fond à 79°.

La *naphtaline dinitrée* (α) (Laurent) se montre sous la forme de longs prismes hexagonaux, jaunâtres, fusibles à 211°. Son *isomère* (β) (M. Darmstaedter) forme des tables rhomboïdales, fusibles à 170°. Le troisième *isomère* (γ) cristallise en aiguilles fusibles à 144° (M. Liebermann). Le dernier *isomère* (δ) constitue des aiguilles jaunes, fondant à 161°,5 (M. Graebe). Les isomères (γ) et (δ) résultent de transformations effectuées sur les nitronaphtylamines.

Les *naphtalines trinitrées* (α, β et γ) sont cristallisées et fondent à 122°, à 213° et à 147°.

Les *naphtalines tétranitrées* (α et β) (MM. Lautemann et d'Aguiar) cristallisent également; elles fondent à 259° et à 200°.

Ces divers corps sont de moins en moins solubles dans les dissolvants, à mesure que le nombre des atomes d'hydrogène diminue. Ils donnent des dérivés chlorés, bromés, sulfonés, correspondant à ceux de la naphtaline.

14. Enfin les mêmes composés nitrés, soumis à l'action des agents réducteurs, peuvent échanger leur oxygène contre de l'hydrogène, et donner naissance à des *alcalis*, savoir :

Les naphtylamines..... $C^{10}H^7$–AzH^2
Les naphtylamines nitrées..... AzO^2–$C^{10}H^6$–AzH^2,
Les naphtylamines dinitrées..... $(AzO^2)^2$=$C^{10}H^5$–AzH^2,
Les naphtylènediamines..... $C^{10}H^6$=$(AzH^2)^2$, etc.

Tous ces alcalis sont cristallisés. Ils engendrent des matières colorantes, généralement peu stables.

C'est ainsi qu'en réduisant par le zinc, vers 200°, le dérivé sulfonique de la dinitronaphtaline (α), Roussin a obtenu une belle matière colorante, d'un rouge garance, la *naphtazarine* ou *dioxynaphtoquinone*, $C^{10}H^6O^4$ ou $C^{10}H^4O^2$=$(OH)^2$.

C'est ainsi encore qu'en réduisant la même dinitronaphtaline, en présence des alcalis, par certains agents tels que les sulfures, cyanures ou sulfocyanures, il se forme une matière colorante, le *violet de naphtylènediamine* (M. Troost).

15. Acide sulfurique. — L'acide sulfurique monohydraté, l'acide sulfurique fumant, ou même l'acide sulfurique fumant mélangé d'anhydride phosphorique,

agissent diversement sur la naphtaline en donnant les composés suivants :

Naphtalinesulfones ..... $2C^{10}H^8 + SO^4H^2 - 2H^2O = (C^{10}H^7)^2{=}SO^2$,

Acides naphtalinesulfoniques ..... $C^{10}H^8 + SO^4H^2 - H^2O = C^{10}H^7{-}SO^3H$,

Acides naphtalinedisulfoniques ..... $C^{10}H^8 + 2SO^4H^2 - 2H^2O = C^{10}H^6{=}(SO^3H)^2$,

Acide naphtalinetétrasulfonique ..... $C^{10}H^8 + 4SO^4H^2 - 4H^2O = C^{10}H^4{\equiv}(SO^3H)^4$.

On connaît deux *naphtalinesulfones*. Comme les benzolsulfones ce sont des corps cristallisés et neutres.

16. On a isolé deux acides naphtalinesulfoniques. L'isomère α est le moins stable et se transforme à chaud, au contact de l'acide sulfurique, en son isomère β. On les prépare simultanément en faisant agir à 80°, pendant dix heures, 3 parties d'acide sulfurique concentré sur 4 parties de naphtaline ; une addition d'eau sépare la naphtaline non attaquée ; en neutralisant ensuite par la chaux, on précipite l'acide sulfurique libre et on obtient deux sels de chaux solubles, séparables par cristallisation, le sel de l'isomère β étant beaucoup moins soluble que l'autre. En chauffant plus fortement le même mélange d'acide et de naphtaline, l'isomère β se forme plus abondamment. Les sels de chaux, traités par les carbonates alcalins, donnent, par double décomposition, les sels alcalins ; traités par l'acide sulfurique, pris en quantité exacte, ils fournissent les acides naphtalinesulfoniques libres.

L'*acide naphtalinesulfonique* (α) est cristallisé, fusible à 90°, hygroscopique. L'eau le décompose à 180° en donnant de la naphtaline et de l'acide sulfurique.

L'*acide naphtalinesulfonique* (β) cristallise également et fond à 123°.

Les sels des deux acides monosulfonés, traités par les hydrates alcalins en fusion, donnent respectivement le naphtol α et le naphtol β, en même temps qu'un sulfite alcalin, par une réaction qui est la base de la production industrielle des naphtols, $C^{10}H^7{-}OH$:

$$C^{10}H^7{-}SO^3H + 2KOH = C^{10}H^7{-}OH + SO^3K^2 + H^2O.$$

17. En chauffant à 160°, pendant cinq heures, 1 partie de naphtaline avec 5 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient, par parties égales environ, les deux acides naphtalinedisulfoniques (α) et (β). On les sépare en se fondant sur la différence de solubilité des sels de chaux. En chauffant à 180°, l'isomère β domine. Le mélange contient en outre des traces d'un isomère (γ).

L'*acide naphtalinedisulfonique* (α) ou (2.7) est en longues aiguilles brillantes, déliquescentes.

L'*acide naphtalinedisulfonique* (β) ou (2.6) constitue des lamelles très solubles dans l'eau. Ses sels sont moins solubles dans l'eau que ceux de l'isomère (α).

18. Divers carbures, en réagissant sur la naphtaline, engendrent d'autres carbures plus compliqués : méthylés, éthylés, etc. Nous nous bornerons à signaler les faits de ce genre, qui présentent des analogies étroites avec ceux développés plus haut pour la benzine.

§ 4. — Acénaphtène.

$C^{12}H^{10}$. $C^{10}H^6{=}C^2H^4$ ou $C^{10}H^6\begin{smallmatrix}\diagup CH^2\\ \diagdown CH^2\end{smallmatrix}$.

1. Formation. — Ce carbure, appelé aussi *éthylènenaphtylène*, a été découvert et étudié par M. Berthelot. Il peut être obtenu par la réaction directe de la *naphtaline* sur l'*acétylène* ou sur l'*éthylène*, à la température rouge.

$$C^{10}H^8 + C^2H^2 = C^{10}H^6{=}C^2H^4 ;$$
$$C^{10}H^8 + C^2H^4 = C^{10}H^6{=}C^2H^4 + H^2.$$

Il est isomère avec le diphényle, $C^6H^5{-}C^6H^5$, carbure qui dérive de la benzine seule (p. 170). Il existe en quantité notable dans le goudron de houille, et se dépose spontanément dans les huiles de houille, bouillant entre 270° et 300°. On le fait recristalliser dans l'alcool.

2. Propriétés. — L'acénaphtène cristallise en longues et belles aiguilles incolores. Il fond à 93° et bout à 285°. Il se sublime lentement, dès 100°, en aiguilles brillantes. Il se dissout dans 80 parties d'alcool froid ; cette liqueur précipite une solution alcoolique d'acide picrique, en donnant de belles aiguilles orangées de *picrate d'acénaphtène*, $C^{12}H^{10}{,}OH{-}C^6H^3{=}(AzO^2)^3$.

3. Hydrogène. — L'hydrogène naissant, fourni par l'acide iodhydrique, change, dès 100°, l'acénaphtène en *hydrure d'acénaphtène*, $C^{12}H^{12}$. A 280°, le carbure se scinde d'abord en *hydrure de naphtaline* et *éthane* :

$$C^{12}H^{10} + 3H^2 = C^{10}H^{10} + C^2H^6,$$

puis il fournit les mêmes produits que la naphtaline (p. 179).

4. Oxygène. — Sa vapeur, dirigée sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge, produit, par perte d'hydrogène, un beau carbure cristallisé, l'*acénaphtylène*, $C^{12}H^8$, lequel fond à 92° et bout à 265° (MM. Behr et van Dorp).

Oxydé avec précaution au moyen du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, il donne l'*acénaphtènequinone*, $C^{10}H^6{=}(CO)^2$, puis, par une oxydation plus avancée, l'*acide naphtalique*, $C^{10}H^6{=}(CO^2H)^2$ (MM. Behr et van Dorp) :

$$C^{10}H^6{=}C^2H^4 + 5O = C^{10}H^6{=}(CO^2H)^2 + H^2O.$$

5. Corps halogènes. — Le brome attaque violemment l'acénaphtène. En refroidissant, on obtient d'abord un *bromure d'acénaphtène*, $C^{12}H^{10}Br^6$, puis divers dérivés bromés. L'iode change ce carbure en un *polymère*, mais plus difficilement que le styrolène.

6. Le *potassium* attaque l'acénaphtène bouillant, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un composé noir, $C^{12}H^9K$.

7. Acides. — L'acide sulfurique ordinaire ou fumant forme avec l'acénaphtène un acide sulfonique. L'acide nitrique fumant produit des dérivés nitrés cristallisés ; etc.

§ 5. — Anthracène.

$C^{14}H^{10}$. $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup CH\diagdown\\ \diagdown CH\diagup\end{smallmatrix}C^6H^4$.

1. Historique. — L'anthracène ou *acétylodiphénylène* a été découvert en 1832 par Dumas et Laurent qui l'ont nommé d'abord *paranaphtaline ;* on l'a appelé aussi *photène*. Ce carbure a été étudié par M. Anderson et par Fritzsche ; il a été produit synthétiquement par M. Berthelot ; son histoire s'est principalement dé-

veloppée depuis les travaux de MM. Graebe et Liebermann. Il est isomère du phénanthrène (p. 187) et du diphénylacétylène (p. 173).

2. Formations. — Il se forme :

1° Par la réaction directe du *styrolène*, C^8H^8, sur la *benzine*, C^6H^6, à la température rouge :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH^2 + C^6H^6 = C^6H^4\text{=}C^2H^2\text{=}C^6H^4 + 2H^2.$$

Une conséquence de ce fait est que toutes les réactions pyrogénées susceptibles de produire simultanément le styrolène et la benzine fournissent l'anthracène; telle est l'action de la benzine sur l'éthylène ou sur l'acétylène, l'action de la chaleur sur l'acétylène seul, ou même l'action de la chaleur, au rouge blanc, sur le formène qui donne ainsi de l'acétylène.

2° Le *toluène*, $C^6H^5\text{-}CH^3$, dirigé dans un tube rouge, fournit une grande quantité d'anthracène, par une simple perte d'hydrogène :

$$2C^6H^5\text{-}CH^3 = C^6H^4\text{=}C^2H^2\text{=}C^6H^4 + 3H^2.$$

3° On obtient encore l'anthracène par la réaction, au rouge, de la *benzine* sur la *naphtaline :*

$$C^{10}H^8 + 3C^6H^6 - 3H^2 = 2C^{14}H^{10}.$$

On voit par ces faits que la production de l'anthracène n'est pas moins générale que celle de la naphtaline. On rencontre à la fois ces deux carbures dans les mêmes produits pyrogénés, l'anthracène et la naphtaline dérivant tous deux de l'acétylène et de la benzine. La naphtaline l'emporte en quantité, si l'éthylène domine dans les carbures générateurs, l'éthylène changeant l'anthracène en naphtaline à la température rouge :

$$C^{14}H^{10} + C^2H^4 = C^{10}H^8 + C^6H^6.$$

L'anthracène l'emporte, au contraire, si la benzine domine dans les générateurs, la benzine changeant la naphtaline en anthracène.

4° En présence du chlorure d'aluminium, la *benzine*, C^6H^6, réagit sur l'*éthane tétrachloré symétrique*, $C^2H^2Cl^4$, pour donner l'anthracène (MM. Friedel et Crafts) :

$$CHCl^2\text{-}CHCl^2 + 2C^6H^6 = C^6H^4\text{=}C^2H^2\text{=}C^6H^4 + 4HCl.$$

5° Le *dihydrure d'anthracène*, $C^{14}H^{12}$, perd aisément 2 H, soit par la chaleur, soit par l'oxydation, en donnant l'anthracène.

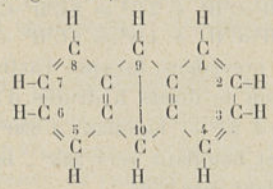
6° Signalons enfin la réaction suivante, qui a conduit MM. Graebe et Liebermann à la synthèse de l'alizarine, principe colorant de la garance. L'*alizarine*, $C^{14}H^8O^4$, dirigée en vapeur sur du zinc en poussière que l'on chauffe au rouge sombre, fournit de l'anthracène, $C^{14}H^{10}$.

3. Préparation. — On recueille les carbures solides qui cristallisent dans les huiles du goudron de houille distillant entre 340° et 360°. En grand, on sépare mécaniquement ces cristaux des huiles lourdes verdâtres, au sein desquelles ils se sont déposés; puis on les exprime à une température de 40° à 50°, ce qui les débarrasse des carbures plus fusibles qui l'accompagnent. Enfin, après avoir épuisé le produit au pétrole léger, on le distille ; dans ce but on fait arriver à la surface de l'anthracène chauffé au voisinage de sa température d'ébullition, un courant de vapeur d'eau surchauffée à 220°-230° ; puis on soumet à l'action d'un jet d'eau froide la vapeur d'eau qui s'échappe chargée de vapeur d'anthracène; le tout se condense et l'anthracène se sépare insoluble. Le produit industriel obtenu ainsi contient seulement de 50 à 65 pour 100 d'anthracène.

L'industrie purifie encore l'anthracène en le traitant par l'anhydride sulfureux liquide, qui dissout la plus grande partie des matières dont il est souillé.

Pour purifier l'anthracène industriel, on le distille sur la chaux pour détruire certains composés azotés et notamment le carbazol, $C^{12}H^9Az$; on le fait ensuite cristalliser successivement dans un mélange à parties égales de benzine et d'aniline, dans l'huile de houille bouillant vers 140°, et dans l'alcool ; enfin on le sublime dans un courant de gaz carbonique.

4. Hypothèse sur sa constitution. — La même différence C^1H^2 existant entre l'anthracène et la naphtaline comme entre cette dernière et la benzine, on a été conduit à appliquer à l'anthracène des formules du même ordre que celles adoptées pour la naphtaline ; elles le représentent comme résultant de l'union de trois chaînes fermées hexagonales,



les atomes de carbone qui occupent les positions 9 et 10 dans l'hexagone du milieu échangeant entre eux l'une de leurs valences. On suppose que les atomes d'hydrogène des groupements -CH=, numérotés 1, 4, 5 et 8, sont identiques entre eux, et on désigne par la lettre α les produits des réactions qui les ont atteints ; il en est de même pour les groupements -CH= numérotés 2, 3, 6 et 7, et on désigne par la lettre β les composés formés par les réactions portant sur ces groupements. Il résulte de là qu'il n'y aurait que deux dérivés monosubstitués possibles par remplacement de l'hydrogène dans les deux groupes benzéniques extrêmes; de même, il y aurait dix dérivés disubstitués possibles; etc. Le groupement médian =CH-CH=, qui figure le lien des deux groupes benzéniques extrêmes, représenterait la partie de la molécule la plus attaquable par les réactifs ; elle donnerait les dérivés que l'on désigne par la lettre γ ou par le préfixe *méso*.

En fait, l'anthracène dérive, non de 3 molécules de benzine, mais de 2 molécules de toluène, c'est-à-dire de 2 molécules benzéniques avec un double résidu méthylique ou un résidu acétylénique.

5. Propriétés. — L'anthracène se présente en feuillets légers, d'ordinaire mal déterminés, affectant l'apparence de tables rhomboïdales presque carrées lorsque le carbure est pur; il présente une fluorescence violette. Il fond vers 201° et bout vers 351°. Son odeur, quoique faible, est très désagréable; elle s'exalte à chaud : l'anthracène en fusion répand des vapeurs excessivement irritantes et presque insupportables; en même temps, il se sublime en petites lamelles argentées et incolores.

L'anthracène est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, mais un peu plus soluble à chaud. Ses véritables dissolvants sont le toluène, et les xylènes, employés à chaud, et surtout la pyridine.

La lumière le change en un polymère, le *para-anthracène*, $(C^{14}H^{10})^2$, fusible à 244° en régénérant l'anthracène.

6. Hydrogène. — 1° L'anthracène, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène libre, fournit une petite quantité de benzine et d'acétylène :

$$C^{14}H^{10} + 2H^2 = 2C^2H^2 + C^2H^2.$$

2° L'action de l'hydrogène naissant est très remarquable. En effet, l'anthracène, chauffé avec un grand excès d'acide iodhydrique à 280°, donne naissance à une série d'hydrures successifs, dont les deux derniers termes sont l'hydrure d'heptylène, C^7H^{16}, formé par dédoublement, et l'hydrure de tétradécylène, $C^{14}H^{30}$, résultant d'une saturation totale :

$$C^6H^4{=}C^2H^2{=}C^6H^4 + 11H^2 = 2C^7H^{16};$$
$$C^{14}H^{10} + 10H^2 = C^{14}H^{30}.$$

Si l'hydracide intervient en moindre quantité, on voit reparaître le toluène et même un peu de benzine :

$$C^6H^4{=}C^2H^2{=}C^6H^4 + 3H^2 = 2C^6H^5{-}CH^3;$$
$$C^6H^4{=}C^2H^2{=}C^6H^4 + 4H^2 = 2C^6H^6 + C^2H^6.$$

Ces transformations sont précédées, lorsque l'action de l'acide iodhydrique est ménagée, de la formation de divers hydrures d'anthracène : l'*hexahydrure d'anthracène*, $C^{14}H^{16}$, fusible à 63° et bouillant à 290° ; le *décahydrure d'anthracène*, $C^{14}H^{20}$, fusible à 52° et bouillant vers 285° ; le *perhydrure d'anthracène*, $C^{14}H^{24}$, fusible à 88° et bouillant vers 270°.

3° L'hydrogène naissant, que dégage l'amalgame de sodium en agissant sur une solution alcoolique d'anthracène, se fixe sur ce dernier et donne le *dihydrure d'anthracène* ou *hydroanthracène*, $C^{14}H^{12}$, carbure cristallisé en tables, fusible à 108°, bouillant à 313°.

7. Oxygène. — L'anthracène, oxydé par l'acide chromique ou par l'acide nitrique, se change d'abord en *anthraquinone*, $C^{14}H^8O^2$ (Laurent), l'action oxydante portant sur le groupement médian =CH-CH= pour engendrer deux fonctions acétoniques :

$$C^6H^4\begin{cases}CH\\CH\end{cases}C^6H^4 + 3O = C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H^4 + H^2O.$$

On verra plus loin que, par oxydation indirecte, l'anthraquinone donne l'alizarine, la purpurine et d'autres composés analogues.

Avec l'oxyde puce de plomb, PbO^2, l'anthracène, en solution dans l'acide acétique cristallisable, est changé en *oxanthranol*, alcool-acétone correspondant à l'anthraquinone (MM. Graebe et Liebermann) :

$$C^6H^4\begin{cases}CH\\CH\end{cases}C^6H^4 + 2O = C^6H^4\begin{cases}CO\\CH(OH)\end{cases}C^6H^4 \text{ (Oxanthranol)}.$$

8. Réactions diverses. — L'anthracène résiste à l'action de la chaleur, encore plus que la naphtaline.

Le chlore et le brome l'attaquent, avec formation de dérivés d'addition et de substitution.

L'acide sulfurique n'attaque que difficilement l'anthracène. Cependant l'acide très concentré et chaud le dissout en donnant à peu près exclusivement deux *acides anthracènedisulfoniques* α et β, $C^{14}H^8{=}(SO^3H)^2$; ceux-ci produisent, par fusion potassique, suivant une réaction générale déjà citée plusieurs fois, deux phénols diatomiques, $C^{14}H^8{=}(OH)^2$, le *chrysasol* pour le premier, le *rufol* pour le second. L'*acide anthracènemonosulfonique*, $C^{14}H^9{-}SO^3H$, ne s'obtient guère qu'indirectement, par réduction du dérivé correspondant de l'anthraquinone ;

il fournit, par la potasse fondante, un phénol monoatomique, l'*anthrol*, $C^{14}H^{9}$-OH (M. Liebermann).

L'acide nitrique, en agissant sur l'anthracène, outre le produit d'oxydation cité plus haut, l'oxanthracène ou anthraquinone, forme encore un dérivé dinitré de ce dernier, $C^{14}H^{6}O^{2}=(AzO^{2})^{2}$.

Le potassium attaque l'anthracène fondu, en formant un *kaliure* noir.

Dissous à l'ébullition dans le toluène, avec de l'acide picrique, l'anthracène fournit par refroidissement un picrate, cristallisé en belles aiguilles rouges, caractéristique, $C^{14}H^{10}$, $OH\text{-}C^{6}H^{2}=(AzO^{2})^{3}$. Ce picrate est décomposé très aisément par un excès d'alcool.

9. Carbures homologues. — L'anthracène, de même que la benzine, est le point de départ de toute une série de carbures méthylés, éthylés, etc., homologues de l'anthracène; ceux-ci sont cristallisés et accompagnent l'anthracène dans les produits pyrogénés.

Un *méthylanthracène*, $C^{15}H^{12}$ ou $C^{6}H^{4}=C^{2}H^{2}=C^{6}H^{3}\text{-}CH^{3}$, se trouve avec l'anthracène dans l'anthracène brut du goudron de houille. Il se produit par l'action du métaxylène sur le styrolène au rouge. Il cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 207° et présente l'apparence de l'anthracène. L'acide nitrique l'oxyde et le change en *méthylanthraquinone*, $C^{6}H^{4}=(CO)^{2}=C^{6}H^{3}\text{-}CH^{3}$, substance intéressante par ses relations avec diverses matières d'origine végétale : oxydée indirectement, elle se change, en effet, en *dioxyméthylanthraquinone*, $(OH)^{2}=C^{6}H^{2}=(CO)^{2}=C^{6}H^{3}\text{-}CH^{3}$, ou *acide chrysophanique*, principe qui se trouve dans la rhubarbe et dans le séné, et en *trioxyméthylanthraquinone*, $(OH)^{3}=C^{6}H=(CO)^{2}=C^{6}H^{3}\text{-}CH^{3}$, identique à l'*émodine*, composé existant dans les baies de nerprun et dans la rhubarbe. Ces principes naturels, distillés sur le zinc en poussière, sont réduits en produisant le méthylanthracène.

§ 6. — Phénanthrène.

$C^{14}H^{10}$. $\quad CH\text{-}C^{6}H^{4}$ / $CH\text{-}C^{6}H^{4}$.

1. Le phénanthrène est un isomère de l'anthracène. Il a été découvert simultanément, par MM. Fittig et Ostermayer et par M. Glaser, dans l'anthracène brut du goudron de houille. On l'isole en profitant, d'abord de la très faible solubilité de l'anthracène dans l'alcool, qui dissout le phénanthrène, et ensuite de la résistance de ce dernier à l'acide chromique, qui attaque les carbures dont il est mélangé.

Il fait partie d'une matière hydrocarbonée complexe, qui se condense à Idria pendant la fabrication du mercure; il s'y trouve surtout mélangé au *fluoranthène* ou *idryle*, $C^{15}H^{10}$, carbure cristallisé et fusible à 109°, et au *pyrène* (voy. p. 189).

2. Le phénanthrène se forme dans l'action de la chaleur rouge sur le *dibenzyle*, $(C^{6}H^{5}\text{-}CH^{2})^{2}$, ou sur le *toluène* (M. Barbier) :

$$C^{6}H^{5}\text{-}CH^{2}\text{-}CH^{2}\text{-}C^{6}H^{5} = \begin{matrix} CH\text{-}C^{6}H^{4} \\ \| \\ CH\text{-}C^{6}H^{4} \end{matrix} + 2H^{2};$$

$$2C^{6}H^{5}\text{-}CH^{3} = \begin{matrix} CH\text{-}C^{6}H^{4} \\ \| \\ CH\text{-}C^{6}H^{4} \end{matrix} + 3H^{2}.$$

Il se produit encore dans la décomposition pyrogénée des pétroles lourds (M. Prunier).

3. Il constitue des lamelles incolores, fusibles à 96°. Il bout à 340°. L'alcool le dissout bien, surtout à chaud. Il est très soluble dans le toluène ou l'acide acétique bouillants.

L'acide chromique le change en *phénanthrènequinone*, $(C^6H^4)^2(CO)^2$.

Son picrate est cristallisé et fusible à 144°.

4. Rétène, $C^{18}H^{18}$ ou $\begin{matrix}CH\text{-}C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\\ \|\\ CH\text{-}C^6H^4\end{matrix}$. — Ce carbure est un dérivé du phénanthrène; c'est le *méthylisopropylphénanthrène*, $CH^3\text{-}C^{14}H^8\text{-}CH(CH^3)^2$; il est au phénanthrène ce que le cymène ordinaire est à la benzine. Étant données les relations du cymène et du térébenthène, ce rapprochement explique la présence abondante du rétène dans les goudrons de résine.

Le rétène a été découvert par Knaus. Il cristallise en grandes lames micacées, fusibles à 98°,5; il bout vers 394°. Son picrate fond à 123°.

5. Le *perhydrorétène* ou *fichtélite*, $C^{18}H^{32}$, fusible à 46°, accompagne le rétène dans divers goudrons de bois ou de résine. Il constitue en grande partie certaines résines fossiles des tourbes; il y est accompagné d'un peu de rétène.

§ 7. — Fluorène.

$C^{13}H^{10}$ $\qquad$ $\begin{matrix}C^6H^4\\ \diagup\\ C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!CH^2$.

1. Appelé aussi *diphénylène-méthane* ou *diphénylméthylène*, ce carbure a été découvert dans le goudron de houille par M. Berthelot, et étudié principalement par M. Barbier et par M. Fittig.

2. Le fluorène peut être obtenu :

1° En soumettant le *diphénylènecarbonyle* ou *diphénylènecétone* à l'action de l'hydrogène, soit par le zinc en poussière à haute température, soit au moyen de l'acide iodhydrique à 160° :

(Diphénylènecétone) $(C^6H^4)^2{=}CO + H^4 = (C^6H^4)^2{=}CH^2 + H^2O$;

2° En faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs de *diphénylméthane*, $C^{13}H^{12}$:

$$(C^6H^5)^2{=}CH^2 = (C^6H^4)^2{=}CH^2 + H^2.$$

3. On l'extrait, par des distillations fractionnées, des huiles lourdes du goudron de houille, qui bouillent entre 300° et 305°.

4. Il constitue des lamelles cristallines incolores, possédant une belle fluorescence violette, fusibles à 113° en un liquide bouillant à 295°, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud.

5. Oxydé par l'acide chromique, le fluorène régénère la diphénylènecétone par une réaction inverse de celle formulée plus haut. Le brome le transforme en dérivés d'addition et de substitution. Il se combine à l'acide picrique en formant de belles aiguilles rouges, $C^{13}H^{10}$, $C^6H^2(AzO^2)^3(OH)$, fusibles à 81°.

§ 8. — Diphényldiacétylène.

$C^{16}H^{10}$. $\qquad$ $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5$.

1. Ce carbure est appelé aussi *biphénylacétényle ;* il a été découvert par M. Glaser. Il s'obtient en oxydant le *phénylacétylène*, $C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH$:

$$2\,C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH + O = H^2O + C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5.$$

On réalise l'oxydation en agitant à l'air du phénylacétylure de cuivre (voy. p. 172) avec une solution alcoolique d'ammoniaque, ou mieux encore en le traitant à froid, en milieu alcalinisé à la potasse, par le ferricyanure de potassium.

2. Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 88°; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il ne précipite pas les solutions ammoniacales de protoxyde de cuivre ou d'oxyde d'argent. Il fixe directement 8 atomes de brome. Il forme un picrate cristallisé, fusible à 108°.

3. **Dinitrodiphényldiacétylène**, $AzO^2-C^6H^4-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C^6H^4-AzO^2$. — Les nitrophénylacétylènes (voy. p. 172) traités, comme le phénylacétylène lui-même, par les oxydants, donnent, par des réactions semblables, les dinitrodiphényldiacétylènes (M. Baeyer).

L'*orthodinitrodiphényldiacétylène*, fourni ainsi par le nitrophénylacétylène correspondant, cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles vers 212° en s'altérant. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le chloroforme. Il n'est pas réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Traité par l'acide sulfurique concentré, il se change en un isomère, le *di-isatogène*, lequel est réductible par le sulfhydrate d'ammoniaque en donnant l'*indigotine*, principe colorant de l'indigo (voy. *Indigotine*). Il résulte de là que l'indigotine est un dérivé du diphényldiacétylène.

§ 9. — Carbures pyrogénés divers.

1. Citons encore quelques exemples parmi les carbures pyrogénés formés suivant les mécanismes généraux que nous avons indiqués.

2. **Indène**, C^9H^8 ou $C^6H^4\begin{cases}\diagup\ CH^2\ \diagdown\\ \diagdown\ CH\ \diagup\end{cases}CH$. — Ce carbure existe dans le goudron de houille, où il accompagne la naphtaline. Il est cristallisé et fusible à 98°; il bout à 180°.

3. **Pyrène**, $C^{16}H^{10}$. — Il fait partie des hydrocarbures qui se condensent à Idria pendant la fabrication du mercure. Il se dégage aussi vers la fin de la distillation de la houille. Il est en cristaux tabulaires, fusibles à 148°; il distille au-dessus du point d'ébullition du mercure; il forme un picrate cristallisé.

4. **Chrysène**, $C^{18}H^{12}$ ou $C^6H^4\begin{cases}-CH.\\ C^{10}H^6-CH\end{cases}$ — Ce composé, dérivé benzénique et naphtalique, est contenu dans les parties les moins volatiles du goudron de houille. Il est cristallisé, fusible à 250°, fluorescent, isomère avec le triphénylène.

5. **Naphtanthracène**, $C^{18}H^{12}$ ou $C^{10}H^6{=}C^2H^2{=}C^6H^4$. — C'est un isomère du chrysène; il est cristallisé, fusible à 141°, fluorescent. Etc.

6. Les termes les moins hydrogénés de cette série ont été isolés par M. Prunier dans les produits de l'action de la chaleur rouge sur les portions les plus fixes des pétroles d'Amérique. Ces corps, remarquables par leur composition, puisqu'ils renferment jusqu'à 97,67 pour 100 de carbone, correspondent aux formules $(C^4H^2)^n$, $(C^5H^2)^n$, $(C^6H^2)^n$ et $(C^7H^2)^n$. Ce sont des carbures cristallisés, blancs, presque insolubles dans les véhicules ordinaires, susceptibles de se combiner avec l'acide picrique et même avec la benzine ou les autres dissolvants hydrocarbonés.

CHAPITRE VIII

SÉRIE CAMPHÉNIQUE

§ 1er. — Série camphénique.

1. La *série camphénique* comprend les carbures d'hydrogène répondant à la formule $C^{10}H^{16}$, leurs polymères et leurs dérivés. Ces carbures constituent, en tout ou en partie, le plus grand nombre des essences hydrocarbonées. Ils sont remarquables par la multiplicité de leurs états isomériques. Ils sont d'autant plus nombreux, en effet, que, beaucoup étant doués du pouvoir rotatoire, un même composé est dextrogyre, lévogyre ou dépourvu d'action sur la lumière polarisée, ce dernier état comportant encore plusieurs variétés possibles.

Si nous ne sommes pas encore complètement fixés sur la nature véritable des *carbures camphéniques* ou *terpènes*, ces carbures ont été récemment l'objet de nombreux travaux qui leur assignent dans nos classifications une place intermédiaire entre les carbures de la série grasse et les carbures de la série aromatique. Cette double relation avait été indiquée, il y a longtemps déjà, par M. Berthelot.

2. D'une part, les *relations avec les carbures acétyléniques* sont établies par des faits d'une grande netteté.

M. Berthelot a établi que les carbures éthyléniques C^nH^{2n} et acétyléniques C^nH^{2n-2} se combinent directement, à volumes égaux, au-dessous du rouge sombre ; par exemple, l'acétylène et le propylène forment ainsi un carbure C^5H^8 :

$$C^2H^2 + C^3H^6 = C^5H^8.$$

Or M. G. Bouchardat a constaté que 2 *pentines*, C^5H^8, le *valérylène* (p. 125) et l'*isoprène* (p. 126), se polymérisent sous l'action de la chaleur en donnant un même carbure camphénique, le *terpilène*, $(C^5H^8)^2$ ou $C^{10}H^{16}$.

Dans le même sens, M. Bauer, en déshydrogénant le *diamylène*, $(C^5H^{10})^2$, a aussi obtenu un carbure $(C^5H^8)^2$ ou $C^{10}H^{16}$, lequel lui a paru identique à un autre carbure camphénique, le *térébène* ou *camphène inactif*.

Ces résultats synthétiques se trouvent confirmés par divers dédoublements.

M. Berthelot, en hydrogénant l'essence de térébenthine ou ses dérivés, par l'acide iodhydrique à 280°, a obtenu, entre autres produits, le *pentane*, C^5H^{12} :

$$C^{10}H^{16} + 4H^2 = 2C^5H^{12}.$$

De même, M. Hlasiwetz et M. Tilden, en faisant passer de la vapeur d'essence de térébenthine dans un tube chauffé au rouge naissant, ont isolé dans les produits un carbure acétylénique, C^5H^8, probablement identique à l'*isoprène*.

De même encore, les carbures camphéniques à poids moléculaire élevé, fournis par le caoutchouc et la gutta-percha décomposés par la chaleur, ont donné à M. G. Williams l'*isoprène*, C^5H^8.

3. D'autre part, les *relations avec les carbures aromatiques* ne sont pas moins caractérisées.

L'essence de térébenthine chauffée au rouge naissant avec le gaz carbonique (H. Sainte-Claire Deville), ou même seul (M. Berthelot), perd de l'hydrogène et produit du cymène ou *paraméthylisopropylbenzine* (p. 164) :

$$C^{10}H^{16} = C^{10}H^{14} + H^2.$$

Le cymène se forme également dans l'action sur l'essence de térébenthine de l'acide sulfurique (M. Wright), de l'iode (Kékulé) ou de divers autres agents.

L'oxydation des carbures camphéniques donne aisément l'*acide paratoluique*, CH^3-C^6H^4-CO^2H, et l'*acide paraphtalique*, C^6H^4=$(CO^2H)^2$, c'est-à-dire des acides dérivant directement de l'oxydation d'un grand nombre de carbures aromatiques, plus spécialement de l'oxydation des carbures benzéniques comportant des formules à chaînes latérales.

Remarquons d'ailleurs que les *carbures triéthyléniques*, $C^{10}H^{16}$, qui ne présentent pas ce double genre de relations et se rattachent plus spécialement à la série grasse, ont été distingués antérieurement des carbures camphéniques sous les noms de *triolefines camphéniques* ou de *térébenthènes oléfiniques* (voy. p. 126).

4. Or nous connaissons déjà tout un groupe de carbures présentant simultanément les deux ordres de relations précédents. C'est le groupe des *carbures hydrobenzéniques* (p. 165). Ces carbures hydrocycliques, en effet, peuvent être obtenus, soit au moyen des composés de la série grasse, soit au moyen des composés aromatiques. Nous nous contenterons de rappeler à ce sujet que la dihydrobenzine ou le dihydroparacymène, par exemple, peuvent être obtenus au moyen de l'acide succinique, qui est un dérivé butylique (p. 166 et 167), représenté par une formule à chaîne ouverte. D'autre part, les carbures hydrobenzéniques se produisent par l'hydrogénation directe de la benzine et de ses homologues, c'est-à-dire des carbures aromatiques les plus simples. En outre, les carbures hydrobenzéniques ressemblent singulièrement, par leurs propriétés physiques et aussi par leurs réactions, aux carbures camphéniques ; non seulement ils présentent certaines particularités physiques communes, mais ils absorbent semblablement l'oxygène de l'air pour se changer en produits résineux ; etc. En un mot, les ressemblances sont très grandes.

On se trouve ainsi conduit à considérer les carbures camphéniques comme des carbures hydrobenzéniques de formule $C^{10}H^{16}$, et plus spécialement, étant données leurs relations avec le cymène ordinaire, comme des carbures voisins des dihydrocymènes.

Tout récemment, M. Baeyer a appuyé cette assimilation d'un argument considérable. Il a produit synthétiquement, en partant de l'acide succinique et en passant par la *méthylisopropylquinite* (p. 167), un dihydrocymène, la *méthylisopropyl-dihydrobenzine*, CH^3-C^6H^6-CH=$(CH^3)^2$. Or ce composé ressemble tellement aux carbures camphéniques que M. Baeyer le considère comme un carbure camphénique synthétique.

5. Si l'on remarque combien sont nombreux les carbures dihydrobenzéniques possibles, dérivant des durols, des diéthylbenzines, des diméthyléthylbenzines, des méthylpropylbenzines et des butylbenzines, on conçoit l'existence d'un nombre énorme d'isomères $C^{10}H^{16}$. Ce nombre augmente encore si l'on rapproche des corps précédents les carbures tétrahydrobenzéniques ou hexahydrobenzéniques, à chaînes latérales non saturées ou autres, répondant également à

la formule $C^{10}H^{16}$. Il convient en outre d'envisager ici l'isomérie dynamique (voy. p. 37), ainsi qu'il sera dit au térébenthène.

Enfin, de même qu'ils s'ajoutent de l'hydrogène ou d'autres éléments, de pareils carbures doivent être susceptibles de se combiner à eux-mêmes ; or c'est là précisément ce que font, avec une facilité particulière, les carbures camphéniques, qui engendrent ainsi un autre genre d'isomères, des *polymères*.

6. Envisagés au point de vue de leur condensation, les carbures camphéniques se partagent en quatre groupes distincts, dont il convient de rapporter les compositions aux carbures acétyléniques générateurs, aux pentines, C^5H^8.

§ 2. — Premier Groupe : Carbures dimères.

$C^{10}H^{16}$. $(C^5H^8)^2$.

1. Les carbures de ce groupe sont les plus importants. Ils font partie des essences fournies par les diverses espèces de conifères (genres *Pinus*, *Abies*, *Larix*, *Juniperus*, etc.) ; par celles des fruits des plantes du genre *Citrus* (citron ordinaire, cédrat, bergamote, orange, mandarine, etc.) ; par certaines labiées (genres *Lavendula*, *Ocymum*, *Thymus*, etc.) ; par la résine élémi, le baume de Tolu, le poivre noir, le giroflier des Moluques, la coriandre, le gingembre, le houblon, le laurier, le persil, la valériane, la camomille, le *Dryobalanops aromatica*, etc., etc. Bref, presque toutes les essences naturelles les renferment en proportion plus ou moins considérable. C'est dire qu'un certain nombre de ces carbures étaient connus de toute antiquité ; toutefois leur histoire ne s'est développée que depuis les travaux de Dumas (1832) et de Soubeiran et Capitaine (1840), suivis de ceux de M. Berthelot (1853-1863), de M. Riban (1875), de M. Tilden (1878), de MM. G. Bouchardat et Lafont (1885), de M. Wallach (1891), de M. Brühl (1891) et de M. Baeyer (1893).

Une même essence renferme parfois deux ou trois carbures isomères, comme on l'observe dans l'étude de l'essence de térébenthine, de l'essence de citron, etc.

Les carbures dont il s'agit répondent tous à la même formule, exprimant un poids moléculaire égal à $2\,(60 + 8) = 136$.

2. Propriétés. — Lorsque l'on compare entre eux ces carbures, les différences de propriétés physiques que l'on constate portent : 1° sur l'odeur, dont chacun connaît la diversité dans les essences précitées ; 2° sur la densité, qui varie de 0,84 à 0,88 ; 3° sur le point d'ébullition, variable de 155° à 180° ; 4° sur le pouvoir rotatoire, tantôt droit, tantôt gauche, et variable en quantité depuis 0° jusqu'à 100° et même au-delà.

D'autre part, à l'exception du camphène qui est cristallisé, ils sont tous liquides.

3. Réactions. — Les différences de propriétés chimiques les plus caractéristiques portent sur les faits suivants :

1° *Action de l'acide chlorhydrique*, lequel fournit des *chlorhydrates*, qui diffèrent par leur composition et par leurs propriétés : $C^{10}H^{16} + HCl$ et $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Ces combinaisons chlorhydriques se produisent par des méthodes variées. Certains réactifs alcalins, ou un acétate alcalin en présence de l'acide acétique, leur enlèvent les éléments de l'acide chlorhydrique et produisent un carbure $C^{10}H^{16}$, identique ou isomère avec le carbure générateur.

2° *Action du brome* donnant soit un *dibromure*, $C^{10}H^{16}Br^2$, soit un *tétrabromure*, $C^{10}H^{16}Br^4$; presque tous ces bromures sont cristallisés et régénèrent le carbure primitif quand on les traite à chaud par l'acétate de soude en solution dans l'acide acétique cristallisable. Tous s'obtiennent en ajoutant peu à peu le brome à une solution refroidie du carbure dans l'acide acétique cristallisable.

3° *Action du chlorure azoteux* ou *chlorure de nitrosyle*, AzOCl, qui donne des *nitrosochlorures* cristallisés, $C^{10}H^{16}$, AzOCl ou Cl-$C^{10}H^{16}$-AzO ; on réalise cette action, soit directement avec le chlorure azoteux, soit en dissolvant simultanément le carbure avec un éther azoteux dans l'acide acétique cristallisable et agitant à froid le mélange avec de l'acide chlorhydrique. En outre, les nitrosochlorures, traités par la potasse alcoolique, perdent HCl et se changent en *nitrosocarbures* (nitrosotérébenthène, nitrosoterpilène, etc.), $C^{10}H^{15}$-AzO, corps identiques aux *oximes* de composés acétoniques correspondants, C^9H^{14}=CO, c'est-à-dire aux combinaisons de ces acétones avec l'oxy-ammoniaque, une molécule d'eau étant éliminée :

$$C^9H^{14}=CO + AzH^3O = C^9H^{14}=C=Az-OH + H^2O.$$

4° Action de l'*anhydride azoteux*, Az^2O^3 ou AzO-O-AzO, qui forme des *nitrosites*, $C^{10}H^{16}$,Az^2O^3 ou $C^{10}H^{16}$AzO-O-AzO, lesquels se produisent au contact de l'acide azoteux et des carbures.

5° Action de l'*anhydride azoteux-azotique* ou *hypoazotide*, Az^2O^4 ou AzO-O-AzO^2, laquelle produit les *nitrosates*, $C^{10}H^{16}$,Az^2O^4 ou $C^{10}H^{16}$AzO-O-AzO^2. Ceux-ci s'obtiennent comme les nitrosochlorures, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide azotique.

6° Action de certains alcalis organiques comme la *benzylamine*, C^6H^5-CH^2-AzH^2, ou la *pipéridine*, C^5H^{10}=AzH, non pas directement sur les carbures, mais sur les nitrosochlorures, les nitrosites ou les nitrosates ; cette action donne des produits peu solubles, cristallisables, à propriétés caractéristiques, les *nitrolamines ;* soit la nitrolbenzylamine, AzO-$C^{10}H^{16}$-AzH-CH^2-C^6H^5, avec la benzylamine, ou la nitrolpipéridine, AzO-$C^{10}H^{16}$-Az-C^5H^{10}, avec la pipéridine.

7° *Oxydabilité* plus ou moins prononcée et *nature des produits d'oxydation.* Certains de ces carbures fixent, en effet, directement l'oxygène de l'air en se résinifiant. L'oxydation avancée donne des composés aromatiques, comme le cymène, l'acide paratoluique et l'acide paraphtalique, et aussi des composés de la série grasse comme l'acide térébique, $C^7H^{10}O^4$, et l'acide terpénylique, $C^8H^{12}O^4$.

8° *Actions de la chaleur et des acides*, agents qui modifient les divers carbures avec une intensité variable et à partir de températures inégales, pour effectuer la transformation des isomères les uns dans les autres.

4. Isoméries. — Les comparaisons effectuées récemment sur les essences naturelles, à l'aide des réactions différentielles précédentes, ont diminué sensiblement la multiplicité des isomères, à l'existence desquels on avait cru tout d'abord dans les essences naturelles ; celles-ci cependant sont d'ordinaire des mélanges complexes.

D'autre part, on sait produire, en partant des carbures naturels, des carbures artificiels, isomériques avec eux.

Enfin, en appliquant aux carbures actifs sur la lumière polarisée l'action modérée de la chaleur dans des conditions propres à éviter toute altération profonde, conformément à une méthode générale due à M. Jungfleisch, on les

transforme en leurs variétés optiques, c'est-à-dire en carbures doués d'une action de sens inverse sur la lumière polarisée ou même dépourvus d'action sur la même lumière. C'est à une action semblable de la chaleur développée dans les réactions que doivent être attribués le plus souvent les changements du même ordre que ces réations effectuent fréquemment.

La plupart de ces carbures sont, en effet, connus sous deux états d'isomérie optique, caractérisés par le sens, droit ou gauche, de l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée. Quelques-uns sont dépourvus d'action sur cette lumière polarisée parce qu'ils sont composés, à parties égales, de corps également actifs, mais en sens contraires; il s'agit alors d'ordinaire de simples mélanges trop souvent présentés comme des espèces chimiques, mais parfois aussi de véritables combinaisons inactives par compensation, c'est-à-dire de composés racémiques (voy. p. 39).

5. Classification. — On peut diviser les carbures de ce groupe en trois classes, d'après leurs degrés de saturation, tels que les font connaître les réactions d'addition qui n'entraînent pas une modification profonde de leurs molécules.

Les principes de cette classification ont été indiqués il y a trente ans par M. Berthelot, qui a distingué nettement les dérivés terpiléniques des dérivés térébenthéniques. M. Bouchardat et M. Wallach ont accentué récemment cette distinction par des caractères nouveaux, tirant également leur origine des saturations propres à chacun des carbures.

6. La première classe, celle des *carbures terpiléniques* ou *terpilènes*, comprend les carbures qui fixent directement $2Br^2$ ou $2HCl$, pour se changer en combinaisons relativement saturées. Comme types de ces carbures, nous citerons le terpilène des essences d'aurantiacées, le sylvestrène des essences de térébenthine russes et suédoises, ainsi qu'un carbure artificiel, le terpinolène. Leurs points d'ébullition sont compris entre 175° et 185°.

Leur composition et leurs réactions les rapprochent beaucoup des trois dihydroparaméthylisopropylbenzines ou dihydrocymènes :

$$CH^3\text{–}CH\begin{cases}CH^2\text{–}CH \\ CH=CH\end{cases}C\text{–}CH\begin{cases}CH^3 \\ CH^3,\end{cases} \qquad CH^3\text{–}C\begin{cases}CH\text{–}CH^2 \\ CH=CH\end{cases}CH\text{–}CH\begin{cases}CH^3 \\ CH^3,\end{cases}$$

et

$$CH^3\text{–}C\begin{cases}CH - CH \\ CH^2\text{–}CH^2\end{cases}C\text{–}CH\begin{cases}CH^3 \\ CH^3.\end{cases}$$

C'est par des formules identiques aux précédentes, ou par d'autres qui en diffèrent peu, mais qui les rattacheraient au tétrahydrocymène, la formule $CH^3\text{–}C\begin{cases}CH - CH^2 \\ CH^2\text{–}CH^2\end{cases}CH\text{–}C\begin{cases}CH^2 \\ CH^3\end{cases}$ par exemple (MM. Tiemann et Semmler), que certains chimistes les représentent actuellement.

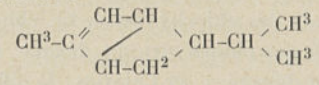
Toutes ces formules comportant nécessairement deux doubles liaisons, M. Baeyer désigne ces carbures sous le nom de *terpadiènes*.

7. La deuxième classe, celle des *carbures camphéniques proprement dits*, contient des carbures ne fixant directement que Br^2 ou HCl pour former des combinaisons relativement saturées, c'est-à-dire des carbures moins éloignés de la saturation que les précédents. Ce fait les rapprocherait des tétrahydrocymènes $C^{10}H^{18}$, dont leur composition les différencie nettement. Le térébenthène de diverses essences de térébenthine, ainsi qu'un carbure artificiel, le fenchène,

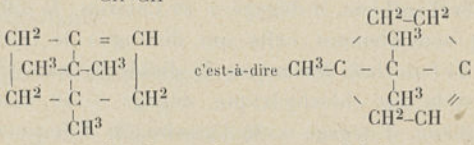
en sont des exemples. Leurs températures d'ébullition sont moins élevées que celles des autres carbures camphéniques et comprises entre 157° et 160°.

En se fondant sur leur degré de saturation et plus encore peut-être sur leurs relations avec les camphres, les bornéols et quelques autres de leurs dérivés, on a proposé pour ces carbures des formules diverses, comportant nécessairement une seule double liaison, des formules telles que les suivantes données pour représenter le térébenthène :

(Formule de M. Wallach)



(Formule de M. Bredt)



Les formules de ce genre font dériver les carbures camphéniques proprement dits d'un tétrahydrocymène $CH^3-CH\begin{matrix}\diagup CH^2-CH\diagdown\\ \diagdown CH^2-CH^2\diagup\end{matrix}C-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$, dans lequel H^2 a été enlevé et remplacé par une liaison entre carbones, soit dans la chaîne fermée, soit entre la chaîne fermée et l'une des chaînes latérales.

On nomme aussi *terpènes* les carbures de ce groupe.

8. La troisième classe est formée des *carbures camphéniques relativement saturés*, lesquels ne s'unissent directement ni au brome, ni à l'acide chlorhydrique, mais se combinent à l'acide nitreux. On les a appelés aussi *terpanes* ou *menthanes*. Le phellandrène, des essences d'eucalyptus et de phellandrie, et le terpinène, de l'essence de cardamome, appartiennent à cette classe; ils bouillent à 170° et à 180°. Par analogie avec ce qui précède, ils peuvent être envisagés comme des dérivés de l'hexahydrocymène, $CH^3-CH\begin{matrix}\diagup CH^2-CH^2\diagdown\\ \diagdown CH^2-CH^2\diagup\end{matrix}CH-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$, dans lequel 4H ont été éliminés, des liaisons entre atomes de carbone ayant été établies par quelque arrangement analogue à ceux cités ci-dessus.

9. D'après les hypothèses rapportées plus haut sur la constitution des diverses classes de carbures camphéniques, on a nommé *menthanes* les carbures dérivés de l'hexahydrocymène, *menthènes* ceux que l'on rattache aux tétrahydrocymènes et *menthadiènes* ceux qui ont les dihydrocymènes comme origine. On remarquera, après ce qui vient d'être dit à propos des terpilènes, que deux de ces désignations peuvent s'appliquer à un seul des groupes précédemment définis.

Il est nécessaire de rappeler que la plupart de ces carbures sont connus sous leurs trois états d'isomérie optique : dextrogyre, lévogyre et inactif; dans le troisième cas, il s'agit parfois de corps inactifs par compensation, résultant de l'union de molécules égales du carbure droit et du carbure gauche, mais plus souvent encore de simples mélanges de ces carbures non combinés.

10. La chaleur de formation par les éléments des carbures $C^{10}H^{16}$ donne lieu à des considérations nouvelles (M. Berthelot).

La formation des camphènes cristallisés dégage de + 25 à + 28 Calories, selon les isomères; celle du terpilène liquide (citrène) + 22 Calories, valeur fort voisine de la précédente si l'on tient compte de la différence d'état physique,

tandis que la chaleur de formation du térébenthène liquide est + 4 Calories seulement. Ce dernier carbure renferme donc un excès d'énergie par rapport aux deux types camphène et terpilène : il ne rentre réellement dans aucun des deux, mais il se ramène à l'un ou à l'autre type, en formant tantôt un monochlorhydrate, $C^{10}H^{17}Cl$, tantôt un dichlorhydrate, $C^{10}H^{18}Cl^2$, selon les conditions. C'est donc un cas d'isomérie dynamique ou de composés à liaisons mobiles (voy. p. 37 et 42), analogue à celui du triméthylène. Cet excès d'énergie se consomme, en effet, dans la formation des chlorhydrates. Le chlorhydrate $C^{10}H^{17}Cl$, formé depuis le camphène et le gaz chlorhydrique, dégage + 15 Calories, tandis que, depuis le térébenthène, il dégage + 39 Calories ; la différence, 39 — 15 = 24 Calories, est sensiblement celle qui distingue le térébenthène du camphène (28 — 4 = 24 Calories). De même le dichlorhydrate $C^{10}H^{18}Cl^2$, formé depuis le terpilène et le gaz chlorhydrique, dégage + 40 Calories, tandis que, depuis le térébenthène, il dégage + 58 Calories ; la différence, 58 — 40 = 18 Calories, correspond à celle des deux carbures (22 — 4 = 18 Calories).

§ 3. — Deuxième Groupe : Carbures trimères.

$C^{15}H^{24}$. $(C^5H^8)^3$.

Le poids moléculaire commun à ces carbures est 3 (60 + 8) = 204, c'est-à-dire une fois et demie plus fort que celui des carbures dimères précédents. Leur étude a été moins approfondie au point de vue des réactions de saturation, mais ils donnent des produits d'addition variés. Dans ce groupe se rangent des carbures qui abondent plus ou moins, dans les essences de gingembre, d'acore, de chanvre, de cubèbe, de galbanum, de copahu, de girofle, etc. La densité de ces divers carbures est voisine de 0,92, c'est-à-dire supérieure à celle des carbures dimères. Leurs points d'ébullition sont aussi plus élevés et compris entre 260° et 300°.

§ 4. — Troisième Groupe : Carbures tétramères.

$C^{20}H^{32}$. $(C^5H^8)^4$.

Ce groupe comprend divers carbures artificiels, tels que le métatérébenthène, carbure obtenu en modifiant le térébenthène par la chaleur ; le ditérébène ou colophène, obtenu avec le même corps sous l'influence du fluorure de bore, etc. Ce sont des liquides visqueux, dont la densité est voisine de 0,94 ; leur point d'ébullition est situé vers 400°.

§ 5. — Quatrième Groupe : Carbures polymères plus élevés.

$(C^5H^8)^n$.

1. Le térébenthène, traité par l'acide sulfurique, fournit en certaine proportion des carbures encore plus condensés que les précédents, moins volatils, amorphes, solides et résineux, de composition analogue à celle du caoutchouc et de la gutta-percha. Ces deux produits naturels, en effet, sont constitués principalement par des carbures de formule $(C^5H^8)^n$, pour lesquels la valeur de n est élevée.

Soumis à l'action de la température du rouge sombre, ces carbures polymères sont décomposés et reproduisent en certaine proportion des carbures moins

condensés (M. Himly), tels que le carbure acétylénique générateur, C^5H^8, et un carbure dimère, $C^{10}H^{16}$, la caoutchine ou terpilène ; etc.

Enfin, sous l'influence de l'oxygène de l'air, les carbures camphéniques à poids moléculaires élevés s'oxydent plus ou moins lentement pour se changer en produits résineux. Cette réaction est l'origine des altérations du caoutchouc et de la gutta-percha.

2. Ordre suivi. — Les carbures camphéniques proprement dits (p. 194), qui ont pour type le térébenthène de l'essence de térébenthine, étant les mieux connus, c'est par eux que nous commencerons l'étude individuelle des carbures camphéniques les plus importants.

A. — Carbures camphéniques proprement dits.

§ 6. — Térébenthènes.

$C^{10}H^{16}$ ou $CH^2-C=CH$ / $CH^3-C(CH^3)$ / $CH^2-C(CH^3)-CH^2$ c'est-à-dire $CH^3-C(CH^2-CH^2)(CH^3)-C(CH^3)(CH^2-CH)$.

1. Les *térébenthènes* ou *pinènes* forment la principale portion de l'essence de térébenthine du commerce. On en distingue d'ordinaire trois variétés, qui diffèrent par l'action qu'elles exercent sur la lumière polarisée : le *térébenthène gauche* ou *pinène gauche*, appelé aussi plus simplement *térébenthène*, le *térébenthène droit* ou *pinène droit*, appelé aussi *australène*, et le *térébenthène inactif par compensation*.

La formule le plus souvent usitée quant à présent, pour ces composés, est celle de M. Bredt, rapportée plus haut. Les 2 carbones en position para y sont réunis l'un à l'autre par le groupe $CH^3-C(CH^3)$, l'un de ces carbones étant d'ailleurs en partie saturé par un groupe méthyle. Cette formule est fondée en partie, nous l'avons déjà dit, sur les relations observées entre les térébenthènes et les camphres.

2. Essences de térébenthine. — Les essences de térébenthine ont pour origine les *térébenthènes*, sucs résineux produits par diverses espèces de conifères; ces sucs s'écoulent des incisions pratiquées aux troncs des arbres, dont on a préalablement enlevé une partie de l'écorce ; ils se rassemblent dans des trous creusés au pied de l'arbre, ou mieux dans des vases fixés au-dessous des incisions. Les essences sont fournies par les térébenthines soumises à la distillation.

L'*essence de térébenthine française* provient surtout de la térébenthine du *Pinus maritima ;* elle est constituée par le térébenthène gauche, mélangé plus ou moins abondamment des produits de son altération dont il sera parlé plus loin; elle est lévogyre.

L'*essence américaine*, appelée souvent, mais à tort, *essence anglaise*, a pour origine principale le *Pinus australis* et aussi le *Pinus tæda;* elle est constituée surtout par le térébenthène droit ou australène, mélangé d'un peu de térébenthène gauche, ainsi que d'une certaine quantité d'autres hydrocarbures; elle est dextrogyre.

L'*essence russe* et l'*essence suédoise* viennent surtout du *Pinus sylvestris* et du *Pinus Ledebourii;* elles contiennent du térébenthène droit, un carbure camphénique différent des térébenthènes, le sylvestrène, et d'autres carbures encore, mais en moindre quantité.

L'*essence de Venise*, extraite du *Larix europea*, est riche en terpilènes. Quant à l'*essence suisse*, elle provient non pas de la distillation avec l'eau d'une térébenthine, mais de celle des pommes du *Pinus pumilio*. Etc.

3. Ces indications montrent que l'essence de térébenthine du commerce est un produit de composition variable, dans lequel domine le térébenthène, droit ou gauche. Les térébenthènes s'y trouvent mélangés en proportions diverses avec des carbures inactifs sur la lumière polarisée, d'origine naturelle ou provenant de l'altération des carbures actifs. Pendant la distillation, en effet, surtout lorsqu'elle est pratiquée à température élevée, par suite d'une addition d'eau insuffisante ou nulle, le pouvoir rotatoire des térébenthènes se modifie sous l'action de la chaleur et des acides résineux.

4. D'autres essences contiennent des térébenthènes. On a signalé, par exemple, la présence du térébenthène gauche dans les essences de thym et d'anis, tandis que les essences d'absinthe et de *Mentha viridis* contiennent du térébenthène droit. Des térébenthènes de nature indéterminée existent dans les essences de genévrier, de macis, de sauge, etc., etc.

§ 7. — Térébenthène gauche.

1. Préparation. — Le térébenthène gauche ou *térébenthène* proprement dit s'extrait le plus facilement de la térébenthine du *Pinus maritima* ou de l'essence de térébenthine française.

1° On l'obtient tout à fait pur (M. Berthelot) en incorporant dans cette térébenthine un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de chaux, puis distillant la masse dans le vide, en chauffant au bain-marie vers 60° ou 80°. Le carbure qui distille ainsi à basse température, est identique pendant toute la durée de la distillation.

2° On obtient plus aisément un produit un peu moins pur, en agitant l'essence du *Pinus maritima* avec de l'eau alcalinisée par le carbonate de soude, décantant l'essence, la desséchant et la soumettant à la distillation fractionnée. On recueille ce qui passe entre 156° et 157° (M. Riban).

2. L'*essence de térébenthine* française, principale source du térébenthène gauche, est obtenue en distillant avec l'eau la *térébenthine* ou *gemme* que fournissent le *Pinus maritima* et quelques autres conifères. La gemme filtrée sur des filtres en paille, à une douce température qui la fluidifie, est distillée dans des alambics, soit à feu nu après addition d'eau, soit par chauffage à la vapeur et en faisant passer de la vapeur d'eau dans la masse. L'essence distille avec l'eau; on sépare les deux liquides à l'aide d'un vase florentin.

Il reste dans l'alambic un mélange de corps oxygénés acides. C'est ce mélange qui, chauffé seul, de manière à expulser toute trace d'humidité, puis coulé dans des moules où il se solidifie, constitue la *colophane* ou *arcanson* du commerce. La même substance, mélangée d'eau et brassée pendant le refroidissement, donne une masse jaune clair, la *poix résine* ou *résine jaune*. La térébenthine

durcie à l'air sur le bord des plaies pratiquées aux arbres, le *galipot*, brassée de même avec de l'eau pendant le refroidissement après fusion, donne une résine chargée encore d'hydrocarbures, adhésive, la *poix de Bourgogne;* cette variété est surtout produite avec la térébenthine de l'*Abies excelsa*.

3. Propriétés. — Le térébenthène est un liquide incolore, mobile, très réfringent, doué d'une odeur éthérée et pénétrante. Sa densité est 0,858 à 20°. Il bout à 156°. Il est lévogyre : $\alpha_D = -40°,32$. Son pouvoir réfringent spécifique est 1,46353 à 21°. Insoluble dans l'eau, le térébenthène est miscible à l'éther et à l'alcool absolu; il exige environ 7 parties d'alcool ordinaire pour être dissous.

4. Action de la chaleur. — Le térébenthène, maintenu en ébullition sous la pression atmosphérique pendant plusieurs jours, n'est pas modifié sensiblement quand on opère dans une atmosphère exempte d'oxygène. Mais, si on le chauffe, vers 280°, dans des tubes scellés, il se change peu à peu en des carbures nouveaux de même composition centésimale (M. Berthelot) :

1° L'*isotérébenthène*, $C^{10}H^{16}$, ou *terpilène*, dont il sera parlé plus loin (p. 206);

2° Le *métatérébenthène*, $C^{20}H^{32}$, liquide visqueux, de densité 0,91, lévogyre, bouillant vers 400°.

5. Sous l'influence d'une température plus haute, le térébenthène se décompose : un peu au-dessus de 300°, il dégage lentement de l'hydrogène en formant du cymène :

$$C^{10}H^{16} = C^{10}H^{14} + H^2.$$

Au rouge vif, il produit du charbon, de l'hydrogène, de l'acétylène et divers carbures, entre autres les homologues de la benzine et leurs dérivés (M. Berthelot). A une température un peu moins haute, il produit aussi un peu d'*isoprène*, C^5H^8 (M. Tilden).

I. — *Action des éléments.*

1. Hydrogène. — Sous l'influence de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique à 280°, en variant la proportion et la concentration du réactif, le térébenthène fixe progressivement de l'hydrogène en donnant d'abord un carbure tétrahydrobenzénique, l'*hydrure de camphène*, $C^{10}H^{18}$, puis de l'*hydrure de terpilène*, $C^{10}H^{20}$, et enfin un carbure saturé, le *décane*, $C^{10}H^{22}$ (M. Berthelot).

En même temps, le *pentane* se forme par dédoublement :

$$C^{10}H^{16} + 4H^2 = 2C^5H^{12} \text{ (Pentane)}.$$

2. Oxygène. — Enflammé à l'air, le térébenthène brûle avec une flamme fuligineuse.

A la température ordinaire, il absorbe l'oxygène avec rapidité, des acides apparaissent, et il finit par se convertir en une résine solide. Cette propriété est utilisée dans la préparation des vernis siccatifs. Divers oxydes métalliques accélèrent cette oxydation, en s'unissant aux acides organiques produits.

3. Avant de s'oxyder ainsi, le carbure contracte d'abord avec l'oxygène des combinaisons spéciales et transitoires, donnant à l'essence des propriétés oxydantes très remarquables (Schœnbein, M. Berthelot). En effet, l'essence qui a subi l'action de l'oxygène de l'air, effectue des oxydations diverses : il suffit de l'agiter avec une solution de sulfate d'indigo pour que celle-ci se décolore par oxydation, surtout avec le concours d'une légère chaleur; l'essence reprend

alors son état primitif, mais elle peut s'oxyder de nouveau au contact de l'air et reproduire ensuite la même réaction ; elle détermine ainsi l'oxydation progressive de certains corps sur lesquels l'oxygène de l'air serait incapable d'agir directement. D'ailleurs, en même temps que les composés oxydants cités plus haut, il se produit de l'eau oxygénée (M. Kingzett).

Parmi les produits de l'oxydation lente du térébenthène figure le cymène, $C^{10}H^{14}$, résultant d'une perte de H^2. L'acide sulfurique concentré produit la même métamorphose en dégageant du gaz sulfureux (M. Riban).

4. L'oxygène des réactifs oxydants se fixe aisément sur le térébenthène. Avec l'acide nitrique concentré, par exemple, l'action est très violente ; si l'on opère avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique, l'essence prend feu. L'acide nitrique étendu produit une oxydation plus modérée ; celle-ci fournit simultanément des acides de la série grasse comme l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, l'acide propionique, $C^3H^6O^2$, l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, l'acide térébique, $C^7H^{10}O^4$, etc., et des acides de la série aromatique, tels que l'acide paratoluique, $C^8H^8O^2$, et l'acide paraphtalique, $C^8H^6O^4$, composés qui prennent aussi naissance dans l'oxydation du cymène ordinaire (voy. p. 164). Mêmes effets avec l'acide chromique. Le permanganate de potasse, en liqueur diluée et refroidie, transforme le térébenthène en *pinèneglycol*, $C^{10}H^{16}=(OH)^2$, et en un acide-acétone, l'*acide pinonique*, $C^{10}H^{16}O^3$.

Parmi les nombreux composés que peut former l'oxydation indirecte du térébenthène, nous citerons le *camphre gauche*, $C^{10}H^{16}O$, l'*oxycamphre*, $C^{10}H^{16}O^2$, l'*acide camphique*, $C^{10}H^{16}O^2$, et l'*acide camphorique*, $C^{10}H^{16}O^4$.

5. Éléments halogènes. — Le chlore agit énergiquement sur le térébenthène. En refroidissant le carbure vers — 15°, on obtient un *chlorure de térébenthène*, $C^{10}H^{16}Cl^2$, que la chaleur dédouble en acide chlorhydrique et cymène, $C^{10}H^{14}$ (H. Sainte-Claire Deville).

Le brome, en liqueur acétique (voy. p. 193), change le térébenthène en un *bromure de térébenthène*, $C^{10}H^{16}Br^2$, cristallisé, fusible à 170°, optiquement inactif, que l'aniline dédouble à 180° en acide bromhydrique et cymène.

Au contact de l'*iode*, le carbure réagit violemment, avec une sorte d'explosion, et en formant à la fois du cymène (Kélulé), d'autres carbures benzéniques, des iodures forméniques et surtout de l'hydrure de terpilène, $C^{10}H^{20}$ (M. G. Bouchardat).

II. — *Action de l'acide sulfurique.*

1. Au contact de l'acide sulfurique concentré, le térébenthène réagit en dégageant une grande quantité de chaleur ; il se produit ainsi des éthers sulfuriques neutres, analogues aux sulfates d'éthyle, des terpilènes en quantité considérable, du cymène formé par oxydation, un peu de composés d'hydratation du groupe des bornéols, $C^{10}H^{17}$-OH, et enfin des carbures fortement condensés (H. Sainte-Claire Deville, MM. Bouchardat et Lafont). Parmi ces derniers carbures figure le *ditérébène*, $(C^{10}H^{16})^2$ ou $C^{20}H^{32}$, carbure très visqueux, qui bout seulement vers 345°. Le ditérébène prend naissance presque seul quand on traite le térébenthène par le fluorure de bore (M. Berthelot).

2. Quand on fait agir sur le térébenthène l'acide sulfurique mélangé de son volume d'eau, en chauffant au-dessus de 80°, il se forme surtout des terpilènes (MM. Armstrong et Tilden) ainsi que de la terpine (M. Flavitzky).

III. — *Action des hydracides.*

1. Acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique s'unit directement avec le térébenthène ; il forme des combinaisons qui varient avec les conditions de la réaction, savoir : deux monochlorhydrates, $C^{10}H^{16} + HCl$, l'un cristallisé, l'autre liquide, et un dichlorhydrate cristallisé, $C^{10}H^{16} + 2HCl$.

2. Les deux monochlorhydrates s'obtiennent à l'état de mélange, lorsqu'on sature le térébenthène sec de gaz chlorhydrique. Le produit refroidi se prend bientôt en une masse cristalline, imprégnée de liquide : le solide et le liquide offrent la même composition et jouissent tous deux du pouvoir rotatoire. Celui du liquide peut même, dans certains cas, l'emporter sur celui du solide, ce qui montre que le premier possède un pouvoir rotatoire propre, caractéristique de l'existence d'un composé spécifique.

3. Monochlorhydrate de térébenthène solide. — Ce corps, nommé aussi *chlorhydrate de pinène*, a été obtenu par Tromsdorff en 1803. Isolé par expression et purifié par cristallisation dans l'alcool, il est blanc, cristallisé, doué d'une odeur et de propriétés physiques analogues à celles du camphre : d'où le nom inexact de *camphre artificiel*, qui lui avait été donné autrefois. Il fond à 125° et bout vers 210°. Il se sublime aisément et dès la température ordinaire. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -26°,3$. Ce composé d'addition, $C^{10}H^{17}Cl$, correspond à un carbure, $C^{10}H^{18}$, dont il serait le dérivé monosubstitué.

Il est assez stable. Cependant, sous l'influence des alcalis ou des sels alcalins, agissant vers 200° à 250°, le monochlorhydrate solide cède 1 molécule d'acide chlorhydrique.

Il donne alors des carbures $C^{20}H^{16}$, qui diffèrent suivant les conditions expérimentales. Si l'on traite le monochlorhydrate de térébenthène par le savon sec, soit par un stéarate alcalin, vers 220° (M. Berthelot), ou par la potasse alcoolique à 180°, en vase clos (M. Riban), on obtient le *térécamphène* ou *camphène gauche*, $C^{10}H^{16}$ (voy. p. 204). Quand on décompose la même combinaison chlorhydrique, par les acétates alcalins secs, à 170° (M. Riban), c'est le *camphène inactif* que l'on obtient.

4. Dichlorhydrate. — Un dichlorhydrate cristallisé, résultant de l'union de 1 molécule du carbure avec 2 molécules d'acide chlorhydrique, se forme quand on abandonne longtemps le térébenthène au contact d'une solution saturée d'acide chlorhydrique, ou mieux encore quand on sature de gaz chlorhydrique une solution alcoolique de térébenthène (M. Berthelot).

Quoique formé avec le térébenthène, ce dichlorhydrate n'est pas un dérivé propre de ce carbure ; sa formation est corrélative d'une transformation isomémérique du térébenthène. M. Berthelot a montré que, si on lui enlève les éléments de l'acide chlorhydrique, en le traitant par les métaux alcalins, on obtient le *terpilène inactif*, $C^{10}H^{16}$, le mieux caractérisé des carbures artificiels appartenant à la classe des carbures dihydrobenzéniques. M. Berthelot a montré de plus que le terpilène, en se combinant au gaz chlorhydrique, reproduit immédiatement le dichlorhydrate en question. Celui-ci est donc en réalité le *dichlorhydrate de terpilène ;* il sera décrit plus loin comme tel (voy. p. 208).

5. Acide bromhydrique. — L'acide bromhydrique gazeux se combine au térébenthène, molécule à molécule, pour former un *bromhydrate de térébenthène* cristallisé, $C^{10}H^{16} + HBr$ ou $C^{10}H^{17}Br$, fusible à 90°, décomposable à la distillation.

IV. — *Action des acides divers.*

1. Acide azoteux. — Le chlorure azoteux, AzOCl, se combine à froid au térébenthène, pris en solution chloroformique, pour donner un *nitrosochlorure*, $C^{10}H^{16}AzOCl$ ou $Cl\text{-}C^{10}H^{16}\text{-}AzO$, cristallisé, fusible à 103° (M. Tilden). Ce nitrosochlorure peut être obtenu plus aisément en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique à 33 pour 100, à un mélange, refroidi et maintenu au-dessous de 0°, d'essence de térébenthine, d'acide acétique et d'éther éthylnitreux ; le nitrosochlorure se précipite cristallin.

Les alcalis alcooliques ou l'éthylate de soude enlèvent HCl au nitrosochlorure et le changent en *nitrosotérébenthène*, $C^{10}H^{15}\text{-}AzO$ (M. Tilden) ; celui-ci forme des cristaux monocliniques, fusibles à 132° ; il est optiquement inactif.

Chauffé avec l'aniline, le nitrosochlorure perd les éléments du chlorure azoteux et donne le corps dont il sera parlé plus loin sous le nom de térébenthène inactif (p. 203). Enfin le même nitrosochlorure, traité par la benzylamine, $AzH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$, forme une *térébenthènenitrolamine*, $AzO\text{-}C^{10}H^{16}\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$, cristallisée et fusible à 122° (M. Wallach).

2. Acide acétique. — L'action des acides organiques sur le térébenthène est le type de celles exercées par les mêmes réactifs sur la plupart des carbures camphéniques. Elle est remarquable, non seulement au point de vue théorique, mais encore par le nombre considérable des dérivés des carbures camphéniques qu'elle a fait connaître ; elle a été découverte par MM. G. Bouchardat et Lafont.

A froid, l'*acide acétique* cristallisable modifie lentement le térébenthène. Il se forme simultanément des composés terpiléniques et des composés camphéniques. Une fraction du produit est transformée en *terpilène gauche*. Une autre portion du térébenthène se combine à l'acide acétique pour donner les éthers acétiques, $C^{10}H^{17}\text{-}C^2H^3O^2$, de trois alcools monoatomiques, isomères entre eux et de formule $C^{10}H^{17}\text{-}OH$, le *bornéol gauche*, le *fenchol droit* et le *terpilénol gauche* (MM. G. Bouchardat et Lafont).

3. Acide formique. — A froid, l'acide formique se combine au térébenthène gauche pour donner à peu près exclusivement l'éther formique du *terpilénol gauche*, avec des traces seulement des éthers formiques des autres alcools isomères (M. Lafont).

4. Acide benzoïque. — En agissant à 150°, l'acide benzoïque donne, au contraire, les éthers benzoïques du *bornéol gauche* et du *fenchol droit*, mais pas d'éther du terpilénol, cet éther se détruisant à la température de l'expérience (MM. G. Bouchardat et Lafont).

V. — *Hydrates.*

1. Le térébenthène se combine directement à l'eau pour former la *terpine* ou *dihydrate de térébenthène*, plus régulièrement appelée *dihydrate de terpilène* (Büchner) :

$$C^{10}H^{16} + 2\,H^2O = C^{10}H^{18}{=}(OH)^2$$ (Dihydrate de terpilène).

En conservant l'essence de térébenthine humide, dans des flacons mal bouchés, il s'y forme plus ou moins lentement des cristaux de terpine, contenant une molécule d'eau de cristallisation. Ce composé est un alcool diatomique, un *glycol terpilénique* (voy. ce mot).

2. Indirectement le térébenthène peut être combiné à une seule molécule d'eau. Il donne alors, suivant les conditions expérimentales, divers alcools monoatomiques, $C^{10}H^{17}$-OH, les bornéols et leurs isomères dont il vient d'être parlé.

§ 8. — Térébenthène droit et térébenthène inactif.

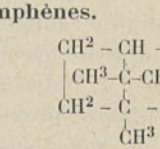
1. Térébenthène droit. — Le térébenthène droit ou *australène* s'extrait des térébenthines du *Pinus australis* et du *Pinus tæda*, ou de l'essence américaine que fournissent ces térébenthines, par les méthodes indiquées pour le térébenthène gauche (p. 198). Il existe aussi dans les mélanges qui constituent les essences d'absinthe, de menthe verte, d'*Eucalyptus globulus*, de térébenthine de Russie, etc.

Si l'on excepte le pouvoir rotatoire, qui est de valeur égale mais de signe contraire, le térébenthène droit a les mêmes propriétés physiques que le térébenthène gauche. Il donne les mêmes réactions, avec cette seule différence que les dérivés optiquement actifs qu'il produit présentent un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui des dérivés correspondants du térébenthène gauche.

2. Térébenthène inactif. — Il ne semble pas exister de véritable térébenthène racémique, de véritable térébenthène inactif par compensation, résultant de la combinaison à molécules égales du corps droit et du corps gauche ; les térébenthènes dépourvus d'action sur la lumière polarisée seraient de simples mélanges de térébenthène droit et de térébenthène gauche, à poids égaux. C'est ainsi que M. G. Bouchardat a extrait de l'essence d'*Eucalyptus globulus*, avec un peu de térébenthène droit, un térébenthène inactif sur la lumière polarisée et présentant des propriétés moyennes entre celles du corps droit et du corps gauche, et non pas ces propriétés modifiées par la combinaison qui correspondrait à la formation d'un composé racémique.

§ 9. — Camphènes.

$C^{10}H^{16}$.



(?).

1. Les camphènes sont des isomères des térébenthènes, avec lesquels ils présentent de grandes analogies. On les rencontre dans diverses essences (M. G. Bouchardat), mais ils ont d'abord été obtenus artificiellement. Les térébenthènes leur donnent, en effet, naissance dans un certain nombre de leurs transformations. D'autre part les camphènes peuvent être produits aux dépens de leurs dérivés oxygénés, naturels ou artificiels :

1° Aux dépens des *bornéols*, $C^{10}H^{17}$-OH, en transformant ceux-ci en éthers bromhydriques, $C^{10}H^{17}$-Br, que l'on traite ensuite par la potasse à 180° (M. Riban), ou par l'aniline (M. Wallach) :

$$C^{10}H^{17}\text{-Br} = C^{10}H^{16} + HBr;$$

2° Aux dépens des *camphres*, $C^{10}H^{16}O$, soit par transformation préalable en

bornéols, soit par formation d'un chlorure, $C^{10}H^{16}Cl^2$, au moyen du perchlorure de phosphore, puis décomposition du chlorure par le sodium (de Montgolfier) :

$$C^{10}H^{16}Cl^2 + Na^2 = C^{10}H^{16} + 2\,NaCl.$$

2. On a montré plus haut (p. 195) comment les données de la thermochimie ont conduit M. Berthelot à envisager l'isomérie d'un camphène avec le térébenthène générateur comme un cas d'*isomérie dynamique* (p. 37), ce dernier renfermant une réserve d'énergie considérable, qui se dissipe soit au moment où il se change en camphène, soit dans la formation des deux chlorhydrates.

3. On distingue le camphène gauche, le camphène droit et le camphène inactif, doués tous trois de propriétés très voisines.

Les camphènes sont les seuls carbures de la série qui soient cristallisés.

4. Camphène gauche. — Il est nommé aussi *térécamphène*. On le produit avec le térébenthène gauche en enlevant les éléments de l'acide chlorhydrique au chlorhydrate de ce térébenthène, $C^{10}H^{17}Cl$ (M. Berthelot), soit par l'action des stéarates alcalins à 220°, soit par celle de la potasse alcoolique à 180°, soit encore par celle, exercée à 200°, de l'acétate de potasse dissous dans l'acide acétique cristallisable.

On l'obtient également dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur le térébenthène (MM. Armstrong et Tilden), ou bien encore en déshydratant le *bornéol gauche*, $C^{10}H^{17}$-OH, par le bisulfate de potasse à 200° (M. Wallach). Enfin il prend naissance, avec divers produits, dans l'action de l'acide benzoïque sur le térébenthène à 150° (MM. Bouchardat et Lafont).

Les essences de valériane officinale, de citronnelle (*Andropogon nardus*) et de gingembre officinal contiennent du camphène.

5. On prépare le camphène gauche en chauffant le chlorhydrate de térébenthène gauche avec la potasse alcoolique, à 180°, en vase clos ; on précipite le camphène de mélange par une addition d'eau, on le lave, on le sèche et on le distille (M. Riban).

On le produit encore en traitant l'éther chlorhydrique du bornéol gauche par son poids d'aniline ; à la température d'ébullition de cette dernière, la réaction est assez rapide. On neutralise l'aniline par l'acide chlorhydrique et on entraîne le camphène par un courant de vapeur d'eau. Après cristallisation, on exprime le produit et on le rectifie (M. Wallach).

6. C'est un carbure cristallisé, fusible à 48°, sublimable à la façon du camphre ordinaire ; il bout à 157°. Son pouvoir rotatoire varie avec la dilution des dissolutions; dans l'alcool, il atteint $\alpha_D = -80°$, quand le produit n'a pas été modifié par l'action trop prolongée de la chaleur (MM. Bouchardat et Lafont).

7. Il est plus stable et moins oxydable que le térébenthène gauche. Cependant il peut être oxydé soit par l'oxygène libre, avec le concours du noir de platine, soit par l'acide chromique pur : il fixe ainsi O et donne naissance à un *camphre* cristallisé, $C^{10}H^{16}O$ (M. Berthelot), dont le pouvoir rotatoire est *gauche*, c'est-à-dire de même sens que celui du camphène générateur (M. Riban). Par une oxydation plus avancée il donne l'*acide camphorique gauche*, $C^{10}H^{16}O^4$. Oxydé à froid par le permanganate de potasse en solution étendue, il fixe à la fois les éléments de l'eau et de l'oxygène pour former le *glycol camphénique*, $C^{10}H^{16}{=}(OH)^2$ (M. Wagner).

Traité par le gaz chlorhydrique, le camphène gauche se change entièrement en *monochlorhydrate de camphène-l*, $C^{10}H^{17}Cl$, cristallisé, isomérique avec le chlorhydrate de térébenthène générateur du camphène dont il dérive, mais dextrogyre, c'est-à-dire ayant un pouvoir rotatoire de sens contraire: $\alpha_D = +30°,25$. Le chlorhydrate de camphène-*l*, lorsqu'on lui enlève HCl par une des réactions citées plus haut pour le chlorhydrate de térébenthène, reproduit le camphène gauche.

Mis en contact à froid avec un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique concentré, le camphène s'unit à l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, en produisant l'éther acétique de l'*isocamphénol inactif*, isomère du bornéol, $C^{10}H^{18}O$ (MM. G. Bouchardat et Lafont).

Par contact prolongé, à froid, avec l'acide formique cristallisable, le camphène gauche donne un camphénol semblable, mais dextrogyre (M. Lafont).

Le camphène gauche ne se combine pas au chlorure de nitrosyle.

8. Camphène droit. — Il se produit comme le camphène gauche, mais en partant du *chlorhydrate d'austratène*, c'est-à-dire du térébenthène droit. Sauf en ce qui concerne le pouvoir rotatoire, il ressemble beaucoup au camphène gauche. Il existe dans l'essence de bois de camphrier (*huile de camphre*).

Oxydé, il donne du camphre droit, $C^{10}H^{16}O$, identique au camphre des Laurinées, et ensuite de l'acide camphorique droit, $C^{10}H^{16}O^4$.

9. Camphène inactif. — Dans de nombreuses circonstances, et notamment sous l'influence prolongée de la chaleur, les camphènes actifs se transforment en camphène inactif ou *térébène*. Celui-ci se produit notamment lorsqu'on décompose à chaud le chlorhydrate de térébenthène par un benzoate ou un acétate alcalin (M. Berthelot, M. Riban), ou même par l'oxyde de plomb (M. Etard).

Ses propriétés le rapprochent singulièrement des camphènes actifs; il fond à 48° et bout à 157°. Il n'agit pas sur la lumière polarisée.

Avec l'acide chlorhydrique, il donne un *monochlorhydrate de camphène* inactif, $C^{10}H^{17}Cl$ (M. Riban).

Il se combine lentement à 100° avec l'acide acétique cristallisable, en formant l'éther acétique du même *isocamphénol*, $C^{10}H^{17}$-$C^2H^3O^2$, fourni dans des circonstances semblables par les camphènes actifs et l'acide acétique en présence de l'acide sulfurique (MM. Bouchardat et Lafont).

Cet isomère oxydé donne l'*acide paracamphorique*, c'est-à-dire un composé inactif par compensation. Ce fait n'établit pas cependant que le camphène inactif soit lui-même un racémique, c'est-à-dire un véritable inactif par compensation, la combinaison du corps droit et du corps gauche pouvant exister pour les deux acides camphoriques, alors qu'elle n'existe pas pour les camphènes générateurs; dans ce cas le camphène inactif serait, non pas une espèce chimique, mais un mélange à parties égales du droit et du gauche. L'identité des propriétés du camphène inactif et des deux camphènes actifs est d'ailleurs un argument en faveur du simple mélange (M. Jungfleisch).

Le camphène inactif est très stable; c'est la forme vers laquelle tendent les camphènes actifs dans leurs réactions. Il prend ainsi naissance quand on maintient les térébenthènes à 100° pendant plusieurs jours, au contact des acides faibles, ou bien à 200° au contact des chlorures terreux.

§ 10. — Fenchènes.

$C^{10}H^{16}$.

Les fenchènes ou *fénolènes* sont très voisins des camphènes. Leur étude est encore peu développée. Ils présentent les réactions des camphènes, avec lesquels ils ont été confondus jusqu'à ces derniers temps. Ils n'ont pas encore été rencontrés dans les produits naturels.

Le mieux connu, le *fenchène inactif*, a été découvert par M. Wallach. Comme les camphènes dérivent des camphres et des alcools campholiques correspondants (voy. plus haut), le fenchène inactif dérive d'un composé acétonique, d'un camphre liquide, le *fenchone*, $C^{10}H^{16}O$, qui existe dans l'essence de fenouil : le fenchone hydrogéné donne l'*alcool fenchylique*, $C^{10}H^{17}$-OH, dont l'éther chlorhydrique, $C^{10}H^{17}$-Cl, chauffé avec l'aniline, perd HCl et produit le fenchène ; d'autre part, l'alcool fenchylique, chauffé avec le bisulfate de potasse, perd une molécule d'eau et se change en fenchène.

Le fenchène est un liquide à odeur de camphène, de densité 0,864 à 20° ; il bout à 158°-160°.

L'hydrogène naissant, par l'acide iodhydrique chauffé, le change en *tétrahydrofenchène*, $C^{10}H^{20}$, liquide, de densité 0,7945 à 22°, bouillant vers 165°.

Il forme avec le brome un *bromure de fenchène* liquide, $C^{10}H^{16}Br^2$. Avec l'acide chlorhydrique, il donne un *monochlorhydrate de fenchène*, $C^{10}H^{17}Cl$. Il résiste plus que les autres carbures du même groupe à l'action oxydante de l'acide azotique, qui ne l'attaque qu'à chaud.

M. Wallach considère le fenchène comme un dérivé du *métacymène*.

B. — Carbures terpiléniques.

§ 11. — Terpilènes.

$C^{10}H^{16}$. $\quad CH^3\diagdown\ \diagup CH^3 \!>\! CH\text{–}C \!<\!\begin{matrix}\diagup\ CH\text{–}CH^2\diagdown\\ \diagdown\ CH=CH\ \diagup\end{matrix}\!> CH\text{–}CH^3$.

Les terpilènes ont reçu des désignations nombreuses : *limonènes*, *dipentines*, *di-isoprènes*, etc. On en distingue trois d'ordinaire : le droit, le gauche et l'inactif.

I. — *Terpilène droit.*

1. Appelé aussi *limonène droit*, *hespéridène*, *carvène*, *citrène*, ce carbure se rencontre dans les essences de citron, de bergamote, de carvi, d'érigéron, de céleri, d'aneth, de cumin, de *Massoia aromatica*. L'essence d'orange en est presque exclusivement formée ; elle fournit aisément le terpilène droit par distillation fractionnée.

2. Le terpilène droit est un liquide à odeur citronnée, de densité 0,846 à 20°, bouillant à 176°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +106°,8$. Chauffé, il se change peu à peu en terpilène inactif, conformément à la règle générale (voy. p. 193).

3. Oxydé par l'acide nitrique, le terpilène droit ne donne ni acide paratoluique, ni acide paraphtalique (MM. Tilden et Williamson). Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit, entre autres produits, un alcool tétratomique, la *limonétrite*, $C^{10}H^{16}\equiv(OH)^4$ (M. Wagner).

4. Il se combine au brome pour donner le *tétrabromure de terpilène droit*, $C^{10}H^{16}Br^4$, cristallisé, fusible à 104°, dextrogyre : $\alpha_D = + 73°$ (M. Wallach).

5. En solution sulfocarbonique, bien sèche et refroidie, le terpilène droit se combine au gaz chlorhydrique sec pour former un *monochlorhydrate de terpilène droit*, $C^{10}H^{17}Cl$, dextrogyre, liquide, de densité 0,973 à 18°, bouillant dans le vide vers 98°. Sec, ce chlorhydrate ne s'unit pas au gaz chlorhydrique, mais il s'unit aux halogènes et au chlorure de nitrosyle (M. Wallach). Quand on traite par le gaz chlorhydrique le terpilène droit, ou son monochlorhydrate un peu humides, ou les mêmes corps en solution acétique, il se forme, avec la plus grande facilité, le *dichlorhydrate de terpilène inactif* (voy. plus loin). L'acide bromhydrique donne de même le *dibromhydrate de terpilène inactif*, $C^{10}H^{18}Cl^2$.

6. Avec le chlorure de nitrosyle, il forme simultanément deux *nitrosochlorures* α et β, $Cl\text{-}C^{10}H^{16}\text{-}AzO$, fusibles à 103° et 100°; ceux-ci, chauffés avec la potasse alcoolique, donnent un même *nitrosoterpilène-d*, $C^{10}H^{15}\text{-}AzO$, fusible à 72°, agissant sur la lumière polarisée en sens contraire du terpilène générateur. Ce nitrosoterpilène est d'ailleurs identique au *carvoxime-d* (voy. p. 193).

Le nitrosochlorure, traité par certains alcalis organiques, donne des *terpilène-nitrolamines* (voy. p. 193), analogues aux térébenthènenitrolamines.

II. — *Terpilène gauche.*

Ce carbure, qu'on nomme encore *limonène gauche*, se rencontre dans les essences d'aiguilles de pin ou de sapin; il y est accompagné de térébenthène gauche; il existe aussi dans l'essence de menthe de Russie. On l'isole par distillation fractionnée.

Sauf le sens de son pouvoir rotatoire, il est en tout semblable au corps droit. Ses dérivés ont les mêmes points de fusion et les mêmes propriétés que les dérivés correspondants du droit, le sens du pouvoir rotatoire des dérivés actifs ayant seulement changé de signe.

III. — *Terpilène inactif.*

1. C'est un carbure fort intéressant par les circonstances nombreuses dans lesquelles il prend naissance. On l'a appelé *limonène inactif*, *cinène*, *di-isoprène*, *isotérébenthène*, *cajeputène*, *caoutchine*, *dipentène*. On le considère d'habitude comme un inactif par compensation, résultant de l'union de molécules égales de terpilène droit et de terpilène gauche; toutefois, ses propriétés physiques, autres que le pouvoir rotatoire, ne différant pas de celles des deux corps actifs générateurs, il est à penser qu'il constitue un simple mélange à parties égales, et non pas une espèce chimique (voy. p. 205). A proprement parler, ce qui va en être dit s'applique simultanément au terpilène droit et au terpilène gauche.

2. Il existe dans les essences de térébenthine russes et suédoises, dans les essences de semen-contra, de cascarille, de cajeput, de cubèbe, d'oliban, de macis, d'*Artemisia maritima*, de bergamote, de myrthe, etc., ainsi que dans l'huile de camphre et dans les huiles de résine.

3. Formations. — Il se produit, sans manifestation physique sensible, quand on mélange des poids égaux de terpilène droit et de terpilène gauche. Fort stable, il prend naissance toutes les fois que l'on soumet les *térébenthènes* ou les *ter-*

pilènes actifs à l'action prolongée de la chaleur entre 250° et 300°; les corps optiquement actifs se changent ainsi les uns dans les autres pour aboutir à un mélange à parties égales (voy. p. 193).

Il résulte de la polymérisation de l'*isoprène* et du *valérylène*, deux carbures acétyléniques, C^5H^8, lorsqu'on les maintient à 280° pendant un certain temps (M. G. Bouchardat).

Son dichlorhydrate, $C^{10}H^{18}Cl^2$, traité par les métaux alcalins, le régénère (H. Sainte-Claire Deville, M. Berthelot); il en est de même quand on chauffe la même combinaison avec l'aniline (MM. Lauth et Oppenheim). Cette réaction permet de transformer en terpilène inactif les *térébenthènes* et les *terpilènes actifs*, ceux-ci donnant tous le dichlorhydrate de terpilène inactif.

Les agents de déshydratation le produisent aux dépens de la *terpine*, $C^{10}H^{16}=(OH)^2$, du *terpilénol*, $C^{10}H^{17}$-OH, et du *cinéol*, $C^{10}H^{18}=O$.

Il prend encore naissance par déshydratation, quand on traite le *linalool*, $C^{10}H^{18}O$, par l'acide formique concentré (MM. Bertram et Walbaum).

4. Préparation. — On le produit le plus facilement, aux dépens de son dichlorhydrate, $C^{10}H^{18}Cl^2$, en chauffant celui-ci avec l'aniline à la température d'ébullition de cette dernière, neutralisant par un acide et distillant le carbure dans la vapeur d'eau.

On peut encore chauffer à l'ébullition, pendant une demi-heure, le dichlorhydrate avec son poids d'acétate de soude sec et 2 fois son poids d'acide acétique cristallisable. On rectifie l'hydrocarbure desséché.

5. Propriétés. — Il ressemble aux terpilènes actifs, bout à 176° et a pour densité 0,846 à 20°. Il est optiquement inactif.

Il est fort stable, et cependant il se polymérise à haute température. La chaleur le change aussi en un isomère, le *terpinène*.

6. Réactions. — Les réactions du terpilène inactif sont celles du terpilène droit et du terpilène gauche. Nous indiquerons ici celles qui ont été plus spécialement étudiées sur lui.

Il est fort oxydable et se résinifie rapidement à l'air.

Il se combine à Br^4 pour donner un *tétrabromure de terpilène inactif*, $C^{10}H^{16}Br^4$, triclinique, fusible à 154°; le même tétrabromure se produit quand on traite à froid par le brome un mélange à parties égales de terpilène droit et de terpilène gauche, dissous dans l'acide acétique cristallisable.

Le chlorure de nitrosyle change le terpilène inactif en deux *nitrosochlorures de terpilène inactif*, Cl-$C^{10}H^{16}$-AzO, α et β, fusibles à 78° et à 104°. La potasse alcoolique les transforme tous deux, par perte de HCl, en *nitrosoterpilène inactif* ou *carvoxime inactive* (voy. p. 193), $C^{10}H^{15}$-AzO, fusible à 93°.

Au contact prolongé de l'alcool dilué et de l'acide azotique, le terpilène inactif forme par hydratation la terpine ou *glycol terpilénique*, $C^{10}H^{18}=(OH)^2$, dans les mêmes conditions que les térébenthènes.

7. Dichlorhydrate de terpilène, $C^{10}H^{18}=Cl^2$. — Avec le gaz chlorhydrique, le terpilène inactif donne directement ce dichlorhydrate cristallisé (M. Berthelot), en dégageant + 40 Calories, c'est-à-dire sensiblement le double de la chaleur dégagée par l'union d'une molécule de gaz chlorhydrique avec le camphène *liquide*.

Ce même composé se produit également, dans des circonstances particulières, par l'action du gaz chlorhydrique sur les térébenthènes, ce qui lui a fait donner d'abord le nom de *dichlorhydrate de térébenthène* (voy. p. 201).

Ce dichlorhydrate se forme encore au contact du gaz chlorhydrique avec les terpilènes actifs; aussi sa préparation se réalise-t-elle avec facilité en faisant passer du gaz chlorhydrique dans le carbure de l'essence d'orange et de citron.

C'est l'*éther dichlorhydrique du glycol terpilénique* ou terpine, $C^{10}H^{18}(OH)^2$; ce dernier corps le fournit au contact du gaz chlorhydrique. Il en est de même du *terpilénol*, $C^{10}H^{17}$-OH (voy. ce mot).

8. Il cristallise en minces tables rhomboïdales, fusibles à 50°, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; il est privé du pouvoir rotatoire et décomposable par la chaleur. Traité par l'eau à l'ébullition, il fournit de l'acide chlorhydrique libre, un *terpilénol*, $C^{10}H^{17}$-OH, et du *terpilène inactif* (M. Tilden).

Le dichlorhydrate de terpilène, au contact prolongé de l'alcool à l'ébullition, perd son acide chlorhydrique et se change en *terpinène* (voy. p. 210).

9. En l'absence de toute trace d'eau, le gaz chlorhydrique donne, avec le terpilène, un monochlorhydrate analogue à ceux des terpilènes actifs.

10. Dibromhydrate de terpilène inactif, $C^{10}H^{18}Br^2$. — Ce composé se produit avec le gaz bromhydrique dans les mêmes circonstances que le dichlorhydrate; il est cristallisé et fond à 64°. C'est l'éther d'un isomère de la terpine, la *transterpine*.

§ 12. — Sylvestrène.

$C^{10}H^{16}$.

1. Ce carbure terpilénique, dextrogyre, a été découvert dans l'essence de térébenthine suédoise par M. Atterberg. Il existe aussi dans l'essence de térébenthine russe et dans celle des racines de sapin, de pin pumilio et de pin sylvestre.

On l'isole en fractionnant par distillation l'essence de térébenthine suédoise. On l'obtient pur en le régénérant de son dichlorhydrate cristallisé, que l'on chauffe avec l'aniline.

2. Propriétés. — C'est un liquide à odeur agréable et citronnée, de densité 0,848 à 20°, bouillant à 176°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +66°,32$. C'est un des plus stables parmi les carbures de la série.

3. Réactions. — Sa solution dans l'anhydride acétique prend une coloration bleue intense par addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré ou d'acide nitrique fumant. La dihydrobenzine et le carvestrène fournissent la même réaction, alors que les autres carbures camphéniques ne donnent que des colorations rouges plus ou moins jaunâtres.

Avec les hydracides, il donne un *dichlorhydrate de sylvestrène*, $C^{10}H^{18}Cl^2$, et un *dibromhydrate de sylvestrène*, $C^{10}H^{18}Br^2$, tous deux cristallisés, dextrogyres et fusibles à 72°. Le *di-iodhydrate*, $C^{10}H^{18}I^2$, est également cristallisé; il fond à 67°.

Le brome, en liqueur acétique, le change en *tétrabromure de sylvestrène*, $C^{10}H^{16}Br^4$, dextrogyre, cristallisé en tables rhomboïdales, fusible à 135°.

En ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique à un mélange bien refroidi de sylvestrène et d'éther amylnitreux, on obtient un *nitrosochlorure de sylvestrène*, Cl-$C^{10}H^{16}$-AzO, cristallisé, fusible à 107°, fortement dextrogyre.

4. Carvestrène. — M. Baeyer a désigné sous ce nom un carbure très voisin du sylvestrène, peut-être le *sylvestrène inactif*. Il l'a obtenu en distillant dans un courant de gaz chlorhydrique le *chlorhydrate de vestrylamine*, $C^{10}H^{19}Az{=}HCl$, obtenu en partant du carvone de l'essence de cumin ; il se forme en même temps du carvestrène et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le carvestrène est liquide, inactif sur la lumière polarisée ; il bout à 178°. Il donne avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique la même coloration bleue que le sylvestrène.

Son *dichlorhydrate* est cristallisé et fusible à 52°,5. Le *dibromhydrate* forme des cristaux volumineux et fond à 50°.

§ 13. — Terpinolène.

1. Le terpinolène n'a pas été rencontré dans les essences naturelles. Il prend naissance quand on chauffe le térébenthène avec une solution alcoolique d'acide sulfurique (M. Wallach). Il se forme aussi, par déshydratation, quand on fait bouillir avec l'acide sulfurique dilué la *terpine*, $C^{10}H^{18}{=}(OH)^2$, ou le *cinéol*, $C^{10}H^{18}{=}O$ (MM. Wallach et Kerkhoff). On l'obtient le plus commodément en faisant bouillir le *terpilénol*, $C^{10}H^{17}{-}OH$, avec une solution d'acide oxalique.

2. C'est un liquide bouillant entre 185° et 190°, inactif sur la lumière polarisée. Il donne un *dichlorhydrate* et un *dibromhydrate*, un *dibromure*, cristallisé et fusible à 70°, et un *tétrabromure*, formant des tables fusibles à 116°.

C. — Carbures relativement saturés.

§ 14. — Phellandrènes.

$C^{10}H^{16}$.

1. On connaît un phellandrène dextrogyre et un phellandrène lévogyre.

2. Phellandrène droit. — Il existe dans les essences d'*Anethum fœniculum* (Cahours) et d'élémi, ainsi que dans celle de *Phellandrium aquaticum*, qui en est presque uniquement composée (M. Pesci).

C'est un liquide bouillant à 171°-172°, de densité 0,856 à 10°. La chaleur le polymérise.

Il ne donne directement ni bromure ni chlorhydrate, mais il fournit un *nitrosite de phellandrène droit*, $C^{10}H^{16}Az^2O^3$, fusible à 102° (Cahours).

3. Phellandrène gauche. — Il ressemble au précédent, au pouvoir rotatoire près. Il existe dans l'essence d'eucalyptus d'Australie ; on le trouve dans l'essence d'élémi, mélangé à son isomère droit, et dans l'essence de *Myrcia acris*.

§ 15. — Terpinène.

$C^{10}H^{16}$.

1. Le terpinène a été retiré par M. Weber de l'essence de cardamome. Il se distingue par sa grande stabilité au contact des acides minéraux dilués.

Quand on fait bouillir les phellandrènes et les terpilènes avec une solution alcoolique d'acide sulfurique, ils se changent surtout en terpinène. Ce dernier se forme aussi lorsque le térébenthène est mis en contact avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré.

Par ébullition avec la solution alcoolique d'acide sulfurique, la *terpine* $C^{10}H^{18}=(OH)^2$, le *cinéol*, $C^{10}H^{18}=O$, le *terpilénol*, $C^{10}H^{17}-OH$, fournissent, entre autres produits, du terpinène.

Enfin ce carbure se forme en même temps que le terpilène inactif dans l'action de l'acide formique sur le *linalool* (voy. ce mot).

2. Le terpinène est liquide, doué d'une odeur analogue à celle du cymène, sans action sur la lumière polarisée. Il bout à 178°-180°.

3. Il ne donne ni chlorhydrates ni bromures. Il forme un *nitrosite* fusible à 155°.

D. — Carbures camphéniques divers.

§ 16. — Caoutchouc et gutta-percha.

1. Caoutchouc. — Le caoutchouc existe dans un assez grand nombre de sèves qu'il rend laiteuses. On le recueille de certaines plantes où il abonde particulièrement (*Siphonia elastica*, *S. brasiliensis*, *Ficus elastica*, *F. indica*, *Manihot glasowii*, *Vahea gummifera*, etc.). On le recueille de diverses manières. Les Indiens de l'Amazone étalent la sève laiteuse sur un moule en terre, qu'ils exposent à l'air chaud et à la fumée jusqu'à dessiccation; en déposant de même une deuxième couche de matière sur la première, et en continuant ainsi, ils obtiennent finalement, après destruction du moule, les masses de formes variées qu'ils livrent au commerce. Il est préférable d'additionner la sève de 2 ou 3 millièmes de son poids d'acide sulfurique, qui la coagule, et d'exprimer la masse de caoutchouc séparée.

Le caoutchouc est composé presque exclusivement par un ou plusieurs carbures camphéniques, $(C^{10}H^{16})^n$, à poids moléculaire élevé. C'est une matière extrêmement élastique, incolore, fort adhésive, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'essence de térébenthine, le pétrole lourd, l'huile de houille légère, le sulfure de carbone, etc. Sa densité varie entre 0,91 et 0,94. Au voisinage de 0°, le caoutchouc perd son élasticité, mais la reprend lorsqu'on le réchauffe.

2. Chauffé fortement, il devient fluide vers 170°, puis il se détruit en donnant un mélange d'hydrocarbures, parmi lesquels figurent l'*isoprène*, C^5H^8, et son polymère, le terpilène inactif (voy. p. 207).

Par fixation d'hydrogène, notamment sous l'influence de l'acide iodhydrique à 280°, il se change en carbures saturés C^nH^{2n+2} (M. Berthelot).

Exposé à l'air, il en absorbe l'oxygène, avec une rapidité d'autant plus grande qu'il présente une plus large surface (M. Spiller). Il perd ainsi son élasticité, se change en matières résineuses, et devient impropre aux usages pour lesquels on l'emploie d'ordinaire.

Le soufre exerce sur lui une action remarquable. Il s'y combine peu à peu, à partir de 110° ou 120°, en modifiant profondément ses propriétés; à mesure que la proportion de soufre combiné augmente, le caoutchouc perd la faculté qu'il possédait de s'accoler à lui-même, devient moins fusible et moins soluble, acquiert la propriété de conserver son élasticité à plus basse température. Ces modifications sont la base de la *vulcanisation* (voy. plus loin). Quand la proportion de soufre atteint 30 pour 100, le produit devient dur.

Le contact prolongé de l'acide sulfurique et même celui de l'acide chlorhydrique rendent le caoutchouc ordinaire et le caoutchouc vulcanisé durs et cassants.

3. Le caoutchouc brut retient les substances qui l'accompagnaient dans la sève du végétal. Pour le purifier, on le ramollit dans l'eau chaude et on le lamine à plusieurs reprises sous l'action de ce liquide. Les feuilles minces que l'on obtient ainsi, sont ensuite déchirées entre des cylindres métalliques, garnis de dents, qui divisent et pétrissent la matière. Celle-ci s'échauffe et s'agglomère ; en la comprimant à la presse hydraulique, on en forme des pains homogènes de grandes dimensions. Au moyen d'une lame tranchante, mue mécaniquement, on détache sur les blocs de caoutchouc purifié des feuilles d'épaisseur régulière (*feuille anglaise*), avec lesquelles on confectionne une foule d'objets. Découpées en bandes étroites, ces feuilles forment les fils que l'on introduit dans les tissus élastiques ; taillées en bandes de largeurs régulières, dont on applique et on comprime fortement l'un sur l'autre les deux bords, elles donnent les tubes de caoutchouc, les deux surfaces nettement tranchées s'accolant solidement ; etc. Lors du façonnage des objets, l'emploi d'une dissolution de caoutchouc dans du sulfure de carbone additionné de 5 pour 100 d'alcool, permet d'assurer la réunion des surfaces qu'on a préalablement imprégnées de cette liqueur. Le caoutchouc peut également être ramolli par la chaleur et moulé.

Les objets ainsi obtenus ont les propriétés du caoutchouc pur. Leurs usages seraient restreints si l'on ne modifiait la substance qui les forme, en la combinant avec une certaine quantité de soufre, autrement dit en la *vulcanisant* (Godyear). Pour opérer la *vulcanisation*, tantôt on moule le caoutchouc, préalablement mélangé de 7 à 10 pour 100 de soufre, et l'on porte les objets à 140° pendant quelques heures ; tantôt on maintient les pièces, façonnées avec le caoutchouc pur, dans du soufre fondu et porté à 130° ; tantôt encore on les plonge dans un mélange de chlorure de soufre et de sulfure de carbone ; parfois on incorpore dans la masse du sulfure d'antimoine précipité ; etc.

On charge souvent le caoutchouc de matières minérales ; la présence de ces dernières n'est avantageuse que dans un petit nombre de circonstances ; elle nuit d'ordinaire à la qualité et à la conservation dans l'air.

4. Le *caoutchouc durci*, appelé aussi *ébonite* ou *vulcanite*, n'est autre chose que du caoutchouc chargé d'une très forte proportion de soufre, de 30 à 35 pour 100. On obtient cette matière en mélangeant le caoutchouc trituré avec du soufre pulvérisé, en façonnant les objets par moulage, et en les chauffant à 135° pendant quelques heures ; l'ébonite est noire, dure, se polit facilement, ne conduit pas l'électricité et conserve une faible élasticité.

5. Gutta-percha. — La gutta-percha est moins généralement répandue dans le règne végétal que le caoutchouc, dont elle se rapproche d'ailleurs beaucoup. Elle est fournie par certaines sapotées ; l'*Isonandra gutta* produit la meilleure.

On l'extrait en abattant les arbres, en leur enlevant l'écorce et en râclant le bois pour réunir le cambium ; la gutta se coagule immédiatement. Un arbre de trente ans ne produit guère ainsi que 250 grammes de produit. Les feuilles d'*Isonandra gutta* sèches contiennent de 9 à 10 pour 100 de gutta-percha, qu'on peut extraire par les dissolvants (M. Jungfleisch).

C'est une matière incolore, de densité 0,97 ou 0,98, peu élastique, mais très tenace à la température ordinaire; elle s'amollit à partir de 50°, en devenant plastique et adhésive, puis reprend sa solidité par refroidissement.

La gutta-percha est un mélange (Payen). Elle contient : la *gutta* proprement dite, carbure $(C^{10}H^{16})^n$, dur et corné à froid, insoluble dans l'alcool bouillant; l'*albane*, substance oxygénée, résineuse, soluble dans l'alcool chaud, et la *flavile*, résine jaunâtre, soluble dans l'alcool froid.

Exposée à l'air, la gutta-percha absorbe l'oxygène en perdant ses propriétés caractéristiques et en devenant cassante. Le soufre se combine à la gutta-percha en modifiant cette substance comme il le fait pour le caoutchouc.

Dans l'industrie, on purifie la gutta-percha en la râpant, en la lavant à l'eau froide, puis en la malaxant et la laminant plusieurs fois au sein de l'eau chaude.

Les propriétés plastiques qu'elle acquiert à chaud permettent de l'employer à la production d'une foule d'objets et notamment à celle des moules de galvanoplastie. La gutta-percha est mauvaise conductrice de l'électricité, et elle trouve l'un de ses principaux usages dans la confection des enveloppes destinées à isoler les conducteurs électriques.

LIVRE III

ALCOOLS

CHAPITRE PREMIER

ALCOOLS EN GÉNÉRAL

§ 1er. — Des alcools et des éthers.

1. Dans l'ordre de la synthèse, l'étude des composés binaires, formés de carbone et d'hydrogène, doit être suivie par celle des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Nous allons donc apprendre à produire ces composés ternaires. Les corps qui se présentent ainsi à nous en première ligne sont les alcools ; engendrés au moyen des carbures d'hydrogène, ils produisent tous les autres principes : éthers, alcalis, aldéhydes, acides. En chimie organique, leur importance est égale à celle des bases et des oxydes dans la chimie minérale.

2. Historique. — L'*esprit-de-vin* ou *alcool* a été longtemps considéré comme un corps spécial, sans analogue. En 1835, Dumas et Peligot, en étudiant un liquide formé dans la destruction pyrogénée du bois, l'*esprit pyroligneux* de Taylor, observèrent des analogies étroites entre ses propriétés, ses réactions et même sa composition et celles de l'alcool ; ils l'envisagèrent comme un second alcool, l'*alcool méthylique*, le prototype étant l'*alcool vinique*. Poursuivant la généralisation, ils recherchèrent si, dans les substances alors connues, d'autres ne présenteraient pas aussi des analogies semblables ; en 1836, ils reconnurent dans l'éthal, découvert en 1823 par Chevreul, un troisième alcool, l'*alcool éthalique*. En 1837, Cahours caractérisa l'huile de pommes de terre comme *alcool amylique*. A partir de ce moment les nouveaux alcools se multiplièrent, montrant, par les nombreux dérivés que chacun d'eux permettait de connaître, tout l'intérêt de la notion générale ainsi introduite dans la science par Dumas et Peligot.

3. Définition. — Les *alcools* sont des principes neutres, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement avec les acides et de les neutraliser en formant des *éthers ;* cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau. Soit l'éther acétique, $C^4H^8O^2$:

$$C^2H^6O + C^2H^4O^2 = C^4H^8O^2 + H^2O.$$

Réciproquement, les éthers peuvent fixer les éléments de l'eau, en reproduisant l'acide et l'alcool qui leur ont donné naissance.

Un alcool peut s'unir, en général, avec tous les acides et produire les éthers correspondants, exactement comme un oxyde métallique produit des sels avec les mêmes acides.

4. Différences entre les éthers et les sels. — Cependant les alcools ne doivent pas être confondus avec les bases minérales, pas plus que les éthers ne doivent être confondus avec les sels. Entre les éthers et les sels, il existe des différences capitales ; celles-ci se manifestent dans les propriétés physiques des éthers, dans leur formation et dans leur décomposition.

L'éther chlorhydrique, par exemple, est un composé liquide, parfaitement neutre, insoluble dans l'eau qui ne le décompose pas dans les conditions ordinaires, volatil à 12°, doué d'une odeur agréable et pénétrante, etc. Ce sont là des propriétés physiques absolument différentes de celles des chlorures salins de la chimie minérale, tels que le chlorure de potassium.

Les propriétés chimiques ne diffèrent pas moins : le chlore de l'éther chlorhydrique ne peut pas être mis en évidence immédiate par les réactifs applicables aux chlorures ; il n'est pas précipité par le nitrate d'argent, ni par l'acétate de plomb, même en opérant sur des solutions alcooliques des deux substances, c'est-à-dire sur des solutions capables d'être mélangées. Cependant ce chlore reparaît si nous enflammons l'éther, si nous le détruisons par combustion : la flamme présente une coloration verte caractéristique ; en même temps, le nitrate d'argent contenu dans le liquide se trouble et donne du chlorure d'argent.

En général, les éthers n'obéissent pas immédiatement aux lois de Berthollet : leur acide n'est pas déplacé tout de suite par un autre acide ; l'alcool qui les a formés n'est déplacé immédiatement ni par un autre alcool, ni par une base. Les éthers ne sont pas davantage susceptibles de donner lieu à des doubles décompositions immédiates, soit avec des sels, soit avec d'autres éthers.

5. Rôle du temps. — Bref, les propriétés de l'alcool et de l'acide sont en quelque sorte devenues latentes dans les éthers. Pour se manifester, elles exigent le concours du temps, c'est-à-dire une condition propre à la chimie organique et qui intervient plus rarement dans les réactions salines de la chimie minérale. Ce fait a été reconnu par M. Berthelot.

La même condition de temps préside à la combinaison des acides avec les alcools. Tandis que l'acide acétique et la potasse se saturent dès qu'ils sont mis en contact, quelle que soit la proportion d'eau dans laquelle ils sont dissous, l'acide acétique et l'alcool, mélangés à molécules égales, ne réagissent pas immédiatement l'un sur l'autre. A la température ordinaire, la réaction ne s'opère qu'avec lenteur : après une semaine, 7 à 8 centièmes d'acide se trouvent changés en éther acétique. La combinaison continue ainsi à s'effectuer peu à peu pendant plusieurs années, mais en se ralentissant toujours. Cette lenteur des réactions est d'autant plus remarquable que l'acide acétique et l'alcool, ainsi que l'eau et l'éther acétique qu'ils produisent, se dissolvent réciproquement.

6. Électrolyse. — Achevons de définir les alcools et les éthers par un nouveau caractère, qui semble lié avec les précédents. Les sels dissous dans l'eau, ou

bien encore les sels fondus, conduisent régulièrement le courant électrique; ils sont décomposés par lui, le métal se rendant à l'un des pôles, et le reste des éléments à l'autre pôle; la décomposition opérée par le courant se propage ainsi dans l'intervalle qui sépare les pôles : c'est ce qu'on appelle la conductibilité électrolytique. Les éthers, ne conduisant pas le courant électrique, ne sont pas susceptibles d'une électrolyse régulière; l'équilibre, troublé sur un point, ne peut pas se rétablir aussitôt dans toute la masse du liquide, par la propagation instantanée des actions électriques. C'est là, sans doute, ce qui explique le rôle du temps dans les réactions éthérées, et les différences capitales qui existent entre les éthers et les sels.

Ces faits présentent une haute importance : ils montrent dans quelle limite il est permis d'assimiler les composés organiques aux composés minéraux; ils montrent aussi quels sont les caractères essentiels qui donnent aux substances organiques leur cachet original de neutralité apparente, à l'égard des sels comme des autres réactifs.

7. Formules. — On caractérise la fonction alcool dans les formules par la présence du *groupe* monovalent *hydroxyle* ou *oxhydrile*, -OH ou -O-H, lequel remplace H dans un carbure d'hydrogène :

Alcool méthylique..... CH^3-OH,

Alcool éthylique..... CH^3-CH^2-OH,

Alcool isopropylique..... $CH^3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH^3$ ou $CH^3-CH(OH)-CH^3$.

Les groupements hydrocarbonés, auxquels se rattachent les groupes hydroxyles, autrement dit les *restes* des molécules alcooliques après séparation des hydroxyles, sont appelés *radicaux d'alcools*, *radicaux alcooliques* ou *alkyles;* tels sont, dans les exemples ci-dessus, le méthyle, CH^3-, l'éthyle, CH^3-CH^2-, l'isopropyle, $(CH^3)^2=CH-$ ou $CH^3-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH^3$, etc.

On donne parfois à l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle -OH le nom d'*hydrogène alcoolique;* quand un alcool est changé en éther par sa combinaison avec un oxacide, cet hydrogène alcoolique est remplacé dans la formule de l'éther par le radical de l'acide (l'acide moins -OH) :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5-OH} + \underset{\text{Acide azotique}}{AzO^2-OH} = \underset{\text{Éther éthylazotique}}{C^2H^5-O-AzO^2} + \underset{\text{Eau}}{H^2O};$$

$$\underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^3-OH} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^3O-OH} = \underset{\text{Éther méthylacétique}}{CH^3-O-C^2H^3O} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}; \text{ etc.}$$

Lorsque l'alcool est éthérifié par un hydracide, c'est le groupe hydroxyle tout entier qui, dans la formule de l'éther, est remplacé par l'élément combiné à l'hydrogène dans l'hydracide :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5-OH} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl} = \underset{\text{Éther éthylchlorhydrique}}{C^2H^5-Cl} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}; \text{ etc.}$$

Cette notation est équivalente à la suivante, dans laquelle la formule d'un éther, rapportée plus directement à la formule de l'acide, est écrite comme cette dernière, mais en remplaçant l'H métallique de l'acide par le radical de l'alcool:

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5-OH} + \underset{\text{Acide azotique}}{AzO^3-H} = \underset{\text{Éther éthylazotique}}{C^2H^5-AzO^3} + \underset{\text{Eau}}{H^2O};$$

$$\underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^3-OH} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^3O^2-H} = \underset{\text{Éther méthylacétique}}{CH^3-C^2H^3O^2} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}.$$

D'autres dérivés des alcools sont aussi représentés par des formules dans lesquelles le remplacement de l'hydrogène alcoolique par un groupe ou élément monovalent indique la réaction effectuée. Il en est ainsi, par exemple, pour l'éther éthylméthylique ou pour l'éthylate de sodium :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} + \underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^3\text{–}OH} = \underset{\text{Éther éthylméthylique}}{C^2H^5\text{–}O\text{–}CH^3} + \underset{\text{Eau}}{H^2O};$$

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{2\,C^2H^5\text{–}OH} + Na^2 = \underset{\text{Éthylate de sodium}}{2\,C^2H^5\text{–}ONa} + H^2; \text{ etc.}$$

§ 2. — Classification des alcools.

1. Nous partagerons les alcools en six classes générales, savoir :

1re classe : les *alcools primaires ;*
2e classe : les *alcools secondaires ;*
3e classe : les *alcools tertiaires ;*
4e classe : les *alcools à fonction mixte ;*
5e classe : les *phénols ;*
6e classe : les *phénols à fonction mixte.*

La distinction des phénols, ainsi que celle des alcools et des phénols à fonction mixte, en tant que classes générales d'alcools, a été faite par M. Berthelot (1857-1860). Wurtz, le premier, sépara des alcools proprement dits certains alcools qu'il désigna sous les noms d'*isoalcools* et de *pseudoalcools*. Ces derniers furent partagés depuis par Kolbe en *alcools secondaires* et *alcools tertiaires*, partage démontré par les travaux de Boutlerow.

2. Les alcools dérivant des carbures, les différentes sortes de carbures, avec leurs isoméries de plus en plus nombreuses à mesure que les molécules se compliquent, engendrent différentes sortes d'alcools, lesquels sont susceptibles eux-mêmes d'isoméries multipliées. Cette relation entre les alcools et les carbures est à l'origine de la classification précédente.

Donnons ici une brève définition des classes d'alcools qui viennent d'être énumérées ; nous reviendrons par la suite, avec les détails nécessaires, sur chacune d'elles.

3. Alcools primaires, secondaires et tertiaires. — Ces alcools se distinguent les uns des autres par la nature de leurs produits d'oxydation.

Un *alcool primaire*, lorsqu'on l'oxyde, perd H^2 et se change en un aldéhyde contenant le même nombre d'atomes de carbone que lui :

(Alcool éthylique) $C^2H^6O + O = H^2O + C^2H^4O$ (Aldéhyde éthylique) ;
(Alcool propylique) $C^3H^8O + O = H^2O + C^3H^6O$ (Aldéhyde propylique) ; etc.

Si l'on poursuit l'oxydation, on obtient un acide contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool et l'aldéhyde :

(Alcool éthylique) $C^2H^6O + O^2 = H^2O + C^2H^4O^2$ (Acide acétique) ;
(Alcool propylique) $C^3H^8O + O^2 = H^2O + C^3H^6O^2$ (Acide propionique) ; etc.

Par oxydation, un *alcool secondaire* donne également un *aldéhyde*, qui est qualifié semblablement de *secondaire* ou aussi d'*acétone ;* or cet aldéhyde secondaire ne se transforme pas, quand on l'oxyde, en un acide à même nombre d'atomes de carbone, comme cela a lieu pour l'aldéhyde primaire dérivé d'un alcool primaire ; une oxydation ultérieure ne s'effectue qu'avec difficulté et en donnant deux acides, dont l'ensemble des atomes de carbone est en nombre égal à celui des atomes de carbone de l'alcool secondaire générateur ; dans ces con-

ditions, la réaction totale, effectuée en deux phases, est analogue aux suivantes :

1° $C^3H^8O + O = C^3H^6O + H^2O$,
Alcool propylique secondaire — Aldéhyde propylique secondaire

$C^3H^6O + 3O = C^2H^4O^2 + CH^2O^2$;
Aldéhyde propylique secondaire — Acide acétique — Acide formique

2° $C^4H^{10}O + O = C^4H^8O + H^2O$,
Alcool butylique secondaire — Aldéhyde butylique secondaire

$C^4H^8O + 3O = 2\,C^2H^4O^2$; etc.
Aldéhyde butylique secondaire — Acide acétique

Quant aux *alcools tertiaires*, ils ne donnent, lorsqu'on les oxyde, ni aldéhyde primaire, ni aldéhyde secondaire, contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux ; ils se détruisent directement en produisant des composés multiples, à nombres d'atomes de carbone inférieurs au leur.

4. Formules. — Les formules par lesquelles on représente d'ordinaire les trois premières classes d'alcools sont celles indiquées par Kolbe. Elles se rattachent aux formules employées plus haut pour les carbures d'hydrogène isomères, correspondant à ces alcools.

Les *alcools primaires*, que forment les carbures saturés, par exemple, sont représentés comme dérivés du plus simple d'entre eux, l'*alcool méthylique* ou *carbinol*, CH^3-OH, par substitution d'un radical hydrocarboné, d'un radical alcoolique, à l'un des atomes d'hydrogène soudés au carbone du carbinol. Le premier homologue du carbinol est ainsi le méthylcarbinol, c'est-à-dire l'alcool éthylique, le second, l'éthylcarbinol, c'est-à-dire l'alcool propylique, etc. :

Carbinol	Méthylcarbinol	Éthylcarbinol
ou CH^3-OH ;	ou CH^3-CH^2-OH ;	ou CH^3-CH^2-CH^2-OH.

Dans ces formules, l'*atome de carbone relié à l'hydroxyle est encore uni à 2 atomes d'hydrogène ;* c'est cette *particularité qui caractérise* la formule d'un alcool primaire. Le groupement monovalent -CH^2-OH, commun à toutes les formules d'alcools primaires, perd par oxydation 2 H pour se changer en un autre groupement monovalent, le *groupe aldéhyde*, -COH ou $-C(=O)H$, caractéristique des aldéhydes primaires. Une oxydation plus avancée change ce dernier en *groupe carboxyle* monovalent, -CO-OH ou $-C(=O)OH$, caractéristique des acides :

1° CH^3-CH^2-OH + O = CH^3-COH + H^2O,
Méthylcarbinol — Aldéhyde acétique

CH^3-COH + O = CH^3-CO-OH ;
Aldéhyde acétique — Acide acétique

2° CH^3-CH^2-CH^2-OH + O = CH^3-CH^2-COH + H^2O ;
Éthylcarbinol — Aldéhyde propionique

CH^3-CH^2-COH + O = CH^3-CH^2-CO-OH ; etc.
Aldéhyde propionique — Acide propionique

D'après cela, un alcool primaire ne dérive pas nécessairement d'un carbure primaire, c'est-à-dire à chaîne rectilinéaire (voy. p. 101) ; le caractère de la

fonction alcoolique primaire est fixé exclusivement par le mode de saturation de l'atome de carbone auquel est relié l'hydroxyle. L'alcool isobutylique, $(CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}OH$, par exemple, est un alcool primaire, et il dérive d'un carbure secondaire, d'un carbure à chaîne arborescente, $(CH^3)^2{=}CH{-}CH^3$. On nomme *alcools primaires normaux*, ceux qui dérivent d'un carbure normal (voy. p. 101).

5. On représente les *alcools secondaires* comme provenant de la substitution de 2 groupes hydrocarbonés, de 2 radicaux alcooliques, à 2 des atomes d'hydrogène soudés au carbone du carbinol. Le diméthylcarbinol ou alcool propylique secondaire, l'éthylméthylcarbinol ou alcool butylique secondaire, etc., sont ainsi les alcools secondaires, homologues supérieurs du carbinol :

Carbinol	Diméthylcarbinol	Éthylméthylcarbinol
$H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}O{-}H$	$H{-}\overset{CH^3}{\underset{CH^3}{C}}{-}O{-}H$	$H{-}\overset{C^2H^5}{\underset{CH^3}{C}}{-}O{-}H$
ou $H^2{=}CH{-}OH$;	ou $(CH^3)^2{=}CH{-}OH$;	ou $\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}OH$; etc.

Dans ces formules, l'*atome de carbone relié à l'hydroxyle n'est plus uni qu'à un seul atome d'hydrogène ;* c'est là ce qui caractérise la formule d'un alcool secondaire. Le groupement divalent =CH-OH, commun à chacune d'elles, perd par oxydation 2 H pour se changer en un autre groupement divalent, =CO ou =C=O, le *groupe carbonyle* caractéristique des aldéhydes secondaires, dits aussi acétones ou cétones :

$$\underset{\text{Diméthylcarbinol}}{(CH^3)^2{=}CH{-}OH} + O = \underset{\text{Diméthylcétone}}{(CH^3)^2{=}CO} + H^2O ;$$

$$\underset{\text{Éthylméthylcarbinol}}{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}OH} + O = \underset{\text{Éthylméthylcétone}}{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CO} + H^2O.$$

6. Enfin on représente les *alcools tertiaires* comme résultant de trois substitutions de radicaux alcooliques aux 3 atomes d'hydrogène reliés au carbone du carbinol. Le triméthylcarbinol ou alcool butylique tertiaire, le diméthyléthylcarbinol ou alcool amylique tertiaire, etc., sont ainsi des alcools tertiaires, homologues supérieurs du carbinol :

Carbinol	Triméthylcarbinol	Diméthyléthylcarbinol
$H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}OH$	$CH^3{-}\overset{CH^3}{\underset{CH^3}{C}}{-}OH$	$CH^3{-}\overset{CH^3}{\underset{C^2H^5}{C}}{-}OH$
ou $H^3{\equiv}C{-}OH$;	ou $(CH^3)^3{\equiv}C{-}OH$;	ou $(CH^3)^2{=}\overset{OH}{\underset{C^2H^5}{C}}$; etc.

Dans ces formules, l'*atome de carbone relié à l'hydroxyle n'est plus uni à aucun atome d'hydrogène ;* le groupement trivalent ≡C-OH se trouve dans chacune d'elles. Telle est, dans l'écriture, la caractéristique d'un alcool tertiaire.

7. Nomenclature. — Suivant la nomenclature de Genève, les alcools primaires, secondaires et tertiaires sont désignés par les noms de leurs générateurs hydrocarburés, c'est-à-dire par les noms des carbures d'hydrogène dans lesquels H a été remplacé par l'hydroxyle -OH, en changeant la désinence *ne* pour la désinence *nol*. On dit ainsi pour les alcools dérivés du méthane, de l'éthane ou du propane: [méthanol], [éthanol], [propanol] ; on dit de même [propénol] pour l'alcool dérivé du propène, etc.

En outre, les alcools primaires sont distingués des alcools secondaires par

les chiffres dont on précède leurs noms respectifs ; ces chiffres indiquent, en effet, la place attribuée dans la chaîne au groupe hydrocarboné sur lequel porte la substitution de OH à H ; or une fonction alcoolique primaire ne peut figurer, d'après ce qui précède, qu'aux extrémités d'une chaîne ouverte, ainsi que cela apparaît dans les exemples suivants :

CH^3_4–CH_3=CH_2–CH^2_1–OH,	CH^3_3–CH^2_2–CH^2_1–OH,	CH^3_3–CH_2(OH)–CH^3_1
Alcool crotonylique ou [2-buténol 1]	Alcool propylique primaire ou [propanol 1]	Alcol propylique secondaire ou [propanol 2]

8. Isoméries. — Certains alcools primaires, secondaires ou tertiaires sont donc isomères entre eux, les isoméries s'interprétant par la position des atomes d'hydrogène du même carbure que remplace le groupe -OH. Aux isoméries ainsi interprétées d'autres viennent s'ajouter, qui sont dues à la nature du carbure générateur. Un carbure normal, dont la formule ne comporte pas de chaîne latérale (voy. p. 101), engendrant des *alcools normaux*, primaires ou secondaires, les carbures isomères avec lui, dont les formules comportent des chaînes latérales, engendrent de même des *alcools non normaux*, primaires, secondaires ou tertiaires. C'est ce que montrent les exemples suivants :

Alcool amylique primaire normal, CH^3–CH^2–CH^2–CH^2–CH^2–OH ;

Isobutylcarbinol (primaire non normal),

$$CH^3–\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}–CH^2–CH^2–OH\ ;$$

Alcool amylique actif (primaire non normal),

$$CH^3–\underset{\displaystyle CH^2–OH}{\underset{|}{CH}}–CH^2–CH^3\ ;$$

Diéthylcarbinol (secondaire normal),

$$CH^3–CH^2–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH^2–CH^3\ ;$$

Méthylpropylcarbinol (secondaire non normal),

$$CH^3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH^2–CH^2–CH^3\ ;$$

Diméthyléthylcarbinol (tertiaire),

$$CH^3–\underset{\displaystyle \begin{matrix}OH\\ CH^3\end{matrix}}{\underset{|}{C}}–CH^2–CH^3\ ;\ \text{etc.}$$

9. Atomicité des alcools. — Primaires, secondaires ou tertiaires, les alcools peuvent, comme dans les exemples cités jusqu'ici, ne présenter qu'une seule fonction alcoolique ; leurs formules ne contiennent alors qu'un seul hydroxyle. Ils peuvent aussi en accumuler plusieurs dans une même molécule, et donnent ainsi plusieurs fois toutes les réactions caractéristiques des alcools ; leurs formules contiennent alors plusieurs hydroxyles. Les premiers sont dits *alcools monoatomiques*, et les seconds *alcools polyatomiques*. Pour ceux-ci, on précise leur nature en les nommant *diatomiques*, *triatomiques*, *tétratomiques*, etc., d'après le nombre de leurs fonctions alcooliques. Tels sont :

L'alcool éthylique,	CH^3–CH^2–OH	Alcool monoatomique ;
Le glycol éthylénique,	OH–CH^2–CH^2–OH	Alcool diatomique ;
La glycérine,	OH–CH^2–CH(OH)–CH^2–OH,	Alcool triatomique ; etc.

Un alcool polyatomique est d'ailleurs susceptible d'accumuler des fonctions alcooliques diverses : primaires, secondaires ou tertiaires : la glycérine, par exemple, est alcool primaire diatomique en même temps qu'alcool secondaire monoatomique, ainsi que cela est indiqué par la formule.

La découverte de la *polyatomicité* dans les alcools est due à M. Berthelot, qui, en 1854, a assigné, par de nombreuses expériences, le caractère d'alcool polyatomique à la glycérine d'abord (alcool triatomique), puis à la mannite, aux

corps congénères (alcools hexatomiques) et aux sucres. Deux ans après, Wurtz a découvert les glycols (alcools diatomiques) et donné un nouveau développement à la théorie.

D'après la nomenclature de Genève, on exprime l'atomicité des alcools en faisant précéder la désinence *ol*, dans le cas des alcools polyatomiques, par les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc., exprimant le degré de l'atomicité. Le glycol éthylénique devient ainsi l'[éthanediol], la glycérine devient le [propanetriol], etc.

10. Alcools a fonction mixte. — Les alcools à fonction mixte sont les alcools qui, en même temps que la fonction alcoolique, présentent une ou plusieurs fonctions différentes : ils sont acides, éthers, alcalis, etc., en même temps qu'alcools.

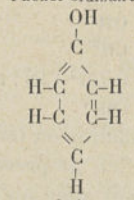
De semblables alcools peuvent d'ailleurs être primaires, secondaires ou tertiaires ; ils peuvent en outre être monoatomiques ou polyatomiques.

Leur notation ne présente pas de particularités, toute fonction s'inscrivant de la manière adoptée pour elle quand elle est isolée.

11. Phénols. — Les phénols sont les alcools dérivés des carbures benzéniques, la nature des carbures qui les engendrent leur communiquant des propriétés particulières, leur faisant produire des réactions que ne donnent pas les alcools dérivés des carbures d'hydrogène de la série grasse. Ils se rapprocheraient cependant des alcools tertiaires, parce qu'ils ne donnent à l'oxydation ni acide, ni aldéhyde à même nombre d'atomes de carbone. Ils sont monoatomiques ou polyatomiques.

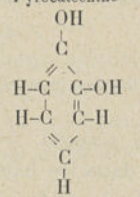
On les représente dans les formules par la substitution de 1 ou de plusieurs hydroxyles à 1 ou plusieurs des atomes d'hydrogène d'une chaîne benzénique fermée :

Phénol ordinaire



ou C^6H^5–OH ;

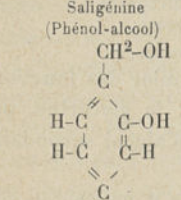
Pyrocatéchine



ou C^6H^4=$(OH)^2$; etc.

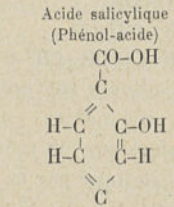
12. Phénols a fonction mixte. — Les phénols à fonction mixte présentent, en même temps que la fonction phénolique, une ou plusieurs autres fonctions. Ces dernières peuvent tirer leur origine des transformations de groupements hydrocarbonés divers, reliés à la molécule benzénique, ce que l'on traduit dans l'écriture par des transformations effectuées sur des chaînes latérales. En voici des exemples :

Saligénine
(Phénol-alcool)



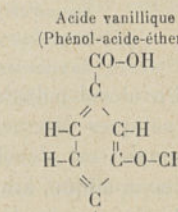
ou OH-C^6H^4-CH^2-OH ;

Acide salicylique
(Phénol-acide)



ou OH-C^6H^4-CO-OH ;

Acide vanillique
(Phénol-acide-éther)



ou OH-C^6H^3 (CO-OH, $O-CH^3$)

13. Laissant actuellement de côté les alcools à fonction mixte, les phénols et les phénols à fonction mixte, qui feront plus loin l'objet d'études particulières, nous nous occuperons ici, d'une manière générale, des alcools primaires, secondaires et tertiaires ; puis dans les chapitres suivants, nous tracerons leurs histoires individuelles.

§ 3. — Alcools primaires.

1. Ces alcools ont pour types l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. Ils dérivent des carbures d'hydrogène par addition d'oxygène. Cette addition n'a pas lieu directement; elle résulte du remplacement de 2 volumes d'hydrogène, 2 H, par 2 volumes de vapeur d'eau, H^2O :

(Méthane) $CH^4 - H^2 + H^2O = CH^4O$ (Alcool méthylique) ;

(Éthane) $C^2H^6 - H^2 + H^2O = C^2H^6O$ (Alcool éthylique) ; etc.

La formation d'un alcool primaire saturé, tel que ceux qui viennent d'être cités, par fixation d'oxygène sur un carbure d'hydrogène ou, ce qui revient au même, par substitution de H^2O à H^2, dégage, les deux corps étant gazeux ou liquides, + 36 Calories en moyenne. Cette quantité est inférieure de 122 Calories à la chaleur de formation de l'eau par une réaction similaire, au moyen de l'hydrogène ; la différence rend compte de l'activité plus grande manifestée dans les réactions par les alcools comparés à l'eau.

2. Formation. — Les principales circonstances dans lesquelles les alcools primaires prennent naissance sont les suivantes :

1° L'oxydation indirecte du carbure correspondant. On forme d'abord un dérivé halogéné monosubstitué de ce carbure; puis on remplace dans la molécule les éléments de l'hydracide par ceux de l'eau :

(Méthane) $CH^4 + Cl^2 = HCl + CH^3Cl$ (Méthane monochloré) ;

(Méthane monochloré) $CH^3Cl + H^2O = HCl + CH^3{-}OH$ (Alcool méthylique).

Nous avons dit à propos du formène (voy. p. 90) comment s'accomplissent les substitutions halogénées donnant les éthers à hydracides. Quant à la décomposition de ces derniers par l'eau, si elle s'accomplit directement sous l'action de la chaleur, elle est toujours lente et difficile ; il vaut mieux changer l'éther à hydracide en éther à oxacide, par l'action d'un sel d'argent, de l'acétate d'argent, par exemple :

$$CH^3Cl + C^2H^3O^2Ag = CH^3{-}C^2H^3O^2 + AgCl,$$

puis décomposer l'éther à oxacide comme il va être dit ci-dessous.

2° La décomposition par l'eau des éthers des alcools primaires. Cette décomposition donne l'alcool et l'acide générateurs de l'éther ; elle est facilitée par l'addition d'un alcali qui sature l'acide mis en liberté et l'empêche de se recombiner à l'alcool :

$$\underset{\text{Éther éthylacétique}}{C^2H^5{-}C^2H^3O^2} + H^2O = \underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5{-}OH} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^3O^2{-}H} ;$$

$$\underset{\text{Éther éthylacétique}}{C^2H^5{-}C^2H^3O^2} + KOH = \underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5{-}OH} + \underset{\text{Acétate de potassium}}{C^2H^3O^2{-}K}$$

3° L'hydrogénation des aldéhydes primaires. On la réalise notamment au moyen de l'amalgame de sodium en présence de l'eau :

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique}}{CH^3{-}COH} + H^2 = \underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3{-}CH^2{-}OH} ;$$

$$\underset{\text{Aldéhyde propionique}}{CH^3{-}CH^2{-}COH} + H^2 = \underset{\text{Alcool propylique}}{CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}OH} ; \text{ etc.}$$

Pour un alcool $C^nH^{2n+2}O$, cette réaction dégage 9,4 + 1,6n Calories, l'alcool et l'aldéhyde étant liquides.

4° L'hydrogénation des anhydrides de l'acide dérivé, par oxydation, de l'alcool dont il s'agit. On la produit par les mêmes moyens que l'hydrogénation de l'aldéhyde :

$$\underset{\text{Anhydride acétique}}{CH^3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^3} + 4H = \underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH} + \underset{\text{Acide acétique}}{CH^3\text{-}CO^2H};$$

$$\underset{\text{Anhydride acétochlorhydrique}}{CH^3\text{-}CO\text{-}Cl} + 4H = \underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl}.$$

5° L'action de l'acide azoteux sur l'alcali organique primaire, correspondant à l'alcool considéré. Cette action donne à la fois l'alcool, de l'azote libre et de l'eau :

$$\underset{\text{Propylamine}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2} + AzO^2H = \underset{\text{Alcool propylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH} + Az^2 + H^2O.$$

3. Dérivés. — Les alcools primaires sont caractérisés par leurs réactions. Ils produisent régulièrement les dérivés suivants :

1° En s'unissant avec les acides, ils forment des *éthers* et de l'*eau :*

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH} + AzO^3H = \underset{\text{Éther éthylazotique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}AzO^3} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Alcool propylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH} + HCl = \underset{\text{Éther propylchlorhydrique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Cl} + H^2O \text{ ; etc.}$$

2° En s'oxydant, ils donnent les *aldéhydes* et les *acides* à même nombre d'atomes de carbone, ainsi qu'il a été dit plus haut (voy. p. 219).

3° En s'unissant à l'ammoniaque, ils forment des *alcalis organiques* et de l'*eau :*

$$\underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^3\text{-}OH} + AzH^3 = \underset{\text{Méthylamine}}{CH^3\text{-}AzH^2} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Alcool butylique}}{C^4H^9\text{-}OH} + AzH^3 = \underset{\text{Butylamine}}{C^4H^9\text{-}AzH^2} + H^2O \text{ ; etc.}$$

4° En perdant les éléments de l'*eau*, ils produisent un *carbure d'hydrogène* contenant H^2 en moins que le carbure dont ils dérivent par substitution de OH à H :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH} = \underset{\text{Éthylène}}{CH^2{=}CH^2} + H^2O.$$

5° Traités par le chlore, ils perdent d'abord de l'hydrogène sans qu'il y ait substitution du chlore, en formant l'*aldéhyde* correspondant ; ce dernier engendre ensuite ses propres dérivés de substitution chlorée :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH} + 2Cl = \underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} + 2HCl.$$

6° L'acide nitrique ne change pas les alcools primaires en dérivés nitrés proprements dits ; il les oxyde.

On voit, par ces faits, comment les alcools primaires deviennent le point de départ de la formation de beaucoup d'autres composés organiques. Ils se prêtent mieux aux transformations que les alcools secondaires et surtout que les alcools tertiaires, qui présentent une moindre stabilité et se décomposent profondément par des actions peu énergiques.

4. Diagnose. — Pratiquement on peut distinguer les alcools primaires des alcools secondaires et des alcools tertiaires, dont il sera parlé plus loin, par une réaction basée sur leur transformation en dérivés tels que le nitréthane (voy. p. 106). Si l'on distille l'éther iodhydrique d'un alcool sur de l'azotite d'argent

et qu'on traite le produit obtenu par l'azotite de potasse et la potasse caustique, puis qu'on sursature par l'acide sulfurique dilué, il se développe une coloration rouge dans le cas d'un alcool primaire, et une coloration bleue quand il s'agit d'un alcool secondaire. Le mélange reste incolore lorsque l'alcool traité est tertiaire (MM. Meyer et Locher).

D'autre part, les alcools primaires et secondaires, chauffés en vase clos à 155° avec l'acide acétique, donnent des éthers acétiques, tandis que les alcools tertiaires, dans les mêmes conditions, fournissent le carbure d'hydrogène non saturé correspondant et de l'eau.

5. Transformation en alcools secondaires et tertiaires. — Les alcools primaires peuvent être changés en alcools secondaires et en alcools tertiaires.

Ils donnent, par déshydratation, des carbures moins saturés que le carbure dont ils dérivent par substitution de OH à H : le propylène, $CH^3-CH=CH^2$, par exemple, résulte de la déshydratation de l'alcool propylique primaire, $CH^3-CH^2-CH^2-OH$, lequel est le dérivé hydroxylé du propane, $CH^3-CH^2-CH^3$. Or le propylène s'unit à l'acide iodhydrique pour former l'éther iodhydrique de l'alcool propylique secondaire, éther susceptible de donner l'alcool secondaire par l'action de l'eau :

$$\underset{\text{Alcool propylique primaire}}{CH^3-CH^2-CH^2-OH} = H^2O + \underset{\text{Propylène}}{CH^3-CH=CH^2};$$

$$\underset{\text{Propylène}}{CH^3-CH=CH^2} + HI = \underset{\text{Éther propyliodhydrique secondaire}}{CH^3-CHI-CH^3};$$

$$\underset{\text{Éther propyliodhydrique secondaire}}{CH^3-CHI-CH^3} + H^2O = \underset{\text{Alcool propylique secondaire}}{CH^3-CH(OH)-CH^3} + HI.$$

La notation adoptée dans les formules précédentes conduit à dire que, dans la combinaison de l'hydracide avec le carbure non saturé, l'élément halogène s'unit à l'atome de carbone le moins hydrogéné.

Un alcool primaire, lorsqu'il dérive d'un carbure secondaire (voy. p. 101) de telle façon que le groupe $-CH^2-OH$ soit relié à un atome de carbone saturé par un seul atome d'hydrogène, peut être changé en alcool tertiaire par une série de réactions, analogue à la précédente :

$$\underset{\text{Alcool isobutylique primaire}}{(CH^3)^2=CH-CH^2-OH} = H^2O + \underset{\text{Isobutylène}}{(CH^3)^2=C=CH^2};$$

$$\underset{\text{Isobutylène}}{(CH^3)^2=C=CH^2} + HI = \underset{\text{Éther butyliodhydrique tertiaire}}{(CH^3)^2=CI-CH^3};$$

$$\underset{\text{Éther butyliodhydrique tertiaire}}{CH^3=CI-CH^3} + H^2O = \underset{\text{Alcool butylique tertiaire}}{(CH^3)^2=C(OH)-CH^3} + HI.$$

Si la combinaison est effectuée entre le carbure non saturé et un oxacide tel que l'acide sulfurique, remplaçant l'hydracide, elle donne lieu aux mêmes particularités.

I. — *Leurs ordres rangés par atomicité.*

1. La classe des alcools primaires, telle que nous venons de la définir, comprend un grand nombre de principes divers. Non seulement à chaque carbure peuvent correspondre plusieurs alcools distincts, représentés par des hydroxyles combinés à des carbones divers, mais en outre à chaque carbure correspondent des alcools d'atomicités diverses, ainsi qu'il a été dit plus haut (voy. p. 221). C'est ainsi que le propane, C^3H^8, par exemple, peut fournir 5 alcools d'atomicités différentes, selon que l'on remplacera dans ce carbure 2, 4 ou 6 volumes d'hydrogène (H^2, $2H^2$ ou $3H^2$) par 2, 4 ou 6 volumes de vapeur d'eau (H^2O, $2H^2O$

ou $3H^2O$), autrement dit selon que l'on substituera 1, 2 ou 3 hydroxyles à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène dans le carbure. Ces alcools existent en effet; en voici la liste :

Propane.....	$CH^3-CH^2-CH^3$,
Alcool propylique primaire.....	$CH^3-CH^2-CH^2(OH)$,
Alcool propylique secondaire.....	$CH^3-CH(OH)-CH^3$,
Glycols propyléniques.....	$CH^2(OH)-CH^2-CH^2(OH)$,
.....	$CH^3-CH(OH)-CH^2(OH)$,
Glycérine.....	$CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)$.

Laissant de côté ici l'alcool propylique secondaire, on remarquera en outre que, dans les deux derniers composés, conformément à ce qui a été développé antérieurement, la formule dénonce l'une des fonctions alcooliques comme étant secondaire.

Chacune des fonctions alcooliques primaires, ainsi constituées par les transformations successives de l'hydrocarbure, peut donner lieu à toutes les transformations et réactions caractéristiques des alcools primaires en général.

La fixation graduelle de n atomes d'oxygène sur un carbure gazeux, pour constituer n fonctions alcooliques, primaires ou secondaires, dégage en moyenne $n \times 45$ Calories, la fixation des premiers atomes dégageant un peu plus de chaleur que celle des derniers.

2. Les alcools primaires se partagent, d'après leurs atomicités, en divers ordres, savoir :

1er	*Ordre :*	Alcools monoatomiques,	$C^nH^{2p+1}(OH)$,
2e	—	— diatomiques,	$C^nH^{2p}(OH)^2$,
3e	—	— triatomiques,	$C^nH^{2p-1}(OH)^3$,
4e	—	— tétratomiques,	$C^nH^{2p-2}(OH)^4$,
5e	—	— pentatomiques,	$C^nH^{2p-3}(OH)^5$,
6e	—	— hexatomiques,	$C^nH^{2p-4}(OH)^6$,
7e	—	— heptatomiques,	$C^nH^{2p-5}(OH)^7$,
8e	—	— octatomiques,	$C^nH^{2p-6}(OH)^8$.

Nous reviendrons dans une suite de chapitres distincts sur ceux de ces alcools qui sont *polyatomiques :* nous nous bornerons ici à parler des alcools monoatomiques.

II. — *Familles des alcools primaires monoatomiques.*

Chaque ordre formé par ces alcools se subdivise à son tour en familles, suivant le rapport entre le carbone et l'hydrogène.

Première famille : Alcools saturés d'hydrogène.

$C^nH^{2n+2}O$ ou $C^nH^{n+1}-OH$.

Elle comprend les espèces suivantes :

Alcool méthylique.....	CH^4O	ou	CH^3-OH,
Alcool éthylique.....	C^2H^6O	ou	C^2H^5-OH,
Alcool propylique.....	C^3H^8O	ou	C^3H^7-OH,
Alcools butyliques (2 isomères).....	$C^4H^{10}O$	ou	C^4H^9-OH,
Alcools amyliques (3 isomères).....	$C^5H^{12}O$	ou	$C^5H^{11}-OH$,
Alcools hexyliques (5 isomères).....	$C^6H^{14}O$	ou	$C^6H^{13}-OH$,
Alcools heptyliques (2 isomères).....	$C^7H^{16}O$	ou	$C^7H^{15}-OH$,

Alcools octyliques (2 isomères)..... $C^8H^{18}O$ ou C^8H^{17}–OH,
Alcool nonylique..... $C^9H^{20}O$ ou C^9H^{19}–OH,
Alcool décylique..... $C^{10}H^{22}O$ ou $C^{10}H^{21}$–OH,
.....
Alcool éthalique..... $C^{16}H^{34}O$ ou $C^{16}H^{33}$–OH,
.....
Alcool cérotique..... $C^{25}H^{52}O$ ou $C^{25}H^{51}$–OH,
.....
Alcool mélissique..... $C^{30}H^{62}O$ ou $C^{30}H^{61}$–OH.

Les alcools de cette famille sont appelés aussi *alcools paraffiniques*.

La progression régulière qui existe entre les formules de ces alcools se retrouve jusqu'à un certain point dans leurs propriétés.

En effet les alcools méthylique, éthylique et propylique sont liquides et mobiles ; ils se mêlent avec l'eau en toutes proportions. Les alcools butyliques, déjà moins mobiles, sont fort solubles dans l'eau, mais ils ne se mêlent plus avec elle en toutes proportions. Les alcools amyliques sont oléagineux et peu solubles dans l'eau ; mais ils se mêlent avec l'alcool. Les alcools octyliques, insolubles dans l'eau, se mêlent à l'alcool. Nous arrivons ainsi, par une variation graduelle, jusqu'à l'alcool éthalique, solide, cristallisé, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; et enfin jusqu'à l'alcool mélissique, corps cireux, insoluble dans l'eau et fort peu soluble dans l'alcool.

La volatilité décroît aussi d'une manière progressive ; en effet :

L'alcool méthylique..... bout à 65°,
L'alcool éthylique..... à 78°,
L'alcool propylique..... à 98°,
L'alcool butylique normal..... à 116°,
L'alcool amylique normal..... à 137°,
L'alcool hexylique normal..... à 158°,
L'alcool heptylique normal..... à 175°,
L'alcool octylique normal..... à 195°,
.....
L'alcool éthalique..... vers 360°.

En général, pour chaque CH^2 ajouté à la formule d'un alcool, le point d'ébullition monte en moyenne de 19° ; c'est à peu près le même chiffre que dans la série des carbures homologues (voy. p. 48).

La chaleur de formation par les éléments d'un alcool $C^nH^{2n+2}O$, liquide, répond à $54{,}4 + 7{,}3n$ Calories.

Ajoutons enfin qu'à la formule brute de chacun des alcools monoatomiques primaires, correspondent au moins autant de corps isomères qu'il existe de carbures isomères, représentés par la même formule que le générateur dudit alcool : ainsi, par exemple, il existe deux alcools butyliques primaires, l'un dérivé du butane normal, l'alcool butylique normal, CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-OH, et l'autre dérivé du méthylpropane non normal (voy. p. 107), l'alcool isobutylique non normal, $(CH^3)^2$=CH-CH^2-OH. Ces isomères ont des chaleurs de formation presque identiques.

Deuxième famille : Alcools acétyliques.

$C^nH^{2n}O$ ou C^nH^{2n-4}–OH.

Ces alcools, appelés aussi *alcools oléfiniques*, diffèrent des précédents par 2 atomes d'hydrogène en moins :

Alcool vinylique	C^2H^4O	ou	C^2H^3–OH
Alcool allylique	C^3H^6O	ou	C^3H^5–OH,
Alcools butyléniques	C^4H^8O	ou	C^4H^7–OH,
Alcools amyléniques	$C^5H^{10}O$	ou	C^5H^9–OH,
Alcools hexyléniques	$C^6H^{12}O$	ou	C^6H^{11}–OH,
Alcool heptylénique	$C^7H^{14}O$	ou	C^7H^{13}–OH,
Alcool octylénique	$C^8H^{16}O$	ou	C^8H^{15}–OH, etc.

On rattache à la même formule générale les alcools mentholiques, $C^{10}H^{20}O$ ou $C^{10}H^{19}$–OH, dérivés de carbures hydrocycliques.

La chaleur de formation de ces alcools depuis les carbures est voisine de 46 Calories, les deux corps étant gazeux ou liquides. Ce chiffre est supérieur de 10 Calories environ à la valeur correspondante pour les alcools saturés d'hydrogène ; cela correspond sans doute au caractère non saturé du carbure générateur.

Troisième famille : Alcools acétyléniques et alcools camphéniques.

$C^nH^{2n-2}O$ ou C^nH^{2n-3}–OH.

Cette famille comprend deux groupes d'alcools très différents : les *alcools acétyléniques*, qui sont engendrés par des *carbures* de la série grasse, *acétyléniques* ou *diéthyléniques* (voy. p. 121), et les *alcools camphéniques* qui dérivent des *carbures camphéniques*, c'est-à-dire de carbures hydrocycliques.

Parmi les alcools acétyléniques citons les suivants :

Alcool propargylique (acétylénique)	C^3H^4O	ou	C^3H^3–OH,
Diallylcarbinol (diéthylénique)	$C^7H^{12}O$	ou	C^7H^{11}–OH,
Éthyldiallylcarbinol (diéthylénique)	$C^9H^{16}O$	ou	C^9H^{15}–OH,
Géraniol et isomères (diéthyléniques)	$C^{10}H^{18}O$	ou	$C^{10}H^{17}$–OH, etc.

Les alcools camphéniques, auxquels les alcools campholiques servent de types, répondent tous à la même composition, $C^{10}H^{18}O$ ou $C^{10}H^{17}$–OH, comportant de nombreux cas d'isomérie.

Leur chaleur de formation depuis les carbures hydrocycliques générateurs, rapportée à l'état liquide, est voisine de 44 Calories.

Quatrième famille : Alcools.

$C^nH^{2n-4}O$ ou C^nH^{2n-5}–OH.

Cinquième famille : Alcools benzéniques.

$C^nH^{2n-6}O$ ou C^nH^{2n-7}–OH.

Ces alcools se forment au moyen des carbures cycliques, à chaîne latérale, homologues de la benzine (voy. p. 138). Ils sont produits par substitution

hydroxylée, effectuée dans le carbure saturé combiné avec la benzine, autrement dit par substitution dans une chaîne latérale :

Alcool benzylique ..... C^7H^8O ou $C^6H^5-CH^2-OH$,
Alcool toluylique..... $C^8H^{10}O$ ou $C^6H^5-CH^2-CH^2-OH$,
Alcool cumolique..... $C^9H^{12}O$ ou $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-OH$,
Alcool cyménique..... $C^{10}H^{14}O$ ou $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH$,
.....
Alcool sycocérylique ..... $C^{18}H^{30}O$,
Alcool ilicylique..... $C^{25}H^{44}O$.

Ils comportent toutes les isoméries que peuvent produire les variations isomériques de la chaîne latérale ou des chaînes latérales parfois multiples.

La chaleur de formation à partir du carbure générateur est voisine de + 36 Calories, c'est-à-dire qu'elle répond à peu près au même chiffre que pour les alcools dérivés des carbures saturés.

Sixième famille: Alcools cinnaméniques.

$C^nH^{2n-8}O$ ou $C^nH^{2n-9}-OH$.

Alcool cinnamylique..... $C^9H^{10}O$,
.....
Alcools cholestériques ou cholestérines..... $C^{26}H^{44}O$, etc.

Telles sont les principales familles d'alcools primaires.

§ 4. — Alcools secondaires.

1. Formation. — Les alcools secondaires sont isomériques avec les alcools primaires, mais leurs modes de formation sont différents. Ils prennent naissance dans les circonstances suivantes :

1° La fixation des éléments de l'eau sur un carbure non saturé, contenant plus de 2 atomes de carbone. Cette fixation ne s'effectue pas d'ordinaire d'une manière directe, mais le plus souvent par voie indirecte : l'union d'un hydracide ou de l'acide sulfurique avec le carbure donne un éther de l'alcool secondaire, et celui-ci, par hydratation, fournit ensuite l'alcool secondaire en régénérant l'acide :

(Propylène) $CH^3-CH=CH^2 + HI = CH^3-CHI-CH^3$ (Éther propyliodhydrique secondaire) ;
$CH^3-CHI-CH^3 + H^2O = HI + CH^3-CH(OH)-CH^3$ (Alcool propylique secondaire).

La décomposition par l'eau de l'éther iodhydrique est plus difficile que celle de l'éther sulfurique, mais l'éther iodhydrique est aisément changé en éther à oxacide, rapidement décomposable par l'eau, surtout en présence d'un alcali ; en éther acétique par exemple :

$CH^3-CHI-CH^3 + C^2H^3O^2Ag = CH^3-CH(C^2H^3O^2)-CH^3 + AgI$;
Éther propyliodhydrique secondaire — Acétate d'argent — Éther propylacétique secondaire — Iodure d'argent

$CH^3-CH(C^2H^3O^2)-CH^3 + KOH = CH^3-CH(OH)-CH^3 + C^2H^3O^2K$.
Éther propylacétique secondaire — Potasse — Alcool propylique secondaire — Acétate de potassium

2° La décomposition par l'eau des éthers des alcools secondaires. Elle s'effectue comme pour les éthers des alcools primaires.

3° L'hydrogénation des aldéhydes secondaires (voy. p. 223), par des procédés calqués sur ceux appliqués aux aldéhydes primaires.

4° La réduction des alcools polyatomiques. Ces alcools, traités par l'acide

iodhydrique, donnent des éthers iodhydriques d'alcools secondaires, lesquels éthers sont ensuite dédoublés par l'eau en fournissant l'alcool secondaire et l'acide iodhydrique, ainsi qu'il vient d'être dit (1°) :

$$\underset{\text{Glycérine}}{CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)} + 5\,HI = \underset{\substack{\text{Éther propyliodhydrique}\\ \text{secondaire}}}{CH^3-CHI-CH^3} + 3\,H^2O + 4\,I;$$

$$\underset{\text{Érythrite}}{CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)} + 7\,HI = \underset{\substack{\text{Éther butyliodhydrique}\\ \text{secondaire}}}{CH^3-CHI-CH^2-CH^3} + 4\,H^2O + 6\,I.$$

5° La combinaison des aldéhydes primaires avec un radical organométallique, éthylique ou méthylique, suivie de la destruction par l'eau du produit formé. L'aldéhyde acétique et le zinc-éthyle donnent ainsi un alcool secondaire, le méthyléthylcarbinol, avec de l'éthane :

$$\underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3-COH} + \underset{\text{Zinc-éthyle}}{Zn=(C^2H^5)^2} = CH^3-\underset{\substack{|\\ O-Zn-C^2H^5}}{CH}-C^2H^5;$$

$$CH^3-\underset{\substack{|\\ O-Zn-C^2H^5}}{CH}-C^2H^5 + H^2O = CH^3-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-C^2H^5 + ZnO + C^2H^6.$$

Méthyléthylcarbinol

6° La combinaison des éthers formiques avec un radical organométallique, suivie de la destruction par l'eau du produit formé. Le composé organométallique peut être remplacé par ses générateurs, l'éther éthyliodhydrique et le zinc, par exemple. Le zinc-éthyle et l'éther éthylformique donnent ainsi le diéthylcarbinol ou alcool amylique secondaire :

$$\underset{\text{Éther éthylformique}}{C^2H^5-CHO^2} + \underset{\text{Zinc-éthyle}}{Zn=(C^2H^5)^2} = C^2H^5-\underset{\substack{|\\ O-C^2H^5}}{CH}-O-Zn-C^2H^5;$$

$$C^2H^5-\underset{\substack{|\\ O-C^2H^5}}{CH}-O-Zn-C^2H^5 + \underset{\text{Zinc-éthyle}}{Zn=(C^2H^5)^2} = C^2H^5-\underset{\substack{|\\ C^2H^5}}{CH}-O-Zn-C^2H^5 + \underset{\text{Oxyde de zinc-éthyle}}{C^2H^5-O-Zn-C^2H^5};$$

$$C^2H^5-\underset{\substack{|\\ C^2H^5}}{CH}-O-Zn-C^2H^5 + 2\,H^2O = \underset{\text{Diéthylcarbinol}}{(C^2H^5)^2=CH-OH} + \underset{\text{Éthane}}{Zn=(OH)^2} + C^2H^6.$$

La chaleur de formation des alcools secondaires par les éléments est à peu près la même que pour les alcools primaires isomériques.

2. Propriétés physiques. — Les températures d'ébullition des alcools secondaires homologues s'accroissent régulièrement à mesure que la valeur de n augmente dans leur formule générale, ainsi que cela a lieu pour les alcools primaires homologues (voy. p. 48). Ces températures sont un peu plus basses pour les alcools secondaires que pour les alcools primaires isomères avec eux.

3. Dérivés. — Les alcools secondaires forment régulièrement : des éthers, par combinaison avec les acides ; des carbures, par déshydratation ; des alcalis, par combinaison avec l'ammoniaque, à la manière des alcools primaires (voy. p. 223).

Oxydés, ils donnent des aldéhydes secondaires ou acétones, qui ne sont pas susceptibles de fournir, par une action oxydante ultérieure, un acide à même nombre d'atomes de carbone (voy. p. 218), mais qui produisent deux acides différents, dont la somme des atomes de carbone est égale au nombre des atomes de carbone de l'alcool secondaire oxydé.

4. Classification. — On classe les alcools secondaires comme les alcools primaires (voy. p. 226), d'abord d'après leurs atomicités, puis d'après le degré de saturation de leurs générateurs hydrocarbonés. Leur liste est analogue à celle des alcools primaires, leurs isomères.

§ 5. — Alcools tertiaires.

1. Formation. — 1° Les alcools tertiaires prennent naissance dans la combinaison des radicaux organométalliques sur les chlorures acides ou les bromures acides, suivie de la destruction par l'eau du produit formé (Boutlerow, 1864). La réaction se produit en trois phases : 1° combinaison du radical organométallique au chlorure acide ; 2° réaction d'un excès de radical organométallique sur le produit de la combinaison précédente ; 3° action de l'eau sur le composé résultant des deux premières réactions. Le zinc-méthyle, par exemple, en réagissant en excès sur le chlorure acétique, forme un composé que l'eau détruit en produisant de l'alcool butylique tertiaire ou triméthylcarbinol, de l'oxyde de zinc et du méthane :

$$\underset{\text{Chlorure acétique}}{CH^3-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=O} + \underset{\text{Zinc-méthyle}}{Zn=(CH^3)^2} = CH^3-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-O-Zn-CH^3;$$

$$(CH^3)^2=\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-O-Zn-CH^3 + Zn=(CH^3)^2 = (CH^3)^2=\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}-O-Zn-CH^3 + Cl-Zn-CH^3;$$

$$(CH^3)^3=C-O-Zn-CH^3 + 2H^2O = \underset{\text{Triméthylcarbinol}}{(CH^3)^3=C-OH} + Zn=(OH)^2 + \underset{\text{Méthane}}{CH^4}.$$

Pour donner à la deuxième phase de la réaction, le temps de s'accomplir, il est nécessaire d'abandonner le mélange à lui-même pendant plusieurs jours avant de faire agir l'eau.

Il est à remarquer que, si l'on détruit par l'eau le produit de la réaction d'une seule molécule de radical organométallique sur le chlorure acide, c'est un aldéhyde secondaire que l'on obtient, c'est-à-dire le dérivé d'un alcool secondaire :

$$(CH^3)^2=\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-O-Zn-CH^3 + H^2O = \underset{\text{Acétone}}{(CH^3)^2=CO} + HCl + ZnO + CH^4.$$

On peut traduire ces faits en disant que la première phase de la réaction produit une molécule à une chaîne latérale, la seconde ajoutant une seconde chaîne latérale.

Il y a plus : si, sur le produit de cette première phase de la réaction, on fait agir un composé organométallique à radical hydrocarboné différent de celui du premier qui a été employé, on obtient un alcool tertiaire à groupements hydrocarbonés différents. Toutefois les radicaux métalliques méthylés et éthylés donnent seuls des alcools tertiaires dans ces conditions ; les autres produisent seulement des alcools secondaires avec séparation d'hydrocarbures divers, par des réactions plus compliquées. Avec les chlorures acides dérivés des acides à poids moléculaires élevés, des complications analogues apparaissent.

2. Les alcools tertiaires prennent encore naissance par une réaction dont nous avons déjà signalé la généralité : la fixation de l'eau sur les carbures non saturés. L'alcool engendré est tertiaire quand le carbure hydraté est secondaire (voy. p. 101). On a vu plus haut (voy. p. 229) que cette fixation d'eau peut être réalisée, non pas directement, mais par l'intermédiaire d'un acide ; elle constitue l'une des réactions que nous avons citées comme permettant de transformer certains alcools primaires en alcools tertiaires (voy. p. 225).

3. Les alcools tertiaires bouillent plus bas que les alcools secondaires correspondants, qui eux-mêmes ont des températures d'ébullition moins élevées que les alcools primaires de même composition. Des différences du même ordre s'observent pour les éthers formés par un même acide avec les trois alcools isomères. Les alcools tertiaires, même les plus simples, sont cristallisés, alors que les alcools primaires et secondaires correspondants sont liquides.

La chaleur de formation des alcools tertiaires, par les éléments, est la même que celle des alcools primaires et secondaires isomériques.

4. Dérivés. — Les alcools tertiaires sont moins stables que les alcools secondaires et surtout que les alcools primaires; des réactions peu énergiques provoquent le dédoublement de leur molécule hydrocarbonée.

Comme les alcools primaires et secondaires, les alcools tertiaires forment des éthers avec les acides. Cependant la faible stabilité des alcools tertiaires empêche souvent leur éthérification directe à haute température ; les acides provoquent alors leur dédoublement en carbure et eau. D'ailleurs on verra que leur éthérification directe est toujours fort limitée.

Comme les autres alcools également, ils peuvent, par déshydratation, donner le carbure non saturé correspondant.

On a vu plus haut (voy. p. 219) qu'ils ne forment par oxydation ni aldéhyde primaire ou secondaire, ni acide contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux ; leur oxydation fournit les produits de l'oxydation des termes de dédoublement du carbure générateur : ces produits sont des acides et des acétones.

Ils ne donnent pas de composés barytiques, comme le font les alcools primaires et secondaires.

Traités par l'acide nitrique concentré, les alcools tertiaires fournissent une réaction qu'on n'observe pas avec les alcools secondaires et primaires : ils donnent un dérivé nitré du carbure engendré par leur déshydratation. Le triméthylcarbinol, par exemple, $(CH^3)^3{=}C\text{-}OH$, donne ainsi le nitro-isobutylène, $(CH^3)^3{=}C\text{-}AzO^2$.

5. Il existe des alcools tertiaires d'atomicités diverses, qu'on classe d'après leur richesse en hydrogène, comme les alcools primaires et secondaires.

§ 6. — Ordre adopté.

Nous procéderons pour les alcools monoatomiques comme nous l'avons fait pour les carbures. Nous choisirons d'abord un prototype, que nous étudierons avec détails et qui nous servira ainsi à donner une connaissance suffisante de la fonction alcool. Nous serons conduits en même temps à nous occuper sur cet exemple de la production et des propriétés des éthers, la fonction éther étant en quelque sorte corrélative de la fonction alcool et ces deux fonctions se définissant l'une par l'autre. Nous procéderons ensuite à la revue des alcools monoatomiques, en suivant l'ordre indiqué plus haut et en nous arrêtant seulement à ceux de ces composés qui présentent quelque intérêt dans la théorie ou dans les applications.

Comme type des alcools monoatomiques nous prendrons l'alcool ordinaire ou alcool éthylique, qui est le mieux connu de tous.

CHAPITRE II

ALCOOL ORDINAIRE OU ALCOOL ÉTHYLIQUE

C^2H^6O. CH^3-CH^2-OH.

§ 1er. — Historique.

L'alcool ordinaire est le plus anciennement connu et le plus répandu dans les usages domestiques ou industriels ; il est dit aussi *alcool vinique*, à cause de sa provenance ; *alcool éthylique*, pour marquer sa relation étroite avec l'éthylène ; ou encore *hydrate d'oxyde d'éthyle*, *hydrate d'éthylène* et [*éthanol*].

L'esprit-de-vin a été signalé par les Arabes au moyen âge. Il a été décrit vers la fin du XIIe siècle par Arnauld de Villeneuve. Transformé en éthers dès le XVIe siècle par Basile Valentin et Valerius Cordus, sa composition n'a été fixée que par Th. de Saussure. C'est seulement par les travaux de Scheele et de Gehlen d'abord, puis par ceux de Thénard et surtout par ceux de Dumas et Boullay en 1827, que sa fonction spéciale a été connue. Sa synthèse a été faite en 1854 par M. Berthelot.

§ 2. — Synthèse.

1. La synthèse de l'alcool peut être effectuée par l'union de l'*éthylène* avec les éléments de l'*eau*. On forme d'abord soit un éther d'hydracide (voy. p. 82) :

$$\underset{\text{Éthylène}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique}}{HI} = \underset{\text{Éther éthyliodhydrique}}{C^2H^5-I} ;$$

soit un éther sulfurique acide (voy. p. 83) :

$$\underset{\text{Éthylène}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide sulfurique}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{C^2H^5-SO^4H}.$$

En remplaçant dans ces éthers les éléments de l'acide par les éléments de l'eau, on obtient l'alcool.

Avec l'éther à hydracide, ce remplacement peut s'opérer directement à 100°, mais avec une grande lenteur :

$$C^2H^5-I + H^2O = C^2H^5-OH + HI ;$$

ainsi qu'il a été dit déjà (voy. p. 83), il est plus avantageux de changer l'éther à hydracide en éther acétique, en le chauffant avec l'acétate d'argent,

$$C^2H^5-I + C^2H^3O^2-Ag = C^2H^5-C^2H^3O^2 + AgI,$$

puis de décomposer l'éther acétique par la potasse, ce qui donne de l'acétate de potassium et de l'alcool :

$$C^2H^5-C^2H^3O^2 + KOH = C^2H^3O^2-K + C^2H^5-OH.$$

Avec l'acide éthylsulfurique, la transformation en alcool est plus facile encore. Il suffit d'étendre de 8 ou 10 fois son volume d'eau l'acide par lequel on a absorbé l'éthylène et de distiller lentement pour recueillir l'alcool mélangé d'eau :

$$C^2H^5-SO^4H + H^2O = SO^4H^2 + C^2H^5-OH.$$

En rectifiant le liquide distillé et en ajoutant aux portions les plus volatiles

du carbonate de potassium cristallisé, ce sel s'empare de l'eau et forme une dissolution dont l'alcool se sépare ; par le repos une couche d'alcool surnage.

2. On peut encore substituer le chlore à l'hydrogène dans l'*éthane*, C^2H^6, ce qui fournit l'éther éthylchlorhydrique, C^2H^5Cl ; puis on change cet éther chlorhydrique en éther acétique, et ce dernier en alcool. Nous avons exposé plus haut pour l'éther éthyliodhydrique comment on réalise ces diverses transformations.

3. La synthèse de l'alcool peut enfin être réalisée en partant du *formène*, CH^4. Celui-ci étant d'abord changé en *formène monoiodé*, CH^3I, par substitution, le composé iodé est chauffé avec le cyanure de potassium ; il donne ainsi le *formène cyané* ou *nitrile acétique*, CH^3-CAz ; ce dernier, par l'action de la potasse à chaud, produit de l'ammoniaque et un sel de l'acide acétique :

$$CH^3I + CAzK = CH^3\text{-}CAz + KI ;$$

$$CH^3\text{-}CAz + KOH + H^2O = C^2H^3O^2K + AzH^3.$$

Or l'acide acétique, comme on va le voir plus loin, peut donner l'alcool par réduction.

§ 3. — Formation par analyse.

L'alcool ordinaire prend naissance dans toutes les réactions indiquées plus haut d'une manière générale comme productrices des alcools primaires (p. 223).

1° Les *éthers de l'alcool*, bouillis avec une solution alcaline, produisent l'alcool et un sel alcalin de l'acide (Scheele, Thénard) ; soit l'éther acétique :

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + KOH = C^2H^5\text{-}OH + C^2H^3O^2K.$$

2° L'*aldéhyde acétique*, C^2H^4O, régénère l'alcool éthylique sous l'influence de l'hydrogène naissant (Wurtz) :

$$CH^3\text{-}COH + H^2 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

3° L'*éthylamine*, C^2H^7Az, traitée par l'acide nitreux, en présence de l'eau, fournit de l'éther éthylnitreux, puis l'alcool éthylique (W. Hofmann) :

$$C^2H^5\text{-}AzH^2 + 2\,AzO^2H = C^2H^5\text{-}AzO^2 + Az^2 + 2\,H^2O ;$$

$$C^2H^5\text{-}AzO^2 + H^2O = C^2H^5\text{-}OH + AzO^2H.$$

4° L'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, chauffé fortement, sous forme d'acétate de chaux, avec du formiate de chaux, est changé en aldéhyde acétique, C^2H^4O, avec production de carbonate de chaux :

$$(C^2H^3O^2)^2{=}Ca + (CHO^2)^2{=}Ca = 2\,CH^3\text{-}COH + 2\,CO^3{=}Ca ;$$

l'acide acétique peut, dès lors, fournir l'alcool éthylique par transformation en aldéhyde acétique et hydrogénation de celui-ci (voy. 2°).

5° D'une manière générale, tous les corps qui renferment 2 atomes de carbone, chauffés à 280° avec l'acide iodhydrique, c'est-à-dire soumis à l'action de l'hydrogène naissant, se changent en éthane, C^2H^6 (M. Berthelot) ; l'éthane étant transformable en alcool, ce dernier peut être obtenu au moyen de tous les composés à 2 atomes de carbone.

6° On produit l'alcool en soumettant un sucre $C^6H^{12}O^6$, en dissolution dans l'eau, à l'action de la levure de bière ou d'autres organismes analogues. Ces êtres vivants, dits *ferments alcooliques*, déterminent le dédoublement du sucre en alcool et gaz carbonique :

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,C^2H^6O + 2\,CO^2.$$

7° On peut également obtenir l'alcool, mais en petite quantité, en électro-

lysant le sucre dans des conditions spéciales de polarisation alternant incessamment (M. Berthelot).

8° Ajoutons que l'alcool ordinaire existe à l'état de traces dans le sol arable et dans l'atmosphère ; qu'il se rencontre à l'état d'éthers divers dans les fruits non mûrs de certaines ombellifères (*Heracleum giganteum*, *Pastinaca sativa*, etc.) ; qu'il se trouve dans les urines diabétiques et dans les urines normales recueillies après son ingestion.

§ 4. — Fermentation alcoolique.

1. Dans les arts, l'alcool n'a jamais été préparé jusqu'ici que par une seule voie : en distillant les liqueurs fermentées, qui doivent leurs propriétés enivrantes à l'alcool qu'elles renferment. Le vin, la bière, le cidre, le poiré, les vins d'érable, de dattes ou de palmier, l'hydromel, etc., résultent de la fermentation de certains jus sucrés ou d'autres produits naturels, fermentation connue de toute antiquité. Or toutes ces liqueurs contiennent des proportions variables d'alcool, d'eau et de principes divers, lesquels communiquent au mélange leur odeur et leur saveur caractéristiques.

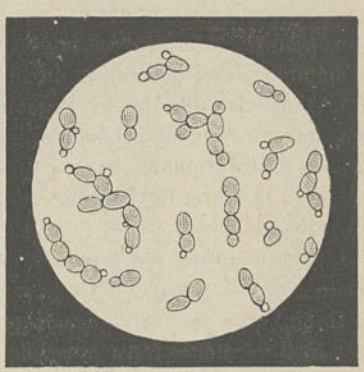


Fig. 42. — *Saccharomyces cerevisiæ.*

L'industrie détermine également la fermentation alcoolique des jus de betterave, de sorgho, etc. ; enfin elle change en sucre certains produits végétaux riches en matière amylacée, puis les fait fermenter, dans le but d'en extraire ensuite l'alcool. Toutes ces fermentations ont lieu soit aux dépens des matières sucrées fermentescibles, soit aux dépens de substances transformables en sucres fermentescibles. Entrons dans plus de détails.

2. Prenons le cas le plus simple, celui du sucre de raisin ou glucose, $C^6H^{12}O^6$; ajoutons à ce sucre dissous dans l'eau une petite quantité de levure de bière ou de toute autre levure alcoolique. Ces levures sont constituées par des mélanges de microbes où dominent le *Saccharomyces cerevisiæ* (fig. 42), trois variétés du *S. Pastorianus* et deux variétés du *S. ellipsoïdeus*. La levure détermine la décomposition du sucre. Du gaz carbonique se dégage en abondance, en même temps que la température s'élève jusqu'à 35° ou même 40° (fig. 43). Au bout de quelques jours la fermentation est terminée ; on trouve alors de l'alcool dans la liqueur, tandis que le sucre a disparu.

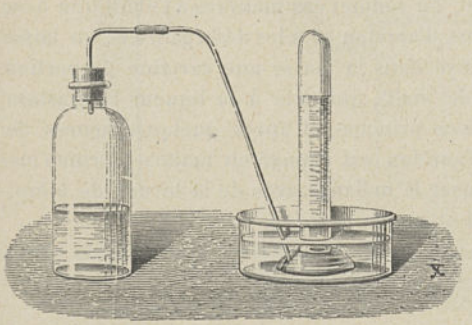


Fig. 43. — Fermentation alcoolique.

Le poids moléculaire du sucre de raisin étant 180 et celui de l'alcool 46, la formule inscrite plus haut montre que, pour 180 parties de ce sucre, il devrait se produire à peu près 92 parties d'alcool, c'est-à-dire un peu plus de la moitié du poids du sucre. Mais cette équation n'est qu'approximative, divers produits accessoires, tels que la glycérine, l'acide succinique, d'autres alcools, etc., se formant en petite quantité, en même temps que l'alcool éthylique (Pasteur).

3. Si, au lieu du sucre de raisin, on fait fermenter le sucre de canne, $C^{12}H^{22}O^{11}$, celui-ci fixe préalablement les éléments de l'eau et se transforme en un mélange de glucose et de lévulose, deux sucres isomères entre eux, $C^6H^{12}O^6$, sur lesquels le ferment alcoolique agit ensuite (Dubrunfaut) :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Cette première transformation du sucre de canne a lieu sous l'influence d'un composé particulier, contenu dans les cellules de la levure, soluble dans l'eau et non organisé, le *ferment inversif* ou *invertine* (M. Berthelot). Elle précède toujours la métamorphose alcoolique du sucre de canne.

4. Ajoutons enfin que les végétaux de la levure de bière se multiplient s'ils rencontrent dans les jus sucrés des aliments appropriés, tels que des matières azotées, des phosphates, etc. ; c'est ce qui arrive notamment pendant la fermentation de la bière. En l'absence de ces aliments, la fermentation languit, puis s'arrête (Pasteur).

5. La production des liqueurs alcooliques au moyen des matières amylacées ou des produits végétaux qui en renferment, le blé, la pomme de terre, le maïs, le riz ou l'orge, par exemple, exige la transformation préalable de l'amidon en une matière sucrée fermentescible. On la réalise soit par l'action de l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique, ce qui produit de la glucose, soit par celle d'un ferment non figuré, la *diastase*, qui se développe dans les grains d'orge pendant la germination et qui change l'amidon en un sucre fermentescible, le *maltose* (Dubrunfaut).

Cette dernière action est fréquemment utilisée par l'industrie, notamment dans la fabrication de la bière et dans celle de l'alcool de grains. C'est elle que l'on emploie de préférence pour fabriquer l'alcool avec les matières riches en amidon, citées plus haut. A cet effet, on soumet ces matières à l'ébullition avec l'eau, de manière à gonfler les grains d'amidon et à les désorganiser ; on laisse refroidir jusque vers 50°, et on délaye dans la masse une certaine proportion d'orge germée, préalablement broyée (*malt*), qui cède à la liqueur la diastase qu'elle contient. Sous l'influence de ce principe, et après quelques heures de contact à la température indiquée, l'amidon est changé en maltose fermentescible. Il ne reste plus qu'à ensemencer le mélange avec de la levure de bière, qui transforme le maltose en alcool et gaz carbonique.

Dans tous les cas, la fermentation alcoolique des matières sucrées est la phase capitale de la préparation de l'alcool.

§ 5. — Distillation des liqueurs alcooliques.

1. Pour obtenir l'alcool pur, on le sépare, en le distillant, de l'eau et des autres principes auxquels il est mélangé dans les liqueurs fermentées. L'alcool bout à 78°, l'eau à 100° ; si donc on distille une liqueur alcoolique, l'alcool doit se vola-

tiliser le premier et l'eau ensuite. Cependant les choses ne se passent pas tout à fait ainsi. L'alcool distille bien en premier lieu ; mais il est mêlé d'eau, parce

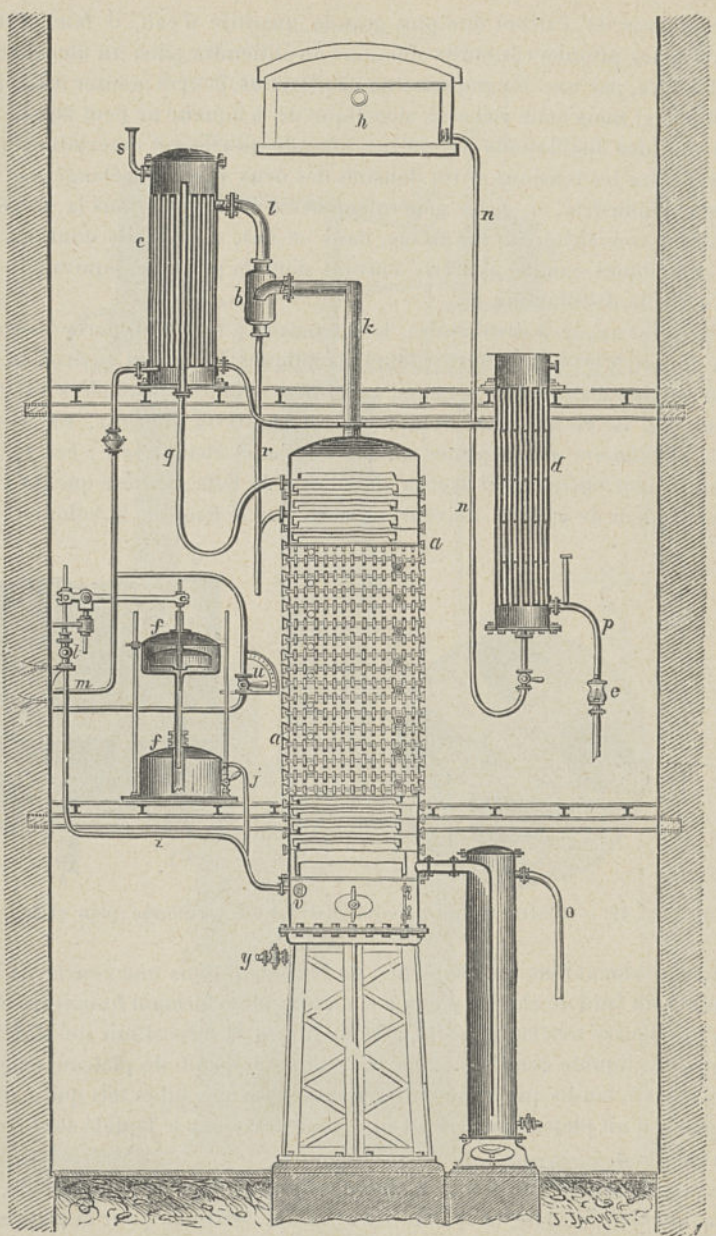


FIG. 44. — Déflegmateur (système Savalle).

que l'eau possède à la température de l'ébullition de l'alcool une tension de

vapeur assez considérable. A mesure que le départ de l'alcool s'opère, le point d'ébullition du mélange s'élève et il distille un alcool de plus en plus chargé d'eau.

Pour séparer de l'alcool une plus grande quantité d'eau, il faut répéter la distillation des premiers produits obtenus : on obtiendra ainsi un alcool plus fort et dont le titre, par une longue suite de distillations, pourra monter jusqu'à 96 ou 97 centièmes; mais cette richesse alcoolique de la liqueur ne peut être dépassée par la voie des distillations ordinaires, attendu qu'elle est déterminée par les rapports entre les tensions et les densités des deux vapeurs mélangées.

2. Dans l'industrie, on opère généralement en deux opérations la préparation de l'alcool concentré. On fait usage, dans ce but, d'appareils dont les effets, assez compliqués comme il arrive souvent dans la pratique, équivalent à ceux d'une série de distillations.

Un premier appareil distillatoire, le *déflegmateur*, sert à préparer les *eaux-de-vie* ou *flegmes*, c'est-à-dire des liqueurs alcooliques contenant environ la moitié de leur volume d'alcool pur, et aussi certaines matières étrangères volatiles. Il consiste (fig. 44) en un grand nombre de récipients ou *plateaux*, superposés *en colonne distillatoire aa*, et placés au-dessus d'une chaudière *v* : ces récipients communiquent entre eux et avec la chaudière, de telle manière que les vapeurs qui s'échappent de celle-ci doivent, pour gagner le haut de la colonne, traver-

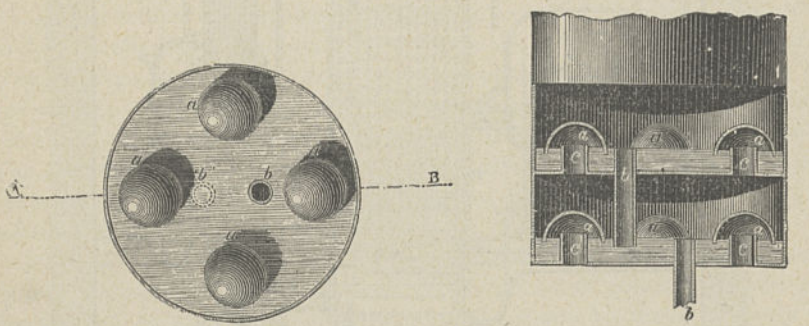


Fig. 45 et 46. — Plateaux d'un appareil distillatoire à colonne (plan et coupe).

ser successivement tous les récipients, en barbotant dans une couche de liquide maintenue au fond de chacun d'eux par un trop-plein formant fermeture hydraulique. Les figures schématiques 45 et 46 montrent la disposition de plateaux de ce genre : le liquide condensé dans la colonne descend de plateau en plateau par les tubes *b*, tandis que les vapeurs, montant par des tubes tels que *c*, doivent, pour passer d'un plateau au plateau supérieur, traverser le liquide sous les bords d'une calotte *a*.

Le système fonctionne d'une manière continue : la masse fermentée, préalablement échauffée dans le chauffe-vin *c* (fig. 44), arrive en *q* sur le plateau supérieur de la colonne, et descend de plateau en plateau jusque dans la chaudière, en s'échauffant de plus en plus; en même temps, le liquide chauffé dans la chaudière par de la vapeur d'eau arrivant en *i* d'un générateur, émet des vapeurs

alcooliques qui suivent une marche inverse en se refroidissant graduellement : ces vapeurs s'élèvent dans l'appareil ; au contact du liquide descendant, elles

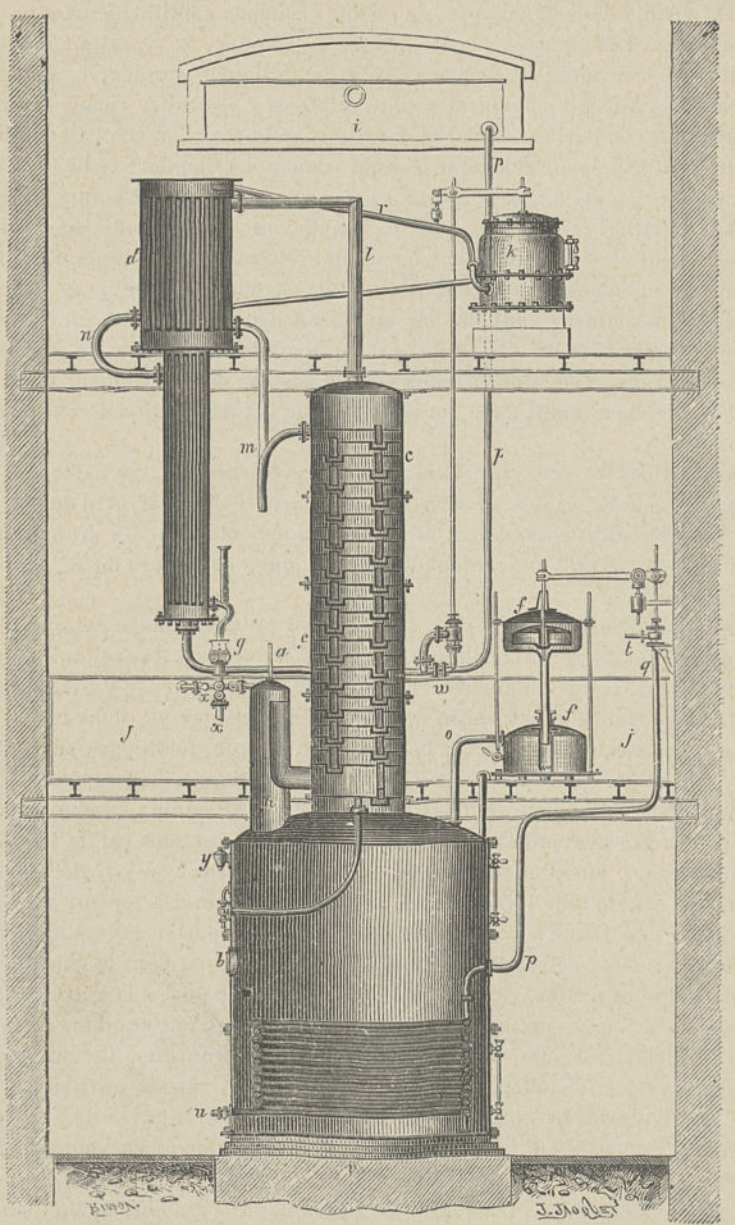


Fig. 47. — Rectificateur (système Savalle).

perdent leurs portions les moins volatiles, c'est-à-dire les plus aqueuses, tandis

que le moût fermenté, qui chemine en sens contraire, leur abandonne ses parties les plus volatiles, c'est-à-dire l'alcool. En fonctionnement régulier, le résidu, autrement dit la *vinasse*, parvient à la chaudière dépourvu d'alcool, celui-ci ayant distillé dans la colonne ; ce résidu s'échappe continuellement en *o* par un trop-plein. Les plateaux supérieurs de la colonne, se trouvant sans cesse refroidis par l'air ambiant et par l'afflux de la liqueur fermentée, ne laissent sortir en *kbl* que les portions les plus volatiles, c'est-à-dire riches en alcool. Celles-ci sont condensées en partie dans le chauffe-vin *c*, où la chaleur qu'elles cèdent est utilisée pour échauffer le moût fermenté à distiller ; ce dernier arrive ainsi, comme il a été dit, déjà chaud à l'appareil distillatoire. Les vapeurs alcooliques, en partie condensées dans le chauffe-vin *c*, vont enfin se condenser complètement et se refroidir dans un second réfrigérant *d* alimenté d'eau froide par *hnn*. Les flegmes sont recueillis en *e* ; ils passent par une éprouvette, dans laquelle un alcoomètre indique leur teneur en alcool. En *ffuj* est un instrument destiné à régler l'arrivée de la vapeur d'eau servant au chauffage de la chaudière placée au bas de la colonne : il intercepte le passage de cette vapeur dès qu'une pression notable s'établit dans la colonne, pour le rétablir quand cette pression diminue.

3. Les flegmes ou eaux-de-vie ainsi obtenus contiennent, avec l'alcool et l'eau mélangés à parties égales environ, des éthers, de l'aldéhyde et d'autres principes volatils, alcool amylique, alcool butylique, etc. ; on les transforme en alcool à peu près pur, ne contenant que quelques centièmes d'eau, au moyen du *rectificateur*.

Ce second appareil (fig. 47) est analogue au premier ; mais, comme il fonctionne d'une manière intermittente, sa chaudière *ypu* est très volumineuse. On introduit dans cette chaudière une certaine quantité d'eau-de-vie, que l'on chauffe au moyen d'un serpentin de grandes dimensions *pu*, dans lequel de la vapeur d'eau circule de *p* en *u* ; la vapeur alcoolique développée se rend dans la colonne *cc* par le dôme *h* ; la distillation s'effectuant, la température de la colonne s'élève peu à peu, et il passe des produits de moins en moins volatils à mesure que se poursuit l'opération. Les vapeurs se rendent par le tube *l* dans un *condenseur d*, fonctionnant comme un *rétrogradateur* : on y règle la réfrigération par l'eau de telle façon que les deux tiers environ des vapeurs alcooliques arrivant de la colonne s'y condensent, entraînant les parties les moins volatiles ; le liquide condensé rétrograde, par le siphon renversé *m*, dans la colonne, où il sera de nouveau distillé. Quant aux vapeurs ayant échappé à la rétrogradation, aux vapeurs dès lors enrichies en alcool, elles sont condensées dans le *réfrigérant ng ;* l'alcool s'écoule en *g*, passant par une éprouvette. Comme pour le déphlegmateur, le chauffage de la chaudière par la vapeur obéit à un *régulateur ff ;* d'une façon analogue, un appareil *k* règle l'arrivée de l'eau froide venant de *i*, s'échauffant dans le réfrigérant et maintenant constante la rétrogradation opérée en *d*.

Les premières portions recueillies, les plus volatiles (*produits de tête*), sont très chargées d'aldéhyde, d'éthers et de produits odorants ; on les met à part. L'alcool qui arrive ensuite contient moins de 4 centièmes d'eau, puis baisse peu à peu en richesse ; il est aussi plus pur de matières organiques étrangères. Finalement on

recueille des alcools de richesse toujours décroissante (*produits de queue*), et de plus en plus souillés par certaines substances peu volatiles, spécialement par les homologues supérieurs de l'alcool ordinaire (*huile de pommes de terre*, *fuselœl*) et par le *furfurol*, $C^5H^4O^2$. On obtient ainsi de 70 à 75 pour 100 d'alcool non souillé de matières étrangères (*alcool de cœur*, *alcool neutre*).

L'industrie se sert aussi d'appareils produisant la rectification d'une manière continue; ils sont construits d'ailleurs sur un principe analogue et font usage de deux colonnes, dont l'une élimine les produits plus volatils que l'alcool, l'autre séparant les produits moins volatils.

Un procédé fort usité, pour enlever à l'alcool les principes odorants qu'il contient, consiste à le soumettre à des filtrations répétées sur le charbon. L'alcool, qui doit être de faible degré (35° à 40°), traverse méthodiquement des batteries de cylindres en tôle, garnies de charbon léger; il est ensuite rectifié et donne alors une plus forte proportion d'alcool de bonne qualité, le charbon ayant fixé les matières étrangères et principalement les homologues supérieurs de l'alcool.

§ 6. — Préparation de l'alcool anhydre.

1. Pour obtenir l'alcool tout à fait privé d'eau, il faut recourir à des agents chimiques. Les moyens les plus efficaces consistent dans l'emploi de la chaux, de la baryte ou de la potasse récemment fondue, et surtout des deux dernières. En général, on a recours à la chaux, qui est meilleur marché.

On verse l'alcool, pris aussi concentré que possible, sur de la chaux vive concassée (250 grammes par litre d'alcool à 95 centièmes), et on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, ou mieux encore on maintient le mélange en ébullition pendant une heure ou deux dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux : la chaux absorbe l'eau et se délite. En distillant ensuite au bain-marie, on obtient l'alcool dans un grand état de pureté.

L'alcool rectifié une seule fois sur la chaux n'est cependant pas absolument anhydre : il contient encore un peu d'eau. Le traitement doit être réitéré. Le résidu de l'opération retient de l'alcool; on recueille celui-ci en ajoutant beaucoup d'eau sur la chaux et distillant.

2. Quand on veut avoir l'alcool parfaitement absolu, on a recours à la potasse récemment fondue dans un vase d'argent; on la fait dissoudre dans l'alcool fort; puis on distille à feu nu, ce qui exige une température un peu élevée. Cependant il faut avoir soin que cette température demeure toujours inférieure à 200°; sans quoi, la potasse attaquant l'alcool, auquel elle est en partie combinée, fournirait de l'hydrogène et de l'acétate de potasse. On obtient ainsi l'*alcool absolu*. Cette opération peut s'adjoindre à la préparation de la potasse purifiée, dite à l'alcool.

3. Si l'on veut assurer la séparation de toute trace d'eau contenue dans l'alcool, il est préférable d'avoir recours à la baryte, dont l'emploi porte avec lui son contrôle. En effet, la baryte forme avec l'alcool un alcoolate, $(C^2H^5\text{-}O)^2Ba$, très soluble dans l'alcool anhydre, mais que l'eau décompose en donnant de l'hydrate de baryte insoluble. On fait donc digérer l'alcool, déjà très concentré, sur la baryte, jusqu'à ce qu'elle se dissolve abondamment, ce qui est accusé par la teinte jaunâtre de la liqueur; en distillant ensuite, on obtient l'alcool absolu-

ment anhydre. La distillation doit être effectuée au bain-marie, de manière à éviter les soubresauts ; la chaleur précipite, en effet, dans le liquide, sous la forme d'une poudre grenue et cristalline, l'alcoolate de baryte qui est beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid.

4. Pour reconnaître la présence de l'eau dans l'alcool, on ajoute à celui-ci une solution alcoolique d'alcoolate de baryte, laquelle donne lieu à un trouble immédiat si l'alcool contient la moindre trace d'eau. Le réactif se prépare en mettant de la baryte caustique pulvérisée en contact avec de l'alcool absolu, en laissant reposer et décantant la liqueur limpide mais colorée.

En laissant tomber quelques gouttes d'alcool dans la benzine, le mélange reste limpide si l'alcool ne contient pas au-delà de 3 centièmes d'eau.

§ 7. — Propriétés physiques.

1. L'alcool est liquide, incolore et très fluide. Le froid ne le solidifie pas, mais il devient visqueux à — 80°. Il bout à 78°,3. Sa densité est 0,79433 à 15°, l'eau à 15° étant prise pour unité. Sa tension de vapeur est 0^m,044 à 20°. Sa chaleur spécifique à 20° est 0,60 ; 46 grammes d'alcool absorbent 9,84 Calories pour se réduire en vapeur à 78°,4.

2. L'alcool brûle avec une flamme jaunâtre. Une molécule d'alcool (46 grammes) dégage en brûlant 325,7 Calories.

La formation d'une molécule d'alcool liquide, avec les éléments (carbone-diamant), $C^2 + H^6 + O$, dégage 69,9 Calories. La formation de l'alcool par l'union de l'éthylène et de l'eau produit + 16,9 Calories. Enfin, dans la fermentation alcoolique d'une molécule de glucose, $C^6H^{12}O^6$, il se dégage 67 Calories.

3. Action de l'eau.— L'alcool se mêle à l'eau en toutes proportions. Le mélange est accompagné d'une contraction ; celle-ci est maxima avec 52,3 volumes d'alcool et 47,7 volumes d'eau, à 15° ; on obtient ainsi 96,35 volumes au lieu de 100 ; ces proportions correspondent à 3 molécules d'eau pour 1 molécule d'alcool environ. La contraction est accompagnée d'un dégagement de chaleur très sensible, qui dilate la liqueur. Ces phénomènes jouent un rôle important en alcoométrie.

Au moment du mélange des deux liquides apparaissent des bulles gazeuses : elles sont dues au dégagement des gaz dissous séparément dans l'eau et dans l'alcool, ces gaz étant moins solubles dans le mélange des deux liquides. C'est là un phénomène général pour les gaz solubles dans l'eau et dans l'alcool.

En raison d'une diminution analogue dans la solubilité moyenne des corps, l'addition de l'eau à l'alcool fait apparaître certaines substances dissoutes dans l'alcool ; c'est ainsi que les huiles contenues dans les alcools de mauvais goût peuvent être reconnues par le louche permanent des liqueurs.

Exposé à l'air, l'alcool absolu en attire l'humidité.

Quoique l'alcool soit très soluble dans l'eau, il peut être séparé de ce menstrue à froid, sous la forme d'une couche liquide, par certaines substances très avides d'eau, telles que le carbonate de potasse, le sulfate de manganèse, etc. Le carbonate de potasse est surtout efficace, sa dissolution aqueuse se séparant rapidement de l'alcool. Au contraire, le chlorure de calcium n'opère pas de séparation entre l'alcool et l'eau.

4. Rôle de l'alcool comme dissolvant. — Les propriétés dissolvantes de l'alcool sont souvent utilisées dans l'analyse immédiate.

L'alcool ne dissout pas les sels à oxacides minéraux, par exemple les sulfates, les borates, les silicates, les phosphates ; il dissout en général les sels haloïdes, chlorures, bromures, iodures, ainsi que les azotates formés par les métaux proprement dits, par les oxydes terreux, et même par les oxydes alcalins.

Certains métaux à réactions très voisines peuvent être distingués et séparés en les transformant en sels de même genre et en traitant le mélange de ces sels par l'alcool : on sépare ainsi le chlorure de strontium soluble dans l'alcool absolu, du chlorure de baryum qui est insoluble.

Différents sels forment avec l'alcool des composés analogues aux hydrates salins. Le chlorure de calcium donne ainsi $CaCl^2 + 3\,C^2H^6O$, le chlorure de zinc, $ZnCl^2 + 2\,C^2H^6O$, le nitrate de magnésie, $Mg(AzO^3)^2 + 6\,C^2H^6O$, etc.

La potasse, la soude, la baryte sont fort solubles dans l'alcool absolu ; mais l'alcool chargé d'un peu d'eau ne dissout que les deux premières bases. L'alcool dissout aussi les acides en général. L'iode et le brome y sont très solubles ; le phosphore et le soufre ne le sont que fort peu.

Les actions dissolvantes de l'alcool s'exercent surtout à l'égard des substances organiques. C'est ainsi que l'alcool se mêle avec l'éther, avec les essences et avec divers carbures, s'il est absolu ; mélangé d'une certaine proportion d'eau, il dissout les essences et les résines en grande quantité.

Il agit aussi comme dissolvant sur les alcalis organiques et sur les corps gras acides ; les corps gras neutres sont bien moins solubles dans l'alcool, à l'exception de l'huile de ricin, qui est miscible à l'alcool.

Signalons enfin l'action dissolvante de l'alcool à l'égard des gaz. Cette action est généralement plus marquée que celle de l'eau. Ainsi un litre d'alcool absolu dissout à 10° : 123 centimètres cubes d'azote, 284 centimètres cubes d'oxygène, 68 centimètres cubes d'hydrogène, 3.500 centimètres cubes de gaz carbonique, etc.

§ 8. — Alcoométrie.

1. L'alcool étant employé constamment, sous divers degrés de concentration, dans l'industrie et dans les usages domestiques, il est souvent utile de titrer les liqueurs alcooliques. Diverses méthodes peuvent être employées à cet objet.

2. Le procédé le plus usité repose sur la mesure des densités. Il est fondé sur ce principe que, l'eau ayant une densité supérieure à celle de l'alcool, un mélange des deux liquides présente une densité comprise entre celles de ces corps pris isolément, densité d'autant plus faible que la proportion d'alcool est plus élevée.

On peut mesurer ladite densité par la méthode du flacon, puis comparer le nombre obtenu avec ceux d'une table dressée à l'avance, par expérience directe, et donnant les densités des divers mélanges d'eau et d'alcool.

Il est plus expéditif d'employer un aréomètre particulier, nommé *alcoomètre centésimal*, lequel donne, immédiatement et en centièmes, le volume d'alcool que renferme le mélange (Gay-Lussac). Le point 0° correspond à l'eau pure et se trouve à la naissance de la tige ; le point 100° correspond à l'alcool absolu et se

trouve à la partie supérieure. Les divisions intermédiaires ont été fixées expérimentalement en déterminant les points d'affleurement dans diverses liqueurs de composition connue. Dans ce but, on a fait des mélanges avec 90 centimètres cubes d'alcool absolu mesurés à 15°, 80 centimètres cubes, 70 centimètres cubes, etc., et une quantité d'eau suffisante pour former 100 centimètres cubes de liqueur alcoolique refroidie à 15°, puis on a plongé l'instrument dans chacun d'eux successivement. Les points d'affleurement correspondent aux degrés 90, 80, 70, etc. Quant aux divisions intermédiaires, elles ont été données par interpolation. Il est nécessaire de procéder ainsi en raison de la contraction variable que produisent les divers mélanges d'alcool et d'eau ; ce phénomène se traduit par une longueur inégale des degrés de l'instrument. En France, un décret de 1884 prescrit de construire l'alcoomètre de telle façon que chaque degré de l'instrument ait une longueur minima de 5 millimètres ; cela conduit, pour éviter des dimensions exagérées, à construire des instruments multiples, applicables chacun à une section de l'échelle seulement.

Dans tous les cas, la graduation obtenue est telle qu'un mélange d'alcool et d'eau, dans lequel l'instrument s'enfonce jusqu'à la 60e division, par exemple, contient 60 volumes d'alcool pur dans 100 volumes.

La graduation a été faite à la température de 15°. Il est donc nécessaire, dans l'emploi de l'alcoomètre, pour éviter des erreurs que la grande dilatabilité de l'alcool rendrait parfois considérables, soit de ramener à cette température le liquide mis en expérience, soit de mesurer la température et de faire d'après elle une correction donnée par des tables que Gay-Lussac a dressées à cet effet.

Les indications de l'alcoomètre exprimant le volume de l'alcool contenu dans 100 volumes du mélange, pour avoir la composition en poids, il faut multiplier le volume de l'alcool trouvé par 0,79433 et diviser le produit par la densité du liquide analysé.

3. La méthode qui vient d'être décrite est applicable directement à tout mélange d'alcool et d'eau, non chargé de substances étrangères. Elle ne l'est immédiatement ni au vin, ni à des alcools rendus impurs par des matières autres que l'eau. Le vin, en effet, est un mélange fort complexe : il renferme, avec l'eau et l'alcool, des substances colorantes, du bitartrate de potasse, des phosphates, de la glycérine, divers sels, divers éthers, du sucre, etc. Parmi ces substances, les unes sont plus denses que l'eau ; les autres sont moins denses ; enfin leurs proportions respectives sont extrêmement variables.

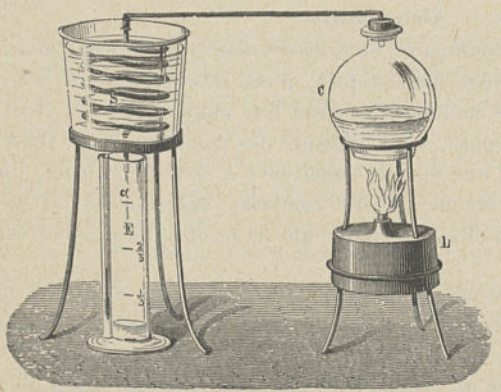


Fig. 48. — Dosage de l'alcool dans les vins.

4. Cependant, dans le vin, la bière, l'eau-de-vie, etc., l'alcool et l'eau peuvent

être regardés comme les seuls corps volatils qui existent en proportion sensible. Pour doser l'alcool, il suffit donc de distiller le liquide : l'alcool passe d'abord, mêlé avec une certaine quantité d'eau ; le reste de l'eau et les substances fixes demeurent dans l'appareil.

Cette distillation peut être faite d'une manière quelconque, mais on la pratique souvent dans des petits alambics disposés pour cet usage spécial (fig. 48). On opère sur 300 centimètres cubes de la liqueur à essayer, en arrêtant la distillation lorsqu'on a recueilli exactement le tiers du volume employé. Ce tiers renferme tout l'alcool quand on opère sur du vin ou sur un liquide de richesse alcoolique analogue. On ramène alors la liqueur alcoolique à 15°, puis on y plonge l'alcoomètre pour déterminer sa teneur en alcool. Le tiers du titre trouvé représente la richesse en alcool de la liqueur soumise à l'essai.

Si la liqueur était plus riche en alcool, il faudrait en distiller la moitié ou les deux tiers et prendre ensuite la moitié ou les deux tiers du titre trouvé.

5. On emploie encore fréquemment aujourd'hui les *ébullioscopes* pour déterminer la richesse alcoolique des vins. Ces instruments (Brossard-Vidal) (fig. 49) sont fondés sur ce fait que la température d'ébullition d'une liqueur alcoolique est d'autant moins élevée que la proportion d'alcool est plus considérable. Un thermomètre indique la température d'ébullition du liquide ; il porte une échelle graduée empiriquement, qui donne directement les richesses alcooliques correspondant aux températures.

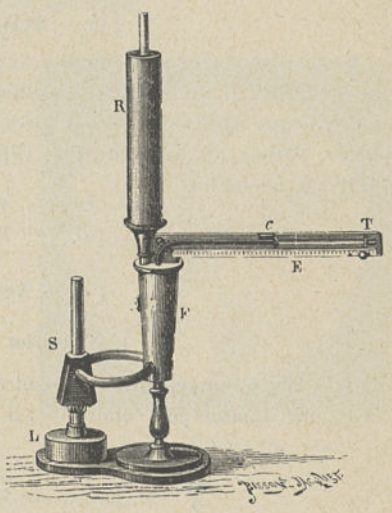


Fig. 49. — Ébullioscope de MM. Brossard-Vidal et Malligand.

Examinons maintenant les réactions que l'alcool éprouve de la part de la chaleur et des principaux corps simples ou composés.

§ 9. — Action de la chaleur.

L'alcool résiste assez bien à l'action de la chaleur. Cependant, vers 500° à 600°, il commence à se décomposer.

En opérant dans un tube rouge de feu, on obtient une série de produits, d'abord simples, puis dérivés les uns des autres, suivant la progression ordinaire des actions pyrogénées.

Une partie de l'alcool se résout en eau et en éthylène, et une autre partie en aldéhyde et hydrogène :

$$C^2H^6O = H^2O + C^2H^4 \text{ (Éthylène)};$$
$$C^2H^6O = H^2 + C^2H^4O \text{ (Aldéhyde)}.$$

L'*éthylène*, à son tour, se décompose presque aussitôt en acétylène et hydrogène. Dès lors, l'éthylène, l'acétylène et l'hydrogène donnent lieu à la formation

de carbures pyrogénés divers : benzine, naphtaline, éthane, méthane, etc., etc., suivant un ensemble de réactions déjà exposé (p. 73 et 77).

L'*aldéhyde* fournit aussi, d'une part, de l'acétylène et de l'eau, d'autre part, du méthane et de l'oxyde de carbone, ce dernier changeant enfin une partie de l'eau en gaz carbonique et hydrogène :

$$C^2H^4O = C^2H^2 + H^2O;$$
$$C^2H^4O = CH^4 + CO;$$
$$CO + H^2O = CO^2 + H^2.$$

Quelle que soit leur multiplicité, tous ces corps sont produits en partant de l'alcool par des chaînes régulières de réactions simples.

§ 10. — Action de l'hydrogène.

L'alcool peut être privé de son oxygène par l'hydrogène naissant, et changé en *éthane*, C^2H^6. Il suffit de le chauffer à 280° avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid. L'alcool produit d'abord, et dès la température ordinaire, l'éther éthyliodhydrique, C^2H^5I, lequel se transforme ensuite en *éthane*, C^2H^6 (M. Berthelot) :

$$C^2H^6O + HI = C^2H^5I + H^2O,$$
$$C^2H^5I + HI = C^2H^6 + I^2.$$

§ 11. — Action de l'oxygène.

I. — *Action de l'oxygène libre.*

1. A haute température, l'alcool est brûlé complètement par l'oxygène libre, avec une flamme peu éclairante : il y a production de vapeur d'eau et de gaz carbonique.

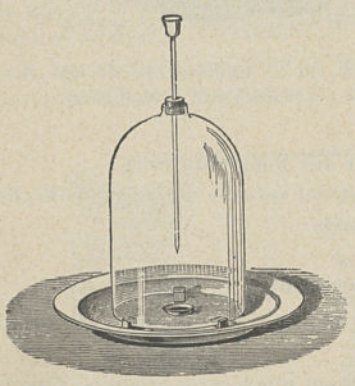


Fig. 50. — Oxydation de l'alcool en présence du noir de platine.

2. A une température plus basse l'oxygène libre agit sur l'alcool, mais seulement dans des conditions spéciales, telles que la présence du platine ou de certains ferments. Il donne d'abord naissance à l'*aldéhyde*, C^2H^4O, par simple perte d'hydrogène, puis à l'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, par addition ultérieure d'oxygène :

$$C^2H^6O + O = H^2O + C^2H^4O \text{ (Aldéhyde)};$$
$$\text{(Aldéhyde) } C^2H^4O + O = C^2H^4O^2 \text{ (Acide acétique)}.$$

Ce sont là les produits primitifs ; mais chacun d'eux est susceptible de s'unir directement à l'alcool pour son propre compte. L'aldéhyde donne ainsi l'*acétal*, tandis que l'acide acétique forme l'*éther éthylacétique* :

$$C^2H^4O + 2\,C^2H^5\text{-}OH = H^2O + C^2H^4{=}(O\text{-}C^2H^5)^2 \text{ (Acétal)};$$
$$C^2H^3O^2\text{-}H + C^2H^5\text{-}OH = H^2O + C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 \text{ (Éther éthylacétique)}.$$

3. Entrons maintenant dans quelques détails sur la réaction de l'oxygène libre.

Si l'on introduit une spirale de platine chaude dans l'atmosphère d'un verre

contenant de l'alcool, la vapeur d'alcool s'oxyde régulièrement par l'oxygène de l'air, et la chaleur se développe en quantité assez considérable pour rendre et maintenir le platine incandescent. On réalise encore cette expérience avec une lampe à alcool, dont la mèche est surmontée d'une spirale en platine (*lampe sans flamme* de Davy). Si l'on opère dans l'obscurité, on voit le platine entouré d'une auréole bleuâtre et phosphorescente.

Le noir de platine donne lieu, en cette circonstance, à une réaction si vive que l'alcool versé sur lui (fig. 50) s'enflamme aussitôt. Mais, en l'humectant d'avance avec fort peu d'eau, l'oxydation s'opère sans incandescence.

II. — *Fermentation acétique.*

C'est en vertu d'une réaction semblable que l'acide acétique prend naissance dans la fabrication du vinaigre. Le changement du vin en vinaigre est dû à l'action de l'oxygène de l'air sur l'alcool, par l'intermédiaire d'un cryptogame particulier, le *Mycoderma aceti* (fig. 51); pendant l'acétification, ce micoderme se développe à la surface du liquide où il constitue une pellicule blanchâtre (*mère du vinaigre*). La présence de ce cryptogame est indispensable pour que l'acétification se produise: c'est lui qui transmet l'oxygène de l'air à l'alcool.

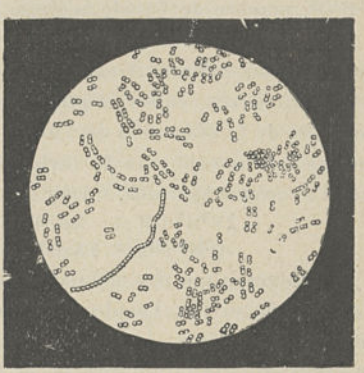


Fig. 51. — *Mycoderma aceti.*

III. — *Action des corps oxydants.*

1. On peut encore oxyder l'alcool par l'oxygène naissant, c'est-à-dire employer les composés oxydants, tels que les peroxydes métalliques ou les acides suroxygénés.

2. Verse-t-on, par exemple, l'alcool sur l'*acide chromique* cristallisé, l'action est si violente que l'alcool peut prendre feu. En modérant cette action par dilution dans l'eau, ou en employant un mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau, on obtient l'aldéhyde acétique et l'acide acétique, ainsi que leurs combinaisons avec l'alcool (Dœbereiner).

3. Le *permanganate de potasse* en solution acide fournit avec l'alcool les mêmes produits que l'acide chromique. En solution alcaline, il exerce une action plus puissante et oxyde l'acide acétique lui-même, en produisant de l'acide oxalique, $C^2H^2O^4$.

4. Les peroxydes métalliques n'interviennent que par leur oxygène. Il en est autrement avec les réactifs oxydants qui fournissent, en se détruisant, des éléments susceptibles d'entrer en réaction. L'*acide azotique* est dans ce cas.

Si l'on mélange de l'alcool et de l'acide azotique fumant, la réaction est instantanée et extrêmement violente, à moins de prendre des précautions spéciales.

Avec l'acide étendu, l'action se fait avec plus de lenteur, mais elle devient bientôt énergique; le dégagement de vapeur nitreuse et de gaz est alors assez

brusque et assez abondant pour occasionner des explosions, si l'on opère dans des vases à orifices étroits. On régularise la réaction en superposant, dans un vase étroit, une éprouvette à pied, par exemple, trois couches, non mélangées, d'acide azotique, d'eau et d'alcool. La réaction s'opère alors peu à peu par diffusion des deux réactifs dans l'eau qui les sépare. On obtient ainsi les produits suivants :

1° D'une part, l'*acétaldéhyde*, C^2H^4O, l'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, et divers autres acides qui résultent de l'action progressive de l'oxygène, tels que l'*acide glycolique*, $C^2H^4O^3$, l'*acide glyoxylique*, $C^2H^2O^3$, l'*acide oxalique*, $C^2H^2O^4$; enfin l'*acide formique*, CH^2O^2, et le *gaz carbonique*, CO^2 ; sans préjudice des *éthers éthyliques* de la plupart de ces acides. Il se forme aussi de l'*aldéhyde glycolique* $C^2H^4O^2$, isomère de l'acide acétique, et du *glyoxal*, $C^2H^2O^2$.

Tous ces corps résultent uniquement de l'action de l'oxygène sur l'alcool et des réactions consécutives qui en résultent.

2° D'autre part, l'*éther éthylnitreux*, C^2H^5-AzO^2, prend naissance en abondance, par suite de la réduction de l'acide nitrique; cette réduction, portée plus loin encore avec le concours du carbone de l'alcool, engendre même une petite quantité d'*acide cyanhydrique*, CAzH :

$$2\,C^2H^5\text{-}OH + AzO^3H = C^2H^4O + C^2H^5\text{-}AzO^2 + 2\,H^2O;$$
$$C^2H^5\text{-}OH + 2\,AzO^3H = CAzH + CO^2 + 3\,H^2O + AzO^2H.$$

5. L'intervention des éléments nitriques est encore plus frappante lorsqu'on oxyde l'alcool par l'acide nitrique, en présence du nitrate d'argent ou du nitrate de mercure ; dans cette circonstance, il se forme en même temps que les produits de l'oxydation directe, le *fulminate d'argent*, $C^2Az^2O^2Ag^2$, ou le *fulminate de mercure*, $C^2Az^2O^2Hg$, composés insolubles et détonants, dont le maniement est très dangereux.

6. A chaud, l'*hydrate de soude* et l'*hydrate de potasse* jouent aussi le rôle d'agents oxydants à l'égard de l'alcool comme, en général, à l'égard de toutes les matières organiques. Ils sont oxydants par l'oxygène qu'ils renferment, l'hydrogène se dégageant à l'état de gaz ; d'ailleurs ils tendent à former des acides. C'est ainsi qu'en faisant passer des vapeurs d'alcool sur l'hydrate de soude chauffé vers 250°, on obtient de l'*acétate de sodium* (Dumas et Stas) :

$$C^2H^5\text{-}OH + NaOH = C^2H^3O^2Na + 2H^2.$$

Cette réaction est générale pour les alcools.

Les hydrates alcalins fondant et attaquant le verre, l'expérience se réalise plus aisément avec la *chaux sodée* ou la *chaux potassée* (p. 20).

§ 12. — Action des corps halogènes.

1. Chlore. — Le chlore sec attaque très énergiquement l'alcool absolu exposé à la lumière solaire ; il peut même l'enflammer. En modérant la réaction, on obtient de l'aldéhyde et de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^6O + Cl^2 = C^2H^4O + 2HCl.$$

Mais cette première action est suivie de nouvelles transformations, qui rendent complexe l'action du chlore sur l'alcool.

1° L'aldéhyde contracte combinaison avec l'alcool, pour former un composé désigné sous le nom d'*acétal*, $C^2H^4(O\text{-}C^2H^5)^2$ (p. 246).

2° Une partie de l'hydracide formé s'unit avec l'excès d'alcool, en produisant de l'*éther éthylchlorhydrique* et de l'eau :

$$C^2H^5\text{-}OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O.$$

3° Simultanément, l'eau, formée en même temps que l'éther chlorhydrique, intervient avec le chlore pour oxyder une partie de l'alcool; il y a formation d'*acide acétique* et de divers autres produits.

4° Enfin le chlore engendre, avec l'éther chlorhydrique, l'aldéhyde et l'acétal, des dérivés de substitution. C'est ainsi que le produit final de cette réaction, traité par l'acide sulfurique concentré, fournit en abondance l'*aldéhyde trichloré* ou *chloral*, C^2HCl^3O.

2. Brome. — Le brome agit sur l'alcool à la façon du chlore et donne naissance à des composés semblables. Le *bromal*, C^2HBr^3O, représente un des produits ultimes.

3. Iode. — L'iode peut être dissous dans l'alcool, sans exercer d'abord d'action sensible sur lui. Cette dissolution est souvent employée soit en chimie, soit en médecine; cependant, sous l'influence de la lumière, elle s'altère lentement, en développant de l'acide iodhydrique et divers produits peu étudiés. En présence d'un alcali, l'iode donne naissance à l'*iodoforme*, CHI^3 (voy. p. 96).

§ 13. — Action des métaux alcalins et des alcalis.

1. Sodium et potassium. — Ces métaux agissent sur l'alcool comme sur l'eau, c'est-à-dire en se substituant à 1 atome d'hydrogène (Liebig) :

$$C^2H^5\text{-}OH + Na = C^2H^5\text{-}ONa + H.$$

La chaleur, développée par la réaction, est suffisante pour fondre le métal. Le dégagement de chaleur est, en effet, égal à + 44,7 Calories pour le sodium, c'est-à-dire sensiblement égal à celui que dégage l'action du même métal sur l'eau (43,45 Calories).

Avec le sodium, quand on concentre dans le vide et à froid le liquide obtenu, il se dépose de beaux cristaux de formule $C^2H^5\text{-}ONa + 3C^2H^6O$; mais, si l'on chauffe au-dessus de 70°, c'est le composé $C^2H^5\text{-}ONa + 2C^2H^6O$ que l'on obtient cristallisé. Ce dernier, chauffé dans le vide à 180°, perd 2 molécules d'alcool et laisse comme résidu l'*alcool sodé* ou *éthylate de sodium*, $C^2H^5\text{-}ONa$, qui constitue une masse amorphe, incolore. C'est un réactif souvent utilisé.

Avec le potassium, on obtient directement la combinaison, $C^2H^5\text{-}OK + 2C^2H^6O$, fusible vers 60°.

Les solutions alcooliques de ces divers composés ne tardent pas à s'altérer en brunissant.

2. Alcalis. — Les mêmes corps s'obtiennent par la réaction directe des alcalis sur l'alcool, comme nous l'avons indiqué plus haut. Avec la baryte anhydre, on prépare notamment un alcoolate défini, l'*éthylate de baryum*, $(C^2H^5\text{-}O)^2{=}Ba$ (p. 241).

Les alcoolates alcalins, chauffés au-dessus de 200°, se décomposent avec production d'acétates et de divers autres produits. On a vu plus haut (p. 248) que l'action des hydrates alcalins sur l'alcool, à 250°, donne seulement de l'acide acétique.

§ 14. — Dérivés éthérés de l'alcool.

L'alcool a la propriété de se combiner à un grand nombre de corps, avec séparation des éléments de l'eau. Six grandes classes de composés prennent ainsi naissance.

1° Une première classe de composés est formée par l'union de l'alcool et d'un acide, avec séparation d'une molécule d'eau ; ce sont les *éthers composés* ou *éthers-sels :*

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^3O^2\text{–}H} = \underset{\text{Éther éthylacétique}}{C^2H^5\text{–}C^2H^3O^2} + H^2O.$$

2° Une deuxième classe résulte de l'union de l'alcool et d'un autre alcool, avec séparation d'une molécule d'eau ; ce sont les *éthers mixtes* ou *éthers-oxydes :*

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} + \underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^3\text{–}OH} = \underset{\text{Éther éthylméthylique}}{C^2H^5\text{–}O\text{–}CH^3} + H^2O.$$

3° On peut combiner l'alcool aux aldéhydes, avec séparation d'une molécule d'eau. On obtient alors des composés tels que l'*acétal :*

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{2C^2H^5\text{–}OH} + \underset{\text{Acétaldéhyde}}{C^2H^4O} = \underset{\text{Acétal}}{(C^2H^5\text{–}O)^2\text{=}C^2H^4} + H^2O.$$

4° L'alcool se combine à l'ammoniaque, avec séparation des éléments de l'eau ; il engendre ainsi un alcali organique ou amine, l'*éthylamine :*

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} + AzH^3 = \underset{\text{Éthylamine}}{C^2H^5\text{–}AzH^2} + H^2O.$$

5° L'alcool s'unit aux hydrures métalliques, avec séparation des éléments de l'eau ; il forme par cette réaction des corps qui jouent le rôle de *radicaux métalliques composés :*

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{2\,C^2H^5\text{–}OH} + \underset{\text{Hydrure de tellure}}{H^2\text{=}Te} = \underset{\text{Tellure-éthyle}}{(C^2H^5)^2\text{=}Te} + 2\,H^2O.$$

6° Enfin l'alcool peut être combiné aux carbures d'hydrogène, avec séparation des éléments de l'eau ; de là résultent des carbures d'hydrogène plus complexes :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} + \underset{\text{Hydrure d'amyle}}{C^5H^{12}} = \underset{\text{Éthyl-amyle}}{C^2H^5\text{–}C^5H^{11}} + H^2O.$$

Toutes ces combinaisons que donne ainsi l'alcool, libre ou naissant, s'effectuent suivant une même formule générale et avec séparation des éléments de l'eau. Nous connaissons déjà la dernière. Les dérivés des aldéhydes, les alcalis et les radicaux organiques composés seront étudiés à propos de ces diverses fonctions. Nous allons nous occuper, dans les chapitres suivants, des *éthers composés* ou *éthers-sels* et des *éthers mixtes* ou *éthers-oxydes*, mais il est nécessaire de donner auparavant quelques indications générales sur les éthers composés.

CHAPITRE III

FORMATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ÉTHERS COMPOSÉS DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

§ 1er. — Combinaisons de l'alcool éthylique avec les divers acides.

1. Nous avons dit que les *éthers composés* ou *éthers-sels* sont des corps engendrés par la combinaison des acides et des alcools, avec élimination d'eau. Étudions sur l'alcool ordinaire, type des alcools monoatomiques primaires, les conditions de cette combinaison, autrement dit les conditions de l'*étherification* des alcools par les acides.

Nous distinguerons d'abord les divers éthers qui résultent de l'union de l'alcool éthylique avec les acides monobasiques, bibasiques, tribasiques, etc.

2. Éthers des acides monobasiques. — L'alcool éthylique s'unit, à volumes gazeux égaux, avec un acide monobasique quelconque, qui se trouve par là neutralisé : il en résulte des volumes gazeux égaux d'un éther composé et de vapeur d'eau. Il en est ainsi, par exemple, avec l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique :

$$\underset{2\text{ v.}}{C^2H^6O} + \underset{2\text{ v.}}{C^2H^4O^2} = \underset{2\text{ v.}}{C^4H^8O^2} + \underset{2\text{ v.}}{H^2O};$$

$$\underset{2\text{ v.}}{C^2H^6O} + \underset{2\text{ v.}}{HCl} = \underset{2\text{ v.}}{C^2H^5Cl} + \underset{2\text{ v.}}{H^2O}.$$

On a vu plus haut (p. 217) que ces éthers peuvent être formulés en remplaçant, dans la formule de l'acide, l'hydrogène métallique par le radical de l'alcool, c'est-à-dire par le radical hydrocarboné que l'on suppose combiné à l'hydroxyle, -OH, dans l'alcool, le radical *éthyle* dans le cas actuel :

$$\underset{\text{Acide acétique}}{CH^3\text{–}CO^2\text{–}H} + \underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} = \underset{\text{Éther éthylacétique}}{CH^3\text{–}CO^2\text{–}C^2H^5} + \underset{\text{Eau}}{H^2O};$$

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl} + \underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{–}OH} = \underset{\text{Acide éthylchlorhydrique}}{Cl\text{–}C^2H^5} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}.$$

Les éthers sont ainsi rapprochés des sels, le radical de l'alcool jouant, dans les premiers, le même rôle que le métal dans les seconds.

3. Éthers des acides bibasiques. — L'alcool éthylique s'unit à un acide bibasique en deux proportions différentes, pour donner deux éthers, l'un acide et l'autre neutre.

1° Une molécule d'alcool, en se combinant à une molécule d'acide bibasique, donne simultanément une molécule d'un *éther composé acide* et une molécule d'eau. Avec l'acide sulfurique ou l'acide oxalique, par exemple, l'alcool produit les réactions suivantes :

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Acide sulfurique}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{C^2H^6SO^4} + \underset{\text{Eau}}{H^2O};$$

$$\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Acide oxalique}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide éthyloxalique}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}.$$

Ces réactions peuvent être formulées d'après le principe adopté pour les éthers des acides monobasiques :

$$C^2H^5\text{-}OH + SO^4{=}H^2 = C^2H^5\text{-}SO^4\text{-}H + H^2O;$$
$$C^2H^5\text{-}OH + C^2O^4{=}H^2 = C^2H^5\text{-}C^2O^4\text{-}H + H^2O.$$

Une seule fonction acide des acides bibasiques a été neutralisée par l'éthérification ; la seconde est restée intacte ; de telle sorte que les composés obtenus sont, en même temps que des éthers composés, des acides monobasiques, susceptibles de donner toutes les réactions des acides, de former des sels, des éthers, etc. Cette propriété est dénoncée dans les dernières formules par un atome d'hydrogène métallique de l'acide, qui reste inscrit à part.

2° Deux molécules d'alcool, en se combinant à une molécule d'acide bibasique, produisent une molécule d'un *éther composé neutre* et deux molécules d'eau :

$2\,C^2H^6O$	+	SO^4H^2	=	$C^4H^{10}SO^4$	+	$2\,H^2O$;
Alcool éthylique		Acide sulfurique		Éther éthylsulfurique neutre		Eau
$2\,C^2H^6O$	+	$C^2H^2O^4$	=	$C^6H^{10}O^4$	+	$2\,H^2O$.
Alcool éthylique		Acide oxalique		Éther éthyloxalique neutre		Eau

Ces réactions peuvent être formulées de la même manière que les précédentes :

$$2\,C^2H^5\text{-}OH + SO^4{=}H^2 = (C^2H^5)^2{=}SO^4 + 2\,H^2O;$$
$$2\,C^2H^5\text{-}OH + C^2O^4{=}H^2 = (C^2H^5)^2{=}C^2O^4 + 2\,H^2O.$$

Dans ces éthers composés les deux fonctions acides des acides bibasiques se trouvent neutralisées par l'éthérification des 2 molécules d'alcool ; ce fait est traduit dans les formules par le remplacement des 2 atomes d'hydrogène métalliques de l'acide par deux radicaux alcooliques.

4. Éthers des acides tribasiques. — Avec les acides de basicités plus élevées, les choses se passent de manières analogues. Avec l'acide citrique tribasique, par exemple, l'alcool donne trois combinaisons éthérées : une première bibasique, une deuxième monobasique, et une troisième neutre :

$C^2H^5\text{-}OH$	+	$C^6H^5O^7{=}H^3$	=	$C^2H^5\text{-}C^6H^5O^7{=}H^2$	+	H^2O;
Alcool éthylique		Acide citrique		Acide monoéthylcitrique		Eau
$2\,C^2H^5\text{-}OH$	+	$C^6H^5O^7{=}H^3$	=	$(C^2H^5)^2{=}C^6H^5O^7\text{-}H$	+	$2\,H^2O$;
				Acide diéthylcitrique		
$3\,C^2H^5\text{-}OH$	+	$C^6H^5O^7{=}H^3$	=	$(C^2H^5)^3{=}C^6H^5O^7$	+	$3\,H^2O$.
				Éther éthylcitrique neutre		

Mais il n'est pas nécessaire d'insister davantage sur le développement indéfini des mêmes principes.

§ 2. — Formation des éthers composés.

Pour former les éthers, il faut faire agir l'alcool sur l'acide, les deux corps étant soit à l'état libre, soit à l'état naissant.

Développons ces réactions en considérant le cas le plus simple, celui des acides monobasiques.

I. — *Action directe d'un acide libre sur l'alcool libre.*

1. Les conditions de l'action directe d'un acide libre sur l'alcool, celles de l'action inverse de l'eau sur les éthers, et, en général, les conditions de l'*éthérification directe* des alcools par les acides, ont été étudiées surtout par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Nous allons les résumer.

2. A la température ordinaire, la combinaison s'effectue, en général, par simple

contact ou mélange. Elle a lieu assez vite lorsqu'on opère avec un acide énergique, tel qu'un acide minéral, et que l'on fait intervenir la chaleur. En mêlant l'alcool et l'acide chlorhydrique, il n'y a pas de réaction immédiate ; mais, en distillant, on obtient l'éther chlorhydrique, que l'on condense dans un récipient entouré de glace.

3. Les acides organiques exercent une réaction bien plus lente, même à chaud. Mélangeons l'acide acétique et l'alcool éthylique à molécules égales. Tout d'abord les deux corps demeurent sans action sensible à la température ordinaire, quoiqu'ils soient intimement mélangés. Cependant la réaction s'effectue peu à peu, même à froid : au bout d'un jour, on trouve qu'un centième environ de l'acide et de l'alcool sont entrés en combinaison. Après une semaine, cette proportion s'élève à 6 centièmes. L'action continue ainsi, mais en se ralentissant toujours ; elle atteint son terme seulement après trois ou quatre ans de contact, lorsque 66,6 pour 100 de l'acide acétique et de l'alcool se sont combinés.

Ce sont là des phénomènes d'autant plus intéressants qu'ils s'observent d'une manière générale dans la formation des composés éthérés, formés par une foule d'acides et d'alcools.

4. On peut activer l'éthérification directe par la chaleur, par exemple, en chauffant le mélange d'acide et d'alcool à 100°, dans un vase scellé. Cependant, même à cette température, la réaction est encore fort lente. Avec molécules égales d'acide acétique et d'alcool éthylique, la combinaison n'atteint sa limite qu'au bout de 150 heures. On active davantage la réaction en chauffant les deux corps en vase clos (fig. 25, 26 et 27, p. 66 et 67), à une température de 180° à 200° ; l'éther éthylacétique, dans ces conditions, se forme en quelques heures. Cette formation directe des éthers réussit toutes les fois que l'acide ne s'altère pas à la température de l'expérience.

Si la limite de la réaction est atteinte plus ou moins rapidement, suivant la température, cette limite demeure invariable dans tous les cas, les deux tiers seulement de chacun des réactifs en présence étant changés en éther.

5. Si l'on compare, au point de vue de la rapidité de l'éthérification, des acides analogues entre eux, on observe que cette rapidité diminue à mesure que le poids moléculaire des acides augmente. Par exemple, les acides homologues de l'acide acétique, les acides de formule $C^nH^{2n}O^2$, se combinent à l'alcool avec d'autant plus de lenteur que la valeur de n est plus grande dans leurs formules : l'acide formique, CH^2O^2, se combine plus vite que l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, qui lui-même s'unit à l'alcool plus rapidement que l'acide propionique, $C^3H^6O^2$, lequel se sature plus promptement que l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, etc.

6. La vitesse avec laquelle se forme un même éther dépend encore des proportions relatives des corps réagissants : elle est accélérée par la présence d'un excès d'acide ou d'alcool.

7. Enfin les éthers composés de l'alcool éthylique se forment directement, même lorsque l'acide et l'alcool sont étendus d'eau ; mais, dans ce cas, la proportion éthérifiée diminue en raison de la quantité d'eau mise en expérience. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous parlerons de la décomposition des éthers par l'eau.

8. La combinaison des acides organiques avec l'alcool s'effectue, en général,

avec absorption de chaleur : — 2,0 Calories pour l'éther éthylacétique, — 13,9 Calories pour l'éther éthylformique, etc. La formation des éthers à acides minéraux est, au contraire, productrice de chaleur : + 6,2 Calories pour l'éther éthylazotique, + 21,8 Calories pour l'éther éthylchlorhydrique, etc.

Le rapprochement de ces chiffres suffit à expliquer pourquoi l'éthérification par les acides organiques ne s'accomplit qu'avec une grande lenteur, tandis qu'elle est rapide par les acides minéraux.

9. Malgré les différences si caractérisées que dénote la comparaison des chiffres précédents, si l'on met en présence de l'alcool éthylique un acide organique et un acide minéral simultanément, ce n'est pas l'éther de l'acide minéral qui se produit de préférence, mais, au contraire, l'éther de l'acide organique. Cette anomalie apparente est due à un phénomène thermique consécutif, qui l'emporte de beaucoup sur le phénomène thermique de l'éthérification : l'eau produite par l'éthérification avec l'acide organique, se combine à l'acide minéral pour produire un hydrate, lequel est formé avec un dégagement de chaleur considérable. Avec l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, par exemple, l'ensemble des réactions ainsi effectuées dégage environ 12 Calories de plus que l'éthérification de l'alcool par l'acide chlorhydrique.

De là résulte une méthode d'éthérification de l'alcool par un acide organique, fondée sur l'intervention d'un *acide minéral auxiliaire*. C'est ainsi qu'un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique concentré éthérifie très rapidement l'alcool et donne plus aisément de l'éther acétique que l'action de l'acide acétique pur sur l'alcool; c'est ainsi encore que l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, qui, en raison de son poids moléculaire élevé, n'éthérifie directement l'alcool qu'avec une très grande lenteur, se combine rapidement à lui quand on fait passer dans le mélange du gaz chlorhydrique; etc.

II. — *Action des acides naissants sur l'alcool libre.*

1. Au lieu de recourir aux acides libres, on peut faire intervenir les acides à l'état naissant, c'est-à-dire employer une réaction susceptible par elle-même de produire les acides avec dégagement de chaleur: l'énergie ainsi mise en jeu concourt à la formation des éthers. Citons quelques faits établissant nettement ce principe.

2. L'éther acétique se prépare le plus souvent en distillant l'acétate de soude avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. L'acide sulfurique décompose l'acétate de soude, forme du sulfate de soude et met en liberté l'acide acétique, ce qui entraîne un dégagement de chaleur considérable; ce dernier détermine au même moment l'éthérification de l'alcool par l'acide acétique.

3. Autre exemple. Une méthode générale de formation d'un éther est la réaction d'un chlorure acide sur l'alcool ; le chlorure silicique produit ainsi l'éther silicique ; le chlorure de bore, l'éther borique ; le chlorure acétique, l'éther acétique ; etc. :

$$\underset{\text{Chlorure acétique}}{C^2H^3O\text{-}Cl} + \underset{\text{Alcool}}{C^2H^5\text{-}OH} = \underset{\text{Éther acétique}}{C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{HCl}.$$

Ce fait est expliqué, comme le précédent, par la thermochimie. Le chlorure acétique, pris pour exemple, est formé par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique

avec absorption de chaleur, — 5,5 Calories ; il dégage donc + 5,5 Calories en reproduisant ses générateurs, lors de sa réaction sur l'alcool. Comme, d'autre part, la formation de l'éther acétique absorbe — 2,0 Calories, la différence + 3,5 Calories représente le dégagement de chaleur complémentaire qui détermine la réaction. En outre, la combinaison de l'acide chlorhydrique et de l'eau produits accroît encore le développement de chaleur.

III. — *Action entre les acides et l'alcool naissants.*

1. On peut aussi faire réagir les deux corps, acide et alcool, l'un sur l'autre à l'état naissant, ce qui constitue un procédé applicable à une multitude de réactions fort diverses et, en général, à la combinaison de deux principes organiques quelconques.

2. C'est ainsi qu'en faisant réagir l'alcoolate de soude sur le chlorure acétique, une réaction des plus énergiques se manifeste à l'instant ; on obtient de l'éther acétique et du chlorure de sodium, l'énergie due à la formation de ce dernier sel concourant à la production de l'éther :

$$C^2H^3O\text{-}Cl + C^2H^5\text{-}ONa = C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + NaCl.$$

3. C'est ainsi encore qu'on obtient les éthers composés en chauffant un sel de l'éther sulfurique acide de l'alcool avec un sel de l'acide dont on veut former l'éther ; avec l'éthylsulfate de potassium et le benzoate de potassium, par exemple, on obtient l'éther benzoïque et le sulfate neutre de potassium :

$$C^2H^5\text{-}SO^4\text{-}K + C^7H^5O^2\text{-}K = C^2H^5\text{-}C^7H^5O^2 + SO^4{=}K^2.$$

La chaleur considérable dégagée par la formation du sulfate neutre de potasse concourt à la formation de l'éther benzoïque par l'alcool et l'acide benzoïque engendrés simultanément.

Tels sont les principes des méthodes usitées pour former les éthers composés. Examinons maintenant les principaux modes de décomposition de ces éthers.

§ 3. — Décomposition des éthers composés par l'eau et les alc..lis.

D'une manière générale, les éthers en se décomposant fixent les éléments de l'eau et donnent naissance à deux groupes caractéristiques : l'un constitue l'alcool, ou les produits de sa transformation ; l'autre constitue l'acide, ou les produits de sa métamorphose.

Nous examinerons d'abord les réactions dans lesquelles l'alcool et l'acide sont régénérés en nature.

I. — *Action de l'eau sur les éthers composés.*

1. La réaction de l'eau est la plus simple de toutes. Elle a été surtout étudiée par M. Berthelot (1853). L'eau en effet décompose les éthers, en reproduisant l'acide et l'alcool. Soit l'éther éthylacétique :

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + H^2O = C^2H^5\text{-}OH + C^2H^3O^2\text{-}H.$$

Pour effectuer cette réaction, il suffit de faire agir sur l'éther l'eau prise en masse suffisante.

2. Tantôt la décomposition de l'éther s'opère à froid et rapidement, comme lorsqu'il s'agit de l'éther éthylborique et de l'éther éthylsilicique ; tantôt elle ne peut s'effectuer rapidement que dans des conditions favorables de température.

Ainsi l'éther éthyloxalique, chauffé à l'ébullition avec l'eau, reproduit au bout de peu de temps l'acide oxalique et l'alcool éthylique. C'est à la même réaction, mais effectuée lentement à froid, qu'est due l'apparition de cristaux d'acide oxalique dans les échantillons d'éther éthyloxalique restés humides.

3. Avec l'éther éthylacétique et les éthers analogues, l'action de l'eau est encore plus lente ; elle ne s'exerce à l'ébullition que d'une façon à peine appréciable, mais elle devient très rapide vers 200° à 250°, dans des tubes scellés. Cependant, même à froid, elle se produit à la longue dans tous les cas.

Ainsi, quand un éther renferme une trace d'eau, cette eau finit par le décomposer, soit lentement à froid, soit rapidement à 200° : les poids d'alcool et d'acide régénérés correspondent à peu près au poids de l'eau, lorsque celle-ci représente seulement quelques millièmes du poids de l'éther.

4. Cette réaction de l'eau sur les éthers est contraire à celle des acides sur l'alcool : nous avons vu que les acides agissent directement sur l'alcool pour former un éther, avec production d'eau ; ici, au contraire, l'eau agit sur les éthers pour les décomposer en acide et alcool. Il y a là une contradiction apparente ; elle s'explique parce que les deux actions inverses résultent d'une différence dans les proportions. Dans tous les cas, l'alcool et l'acide organique se combinent, quelles que soient leurs proportions relatives et celles de l'eau mise en présence. Seulement, plus il y a d'eau, moins il se forme d'éther neutre ; en présence d'une grande quantité d'eau, il ne se forme que des traces d'éther. Réciproquement un éther neutre, mis en présence de l'eau, donne toujours naissance à de l'acide et de l'alcool. Mais la décomposition est toujours partielle, si l'alcool et l'acide demeurent en présence ; elle est d'autant plus grande que la masse de l'eau est plus considérable.

5. Il résulte de ces faits que la réaction de l'alcool sur un acide libre est limitée, parce qu'elle donne lieu à la formation de l'eau. On a vu plus haut que la limite est presque indépendante de la température et de la nature spéciale de l'acide; la rapidité de la réaction est, au contraire, variable.

6. Si l'on accroît la proportion de l'acide ou celle de l'alcool, on diminue l'influence de l'eau et l'on augmente la quantité d'éther formée. Au contraire, la présence d'un excès d'éther ou d'eau tend à diminuer la quantité d'acide éthérifiée.

Il y a là toute une statique des réactions éthérées, fort curieuse au point de vue de l'étude des affinités, et fort importante au point de vue des changements lents qui s'effectuent dans les liqueurs vineuses et analogues.

II. — *Action des alcalis hydratés sur les éthers composés.*

1. Les hydrates alcalins, substitués à l'eau, attaquent les éthers d'une manière analogue, mais plus complète et plus rapide, parce que l'acide se trouve saturé à mesure et changé en sel. L'action inverse cesse alors d'être possible. L'action directe, c'est-à-dire la décomposition de l'éther, est d'ailleurs activée en raison de la chaleur dégagée par l'union de l'acide et de la base. Ainsi l'éther éthylacétique et la potasse fournissent de l'alcool éthylique et de l'acétate de potassium :

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + KOH = C^2H^5\text{-}OH + C^2H^3O^2\text{-}K.$$

La réaction n'est cependant pas immédiate ; il est nécessaire de faire bouillir pendant quelques heures l'éther acétique avec l'eau et la potasse pour régénérer la totalité de l'alcool.

Avec l'éther éthyloxalique le résultat est bien plus rapide : la potasse concentrée, mise en contact avec cet éther, s'échauffe aussitôt ; l'alcool distille, et il se forme des cristaux d'oxalate de potassium.

2. La réaction des alcalis ne s'opère nettement que sur les éthers dérivés des oxacides. Avec l'éther chlorhydrique ou les corps analogues, et par exception avec l'éther nitrique, la réaction est extrêmement lente ; en outre, elle se complique par la production de l'éther ordinaire et de divers autres corps.

3. La décomposition des éthers composés par les alcalis hydratés a été rapprochée dès l'origine, et avec raison, de la production des savons par l'action des alcalis sur les corps gras ; ces derniers ont été reconnus depuis comme étant des éthers de la glycérine. Les analogies observées ont fait donner à cette décomposition, ainsi d'ailleurs qu'à l'action semblable de l'eau pure sur les éthers, le nom de *saponification des éthers*.

III. — *Action des alcalis anhydres sur les éthers composés.*

Si l'on fait agir sur un éther composé, non plus un hydrate alcalin, mais un alcali anhydre, tel que la chaux ou la baryte, il semble, *a priori*, que l'on devrait obtenir de l'éther ordinaire ou oxyde d'éthyle, $(C^2H^5)^2=O$, tandis que l'acide serait régénéré sous la forme de sel. En réalité, on obtient à la fois un sel e un alcoolate alcalin (M. Berthelot) :

$$2\,C^2H^5\text{–}C^2H^3O^2 + 2\,BaO = (C^2H^3O^2)^2=Ba + (C^2H^5\text{–}O)^2=Ba.$$

Cette réaction est beaucoup plus difficile à réaliser que celle des alcalis hydratés. Elle s'effectue seulement en faisant agir l'alcali sur l'éther composé, dans des tubes scellés, vers 200°.

IV. — *Action oxydante des alcalis sur les éthers composés.*

Les réactions qui viennent d'être exposées, soit avec les alcalis anhydres, soit avec les hydrates alcalins, exigent pour se produire que l'on ne dépasse pas une température de 200 à 250°. Au-delà de ce terme, les hydrates alcalins déterminent une réaction toute différente : l'alcool s'oxyde, conformément à ce qui a été dit de l'action des alcalis hydratés sur l'alcool (p. 248), et l'acide est régénéré. L'éther éthylbenzoïque fournit ainsi du benzoate et de l'acétate de potassium, avec de l'hydrogène :

$$C^2H^5\text{–}C^7H^5O^2 + 2\,KOH = C^7H^5O^2\text{–}K + C^2H^3O^2\text{–}K + 4\,H.$$

§ 4. — Action de l'ammoniaque sur les éthers composés.

1. Ce qui précède s'applique à l'action des alcalis proprement dits, mais sans comprendre l'ammoniaque, celle-ci exerçant des actions toutes spéciales. Le rôle particulier de l'ammoniaque résulte de l'absence de l'oxygène parmi ses composants : les éléments de l'eau font dès lors défaut pour une réaction semblable à celle des oxybases sur les éthers. Deux cas principaux se présentent ici, selon que l'on opère sur un éther formé par un acide minéral et énergique, ou sur un éther formé par un acide organique.

2. Formation des alcalis. — Mettons en présence de l'ammoniaque un éther éthylique dérivé d'un acide énergique, comme l'éther chlorhydrique, l'éther iodhydrique ou l'éther nitrique. Il n'y a pas d'abord d'action apparente. Mais, si on prolonge le contact ou si l'on chauffe, la réaction se produit peu à peu et une matière cristallisée apparaît; celle-ci résulte de l'union intégrale de l'ammoniaque avec l'éther à hydracide, par exemple (W. Hofmann) :

$$C^2H^5\text{-}I + AzH^3 = C^2H^5\text{-}AzH^2\text{=}HI.$$

Le corps obtenu n'est plus un éther ; c'est l'iodhydrate d'une base particulière, l'éthylamine, C^2H^7Az ou $C^2H^5\text{-}AzH^2$. Il a été parlé plus haut (p. 250) de cette base, comme résultant, en même temps qu'une molécule d'eau, de la combinaison de l'alcool avec l'ammoniaque à molécules égales.

La réaction est semblable avec l'éther éthylnitrique (Juncadella) :

$$C^2H^5\text{-}AzO^3 + AzH^3 = C^2H^5\text{-}AzH^2\text{=}AzO^3H.$$

Elle est semblable encore avec l'éther-acide qui résulte de l'union de l'alcool et de l'acide sulfurique (M. Berthelot) :

$$C^2H^5\text{-}SO^4H + AzH^3 = C^2H^5\text{-}AzH^2\text{=}SO^4H^2.$$

3. Formation des amides. — L'ammoniaque, en agissant sur l'éther d'un acide organique, donne naissance à l'alcool et à un nouveau composé, lequel résulte de l'union des éléments de l'acide avec ceux de l'ammoniaque. Ce corps n'est pas un sel ammoniacal ni un sel d'alcali organique, car il ne manifeste immédiatement ni les réactions de l'acide, ni celles de la base; il diffère en outre du sel ammoniacal, qui contient les éléments de l'eau en plus : c'est un *amide*. Avec l'éther acétique, on obtient ainsi l'*acétamide* (Dumas, Malaguti et Le Blanc) :

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + AzH^3 = C^2H^5\text{-}OH + C^2H^3O\text{-}AzH^2 \text{ (Acétamide).}$$

On verra plus loin que l'acétamide se produit quand on enlève à l'acétate d'ammoniaque les éléments d'une molécule d'eau :

$$C^2H^3O^2\text{-}AzH^4 - H^2O = C^2H^3O\text{-}AzH^2.$$

Cette seconde génération de l'acétamide est, en principe, identique à la première, les éléments de l'éther éthylacétique contenant, par rapport aux éléments réunis de l'acide acétique et de l'alcool, les éléments de l'eau en moins.

4. La réaction de l'ammoniaque sur les éthers est lente en général ; cependant l'éther éthyloxalique la manifeste immédiatement. Si l'on dissout cet éther oxalique dans l'alcool et qu'on ajoute de l'ammoniaque, la liqueur se trouble aussitôt et il se forme un précipité abondant d'*oxamide* (Bauhof).

§ 5. — Action des acides sur les éthers composés.

1. Examinons maintenant l'action des acides en général sur les éthers composés de l'alcool éthylique.

Les acides minéraux concentrés tendent à enlever l'alcool à l'acide combiné dans l'éther, et une partie dudit acide se trouve bientôt rendue libre. Ainsi l'éther éthylacétique et l'acide sulfurique concentré, par leur décomposition réciproque, fournissent de l'acide éthylsulfurique et de l'acide acétique. Mais la décomposition n'est pas complète : en général, il y a partage de l'alcool entre les deux acides

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + SO^4H^2 = C^2H^5\text{-}SO^4H + C^2H^3O^2\text{-}H.$$

De même, à 100°, l'acide chlorhydrique en excès et l'éther éthylacétique donnent de l'éther éthylchlorhydrique et de l'acide acétique :

$$C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + HCl = C^2H^5\text{-}Cl + C^2H^3O^2\text{-}H.$$

En présence d'un excès d'alcool, l'acide organique demeure éthérifié.

2. Le partage de l'alcool entre les deux acides est plus net, s'il s'agit d'un acide organique. Par exemple, en chauffant l'acide benzoïque et l'éther acétique, ou l'éther benzoïque avec l'acide acétique, il y a, dans les deux cas, partage de l'alcool entre les deux acides et formation simultanée de deux éthers et de deux acides.

3. Ces réactions et ces partages ont lieu également avec les acides étendus ; mais la proportion totale de l'alcool éthérifié dépend de la masse de l'eau mise en présence, précisément comme dans le cas d'un acide unique.

§ 6. — Action des corps simples sur les éthers composés.

1. Hydrogène. — La seule réaction exercée par l'hydrogène sur les éthers, en général, est celle qui résulte de l'hydrogène naissant, engendré par l'acide iodhydrique. A 280°, cet agent décompose les éthers en donnant naissance à deux carbures saturés, correspondant l'un à l'acide, l'autre à l'alcool générateur. Autrement dit, les choses se passent conformément aux règles ordinaires de l'hydrogénation par l'acide iodhydrique (M. Berthelot).

Avec les éthers à acides minéraux on n'obtient évidemment qu'un seul carbure.

2. Oxygène. — L'oxygène libre ou naissant agit sur les éthers éthyliques comme il agirait, dans des conditions semblables, sur l'alcool qui forme ces éthers ; avec cette différence, toutefois, que l'élément acide peut aussi s'oxyder pour son propre compte. On obtient donc en même temps les produits d'oxydation de l'acide et de l'alcool éthylique.

On détermine d'ailleurs l'oxydation par les mêmes agents que ceux que nous avons employés pour l'alcool (acide chromique, acide nitrique, permanganate de potasse, bioxyde de manganèse et acide sulfurique, chlore humide, hydrates alcalins, etc.).

3. Chlore. — Le chlore donne naissance à des phénomènes de substitution. On peut les ranger sous deux catégories, selon qu'il s'agit des éthers à oxacides ou des éthers à hydracides.

1° Avec l'alcool éthylique, les éthers des hydracides sont, nous l'avons vu déjà (p. 105), identiques aux dérivés monosubstitués du carbure saturé correspondant, à l'éthane monochloré par exemple. Les produits de l'action du chlore sur l'éthane monochloré ont donc été étudiés à propos de l'éthane (p. 105).

Dans le cas du chlore agissant sur les éthers bromhydrique ou iodhydrique, le brome ou l'iode sont déplacés ; il se forme de l'éther éthylchlorhydrique sur lequel l'action indiquée plus haut se reproduit.

2° L'action du chlore sur les éthers à oxacides est analogue en principe : le chlore se substitue progressivement à l'hydrogène, soit dans le groupement de l'acide, soit dans celui de l'alcool, les composés de substitution ainsi formés restant analogues aux éthers dont ils dérivent, mais donnant lieu à des isomères distincts.

Cette théorie est pareille à celle que nous avons développée pour la substitution dans les carbures méthylbenzéniques (p. 157).

4. Métaux. — Certains métaux attaquent les éthers d'hydracides. Il se produit ainsi trois réactions distinctes (M. Frankland) :

1° Une élimination de l'élément halogène, avec formation de deux carbures de saturations différentes, correspondant tous deux à l'éther, l'éthylène et l'éthane :

$$2\,C^2H^5\text{-}I + Zn = C^2H^4 + C^2H^6 + ZnI^2;$$

2° Une formation d'un carbure unique, le butane, par doublement de la molécule hydrocarbonée :

$$2\,CH^3\text{-}CH^2\text{-}I + Zn = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 + ZnI^2;$$

3° Une substitution de l'élément métallique à l'iode, avec production d'un radical organométallique, le zinc-éthyle :

$$2\,C^2H^5\text{-}I + 2\,Zn = (C^2H^5)^2\text{=}Zn + ZnI^2.$$

5. Quant aux éthers à oxacides, ils sont attaqués par les métaux alcalins, en donnant lieu à des réactions assez variées et dépendantes de la nature de l'acide. Avec l'éther éthylacétique, par exemple, le sodium donne de l'éther éthylacétacétique sodé, de l'alcool sodé et de l'hydrogène (M. Geuther), par une réaction que l'on utilise pour la production de l'éther acétacétique :

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{2\,CH^3\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5} + 2\,Na = \underset{\text{Éther acétacétique sodé.}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5} + \underset{\text{Alcool sodé.}}{C^2H^5\text{-}ONa} + H^2.$$

§ 7. — Propriétés physiques des éthers composés.

1. Les propriétés physiques des éthers, de même que leurs réactions chimiques, peuvent être prévues, dans une certaine mesure, par la connaissance des propriétés de l'alcool et de l'acide. En effet, les affinités des deux composants étant faibles et les dégagements de chaleur produits au moment de la combinaison peu considérables, il en résulte que les propriétés des deux composants subsistent à peine modifiées dans le composé (M. Berthelot).

2. Densité. — Soit la densité. D'après l'observation, le volume V de l'acide s'ajoute à celui v de l'alcool, et leur somme est, à peu de chose près, égale aux volumes réunis, V′ et v', de l'éther et de l'eau qui résultent de leur réaction : $V + v = V' + v'$.

Prenons en effet l'éther éthylacétique ; son équation génératrice,

$$C^2H^5\text{-}OH + C^2H^3O^2\text{-}H = C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + H^2O,$$

montre que 46 grammes d'alcool et 60 grammes d'acide acétique produisent 88 grammes d'éther acétique et 18 grammes d'eau.

Les 46 grammes d'alcool occupent un volume exprimé par 46 divisé par la densité ; déterminons cette dernière à la température d'ébullition, pour avoir des données physiques comparables, et nous trouverons 62,2 pour le quotient en question, soit $v = 62{,}2$. De même 60 grammes d'acide acétique occupent, à la température d'ébullition, un volume V égal à $63^{cc},3$; la somme $V + v$ est donc $62{,}2 + 63{,}3 = 125^{cc},5$. Retranchons $18^{cc},8 = v'$, volume de l'eau à 100°, et nous aurons $V' = 106^{cc},7$, pour le volume théorique de l'éther acétique à son point d'ébullition. Or l'expérience donne précisément $106^{cc},7$. Le poids moléculaire 88 divisé par ce volume théorique fournit la densité.

Un calcul semblable, appliqué aux éthers, donne, en général, des résultats assez approximatifs.

On peut calculer de même toutes les propriétés qui dépendent des masses relatives des corps réagissants.

3. Chaleur de combustion. — La chaleur de combustion d'un éther est voisine

de la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide; l'eau, formée en même temps que l'éther par l'acide et l'alcool, ne peut, en effet, intervenir dans la production de la chaleur de combustion, car elle constitue un corps entièrement brûlé.

4. Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique se calcule de même approximativement. En effet, la chaleur spécifique de l'alcool étant 0,617 à la température ordinaire, il faudra $0{,}617 \times 46 = 28{,}3$ Calories, pour élever de 1 degré 1 molécule d'alcool; il faudra $0{,}509 \times 60 = 30{,}5$ Calories, pour élever de 1 degré 1 molécule d'acide acétique; en tout 58,8 Calories. Retranchons 18 Calories pour l'eau éliminée, il reste 40,8 Calories pour 1 molécule d'éther acétique. Or l'expérience donne $0{,}474 \times 88 = 41{,}7$.

Observons que ces relations ne peuvent être qu'approchées, les chaleurs spécifiques variant avec la température.

5. Indice de réfraction. — L'indice de réfraction se calcule par des notions analogues, en admettant que le *pouvoir réfringent moléculaire* (p. 38) d'un éther est égal à la somme de ceux de l'alcool et de l'acide, diminuée de celui de l'eau éliminée.

6. Point d'ébullition. — Enfin H. Kopp a remarqué que le point d'ébullition d'un éther éthylique (fig. 52) est situé 40° à 45° plus bas que celui de l'acide organique dont il dérive. Par exemple, entre le point d'ébullition de l'acide acétique, 119°, et celui de l'éther éthylacétique, 74°, la différence est 45°.

Les points d'ébullition des acides organiques homologues s'élevant régulièrement avec la valeur de n dans leur formule générale, il résulte de ce qui précède que les points d'ébullition des éthers éthyliques, engendrés par une série d'acides homologues, s'élèvent suivant la même loi que ceux des acides eux-mêmes.

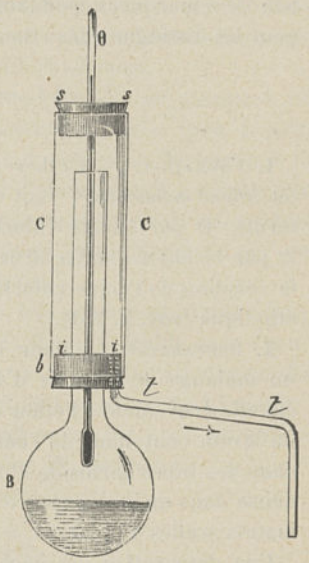


Fig. 52. — Appareil pour la détermination des points d'ébullition.

Ces relations permettent de calculer le point d'ébullition d'un éther éthylique à acide volatil lorsqu'on connaît le point d'ébullition de cet acide, ou même celui de quelques autres acides homologues.

CHAPITRE IV

ÉTHERS COMPOSÉS DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

A. — Éthers des acides minéraux.

Nous allons maintenant retracer l'histoire des principaux éthers composés ou éthers-sels de l'alcool éthylique. Nous nous occuperons d'abord des éthers formés par les acides minéraux, et en premier lieu des éthers à hydracides. Il est bon de remarquer cependant que ces derniers sont parfois appelés *éthers simples*, pour les distinguer des éthers à oxacides.

§ 1. — Éther éthylchlorhydrique.

C^2H^5-Cl.

1. Formation. — L'éther éthylchlorhydrique, appelé aussi *chlorure d'éthyle* ou *éthane monochloré*, était connu des alchimistes du XVI^e^ siècle. Il peut être formé : 1° par l'acide chlorhydrique et l'éthylène (M. Berthelot) (voy. p. 82); 2° par le chlore et l'hydrure d'éthylène (Schorlemmer) (voy. p. 105); 3° par la réaction de l'acide chlorhydrique, libre (Basse, 1801) ou naissant, sur l'alcool éthylique (voy. p. 251).

2. Préparation. — Pour le préparer on traite 2 parties de sel marin par un mélange de 1 partie d'alcool avec 1 partie d'acide sulfurique (Gehlen). On chauffe doucement : l'éther chlorhydrique se dégage gazeux ; on le dirige dans un laveur contenant de l'eau tiède qui arrête le gaz chlorhydrique libre, puis dans des tubes garnis de chlorure de calcium où il se dessèche ; enfin on le condense dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant. On le conserve dans des matras scellés à la lampe, à cause de sa grande volatilité.

Une préparation avantageuse consiste à diriger un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool tenant en dissolution la moitié de son poids de chlorure de zinc sec, et refroidi par de la glace. Lorsque le gaz cesse d'être absorbé, sans interrompre son arrivée, on chauffe le liquide au bain-marie, et l'éther gazeux se dégage. On le fait passer à travers un réfrigérant disposé à reflux pour condenser l'alcool entraîné, on le lave à l'eau, puis on le dessèche, et enfin on le condense par réfrigération (M. Groves).

3. Propriétés. — Il constitue un liquide neutre, très mobile, doué d'une odeur agréable et pénétrante. Sa densité à 0° est 0,9176. Il bout à 12°,5. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Sa formation au moyen de l'éthylène et du gaz chlorhydrique dégage + 38,4 Calories; au moyen de l'alcool et du gaz chlorhydrique, + 21,4 Calories.

Il ne précipite pas les sels d'argent, même en solution alcoolique. Sa vapeur enflammée brûle avec une flamme verte et production d'acide chlorhydrique.

4. Vers 400°, il se décompose en acide chlorhydrique et éthylène (Thénard).

Au rouge il fournit les mêmes produits, et consécutivement l'acétylène et ses dérivés.

La potasse dissoute dans l'eau n'attaque guère l'éther chlorhydrique; dissoute dans l'alcool, elle le décompose rapidement, mais avec formation d'oxyde d'éthyle par intervention des éléments de l'alcool pris comme dissolvant :

$$C^2H^5\text{-}Cl + C^2H^5\text{-}OH + KOH = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + KCl + H^2O.$$

Chauffé avec les sels métalliques, il donne un chlorure métallique et un éther formé par l'acide du sel ; il produit l'éther éthylbenzoïque, par exemple, avec un benzoate (Wurtz):

$$C^2H^5\text{-}Cl + C^7H^5O^2\text{-}K = KCl + C^2H^5\text{-}C^7H^5O^2.$$

§ 2. — Éther éthylbromhydrique.

C^2H^5-Br.

1. L'éther éthylbromhydrique ou *bromure d'éthyle* a été découvert par Sérullas en 1827. Il est identique avec l'*éthane monobromé*. Les conditions de sa formation sont les mêmes que celles de l'éther éthylchlorhydrique.

2. Préparation. — On introduit dans une cornue refroidie 20 grammes de phosphore rouge, 200 grammes d'alcool très concentré, puis, peu à peu, 200 grammes de brome; l'acide bromhydrique, qui tend à se former par la décomposition du bromure de phosphore engendré d'abord, réagit à mesure sur l'alcool. On laisse en contact, puis on distille. En ajoutant de l'eau au produit distillé, l'éther bromhydrique se sépare. On le décante, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie (Sérullas, Personne).

3. Propriétés. — C'est un liquide neutre, incolore, très réfringent, d'une odeur alliacée. Sa densité est 1,468 à 13°,5. Il bout à 38°,5. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Sa formation au moyen de l'éthylène et du gaz bromhydrique dégage + 39 Calories ; au moyen de l'alcool, + 22,3 Calories.

La potasse aqueuse le décompose très lentement vers 120° avec formation d'oxyde d'éthyle, $C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5$, et d'un peu d'éthylène (M. Berthelot).

Ses réactions sont semblables à celles de l'éther chlorhydrique.

§ 3. — Éther éthyliodhydrique.

C^2H^5-I.

1. L'éther éthyliodhydrique (Gay-Lussac, 1815) est appelé aussi *iodure d'éthyle* ou *éthane monoiodé*. Il se forme dans les mêmes circonstances que l'éther chlorhydrique.

2. Préparation.— Dans un mélange de 5 parties d'alcool à 95 centièmes avec 1 partie de phosphore rouge, placé dans un ballon entouré d'eau froide, on projette, par petites portions et de temps en temps, 10 parties d'iode. Après vingt-quatre heures de contact, on distille (Sérullas, Personne). On précipite par l'eau le produit distillé ; l'éther, très dense, se sépare ; on le lave avec de l'eau chargée d'acide sulfureux pour le décolorer, puis à l'eau alcaline ; on le sèche au chlorure de calcium et on le rectifie.

3. Propriétés physiques. — L'éther éthyliodhydrique est un liquide incolore lorsqu'il est récemment préparé ; la lumière diffuse le décomposant rapidement, il se colore bientôt en rose par l'iode rendu libre. Exposé à l'action de la

lumière solaire directe, il rougit en quelques minutes. Cette instabilité est commune à beaucoup de composés organiques iodés. On le conserve donc à l'obscurité. Il est doué d'une odeur éthérée et alliacée, insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool absolu et l'éther. Sa densité à 0° est 1,975. Il bout à 72°.

4. Réactions. — L'action des corps simples sur cet éther a été indiquée antérieurement (p. 259).

Le brome et l'acide nitrique fumant précipitent instantanément l'iode de l'éther iodhydrique.

L'oxyde d'argent ou la potasse alcoolique le décomposent en donnant naissance à de l'éther ordinaire ou oxyde d'éthyle :

$$2\,C^2H^5\text{-}I + Ag^2O = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + 2\,AgI.$$

Les sels d'argent sont attaqués à froid par l'éther iodhydrique ; il y a production d'iodure d'argent et d'un éther correspondant à l'acide du sel d'argent :

$$C^2H^5I + C^2H^3O^2\text{-}Ag = AgI + C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 ;$$

la facilité avec laquelle s'opère cette réaction fait de l'éther éthyliodhydrique un réactif fort usité.

§ 4. — Éthers éthylsulfhydriques.

1. L'acide sulfhydrique, représenté par 2 volumes, répond à la formule H^2S. Il fournit deux ordres de sels : 1° des sels neutres ou sulfures proprement dits, K^2S, Na^2S, etc. ; 2° des sels acides ou sulfhydrates de sulfures, KHS, NaHS, etc. En outre, on peut combiner les sulfures neutres avec un excès de soufre, de façon à obtenir des polysulfures tels que K^2S^2, K^2S^3, K^2S^5, etc. A ces divers composés répondent les éthers éthyliques suivants :

Éther éthylsulfhydrique neutre.....	$(C^2H^5)^2=S$;
Acide éthylsulfhydrique.....	$C^2H^5\text{-}SH$,
et ses sels.....	$C^2H^5\text{-}SM$;
Éther éthylsulfhydrique sulfuré.....	$(C^2H^5)^2S^2$;
— disulfuré.....	$(C^2H^5)^2S^3$;
— tétrasulfuré.....	$(C^2H^5)^2S^5$; etc.

2. L'éther éthylsulfhydrique acide est le prototype des éthers sulfhydriques acides des divers alcools monoatomiques, c'est-à-dire le type des *mercaptans* ou *thioalcools*, composés remarquables par les nombreuses réactions qu'ils peuvent fournir, non moins que par la relation de composition que chacun d'eux présente avec l'alcool générateur ; ils dérivent de ce dernier, le soufre y remplaçant l'oxygène. La nomenclature de Genève désigne ces composés par le nom du carbure générateur, suivi de la désinence *thiol*.

Les plus importants parmi ces dérivés sulfurés sont les éthers sulfhydriques proprement dits, l'acide et le neutre.

I. — *Acide éthylsulfhydrique.*

C^2H^6S. $C^2H^5\text{-}S\text{-}H$.

1. Ce composé a été appelé aussi *alcool sulfuré*, à cause de sa relation de composition avec l'alcool, [*éthanethiol*], et enfin *mercaptan*, d'après la propriété qu'il possède de s'unir au mercure (*mercurium captans*). On le distingue par le nom de *mercaptan éthylique* des éthers sulfhydriques acides analogues, engendrés par les autres alcools. Il a été découvert par Zeise.

2. Formations. — Il prend naissance : 1° dans l'action d'un éther éthylique à hydracide sur un sulfure acide ou sulfhydrate de sulfure (V. Regnault) :

$$C^2H^5\text{-}Cl + KSH = KCl + C^2H^5\text{-}SH ;$$

2° Dans l'action sur un sulfhydrate de sulfure, soit d'un sel de l'éther éthylsulfurique acide, soit de l'éther éthylsulfurique neutre (Zeise) :

$$C^2H^5\text{-}SO^4\text{-}K + KSH = SO^4{=}K^2 + C^2H^5\text{-}SH ;$$

$$C^2H^5\text{-}SO^4\text{-}C^2H^5 + 2\,KSH = SO^4{=}K^2 + 2\,C^2H^5\text{-}SH.$$

3° En remplaçant l'oxygène de l'alcool par le soufre au moyen du sulfure de phosphore :

$$5\,C^2H^5\text{-}OH + P^2S^5 = 5\,C^2H^5\text{-}SH + P^2O^5.$$

4° En réduisant par l'hydrogène le chlorure acide dérivé de l'éther éthylsulfureux acide, $C^2H^5\text{-}SO^2\text{-}Cl$ (Kolbe) :

$$C^2H^5\text{-}SO^2\text{-}Cl + 6\,H = HCl + 2\,H^2O + C^2H^5\text{-}SH.$$

3. Préparation. — On l'obtient par la méthode de Regnault, ou mieux encore en ajoutant peu à peu à une solution très concentrée d'éthylsulfate de soude une quantité correspondante de sulfhydrate de sulfure de sodium et chauffant le mélange au bain-marie ; on condense soigneusement l'huile qui distille ; on la dissout avec précaution dans une dissolution de potasse, qui laisse insoluble l'éther sulfhydrique neutre ; enfin on acidule la liqueur claire et on recueille l'éther sulfhydrique acide qui se sépare (M. Klason).

4. Propriétés. — Il constitue un liquide incolore, mobile, à odeur fétide très intense, de densité 0,839 à 20°,4, bouillant à 36°,2. Il est fort peu soluble dans l'eau. A la façon d'un acide, il se dissout dans les alcalis.

5. Mercaptides. — Il se combine avec la plupart des sulfures en donnant les *éthylmercaptides*, composés de la forme $C^2H^5\text{-}SM$. Le composé mercuriel, notamment, se forme immédiatement, avec une vive effervescence, lorsqu'on verse l'acide éthylsulfhydrique sur l'oxyde de mercure :

$$2\,C^2H^5\text{-}S\text{-}H + HgO = (C^2H^5\text{-}S)^2{=}Hg + H^2O.$$

6. Oxydé par l'acide nitrique, l'éthylmercaptan fournit successivement les dérivés suivants :

$$C^2H^5\text{-}SH + 3\,O = C^2H^5\text{-}SO^3H \text{ (Acide éthylsulfonique) ;}$$

$$C^2H^5\text{-}SH + 4\,O = C^2H^5\text{-}SO^4H \text{ (Acide éthylsulfurique).}$$

L'acide éthylsulfonique, appelé aussi *acide hydréthylsulfurique*, est un isomère de l'éther sulfureux acide (voy. ce mot). L'acide éthylsulfurique sera décrit plus loin (p. 270).

7. Mercaptals et mercaptols. — L'éthylmercaptan se combine aux aldéhydes ou aux acétones, c'est-à-dire aux aldéhydes primaires ou secondaires, pour former des composés, les *thioacétals*, que l'on a comparés aux acétals produits par l'alcool et les aldéhydes dans les mêmes conditions (voy. p. 250). Les combinaisons aldéhydiques, formées par les divers mercaptans, sont dites *mercaptals*, les combinaisons acétoniques étant appelées *mercaptols ;* dans le cas spécial considéré ici, elles sont des *éthylmercaptals* ou des *éthylmercaptols ;* toutes sont formées avec élimination de 1 molécule d'eau (M. Baumann) :

$$\underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} + 2\,\underset{\text{Éthylmercaptan}}{C^2H^5\text{-}SH} = \underset{\text{Éthylidènediéthylmercaptal}}{CH^3\text{-}CH{=}(S\text{-}C^2H^5)^2} + H^2O ;$$

$$\underset{\text{Acétone ord.}}{(CH^3)^2{=}CO} + 2\,\underset{\text{Éthylmercaptan}}{C^2H^5\text{-}SH} = \underset{\text{Acétonediéthylmercaptol}}{(CH^3)^2{=}C{=}(S\text{-}C^2H^5)^2} + H^2O.$$

Il sera parlé de ces composés à propos des aldéhydes. Nous dirons seulement

ici que les mercaptals et les mercaptols oxydés donnent des *disulfones* (voy. plus bas): par exemple, l'acétonediéthylmercaptol ou dithioéthyldiméthylméthane oxydé donne le *diéthylsulfonediméthylméthane* ou *sulfonal*, $(CH^3)^2{=}C{=}(SO^2{-}C^2H^5)^2$.

Il faut remarquer d'ailleurs que les aldéhydes secondaires, qui donnent les mercaptols, ne forment pas avec l'alcool de composés oxygénés correspondant aux acétals dérivés des aldéhydes primaires.

II. — *Éther éthylsulfhydrique neutre.*

$(C^2H^5)^2{=}S$. $C^2H^5{-}S{-}C^2H^5$.

1. L'éther sulfhydrique neutre, nommé aussi *éther sulfuré*, *sulfure d'éthyle*, [*éthane-thio-éthane*], a été découvert par Dœbereiner et étudié par Regnault. Il est le type des éthers sulfhydriques neutres ou *thio-éthers*.

2. Formations. — Il se produit : 1° dans des réactions correspondant à celles citées pour l'éther sulfhydrique acide, mais en remplaçant le sulfure acide par un sulfure neutre. Par exemple, dans l'action du sulfure de sodium sur le chlorure d'éthyle ou dans celle du même sulfure sur un méthylsulfate :

$$Na^2S + 2\,C^2H^5{-}Cl = 2\,NaCl + (C^2H^5)^2{=}S\,;$$
$$Na^2S + 2\,C^2H^5{-}SO^4{-}Na = 2\,SO^4Na^2 + (C^2H^5)^2{=}S.$$

2° Dans l'action du sulfure de phosphore sur l'éther ordinaire ou *oxyde d'éthyle*, action à rapprocher de celle qui produit l'éther éthylsulfhydrique acide avec l'alcool et le même sulfure de phosphore :

$$5\,(C^2H^5)^2{=}O + P^2S^5 = P^2O^5 + 5\,(C^2H^5)^2{=}S.$$

3° Dans l'action des éthers à hydracides halogénés sur les éthylmercaptides alcalins :

$$C^2H^5{-}S{-}Na + C^2H^5I = NaI + C^2H^5{-}S{-}C^2H^5.$$

4° Dans la décomposition par la chaleur des mercaptides de mercure ou de plomb:

$$(C^2H^5{-}S)^2{=}Pb = Pb{=}S + (C^2H^5)^2{=}S.$$

Les trois premières réactions sont semblables à celles qui produisent l'oxyde d'éthyle avec les composés oxygénés correspondants (voy. p. 281).

3. Préparation. — On le prépare, comme l'éther acide, en remplaçant le sulfhydrate de sulfure par un monosulfure alcalin.

4. Propriétés. — C'est un liquide incolore, doué d'une odeur alliacée très forte et désagréable, de densité 0,837 à 20°, bouillant à 92° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Corps neutre, il ne se dissout pas dans les liqueurs alcalines. Il forme, avec les composés halogénés métalliques, comme le chlorure de mercure, des combinaisons bien cristallisées, $(C^2H^5)^2{=}S + HgCl^2$, par exemple.

5. Sulfoxyde et sulfone. — L'éther sulfhydrique neutre fixe l'oxygène comme il fixe le soufre quand il forme des composés polysulfurés (p. 264). Oxydé par l'acide nitrique ou le permanganate de potasse, il donne l'*éthylsulfoxyde* (Saytzeff), puis l'*éthylsulfone* (van Oefele) :

$$(C^2H^5)^2{=}S + O = C^2H^5{-}SO{-}C^2H^5 \text{ (Éthylsulfoxyde)};$$
$$(C^2H^5)^2{=}S + 2\,O = C^2H^5{-}SO^2{-}C^2H^5 \text{ (Éthylsulfone)}.$$

Ces composés sont les types des *sulfoxydes* et des *sulfones* formés par les éthers sulfhydriques neutres des divers alcools, et même par les éthers sulfurés analogues, dérivés de deux alcools différents, les *éthers mixtes sulfurés* ou *thio-éthers mixtes*, R-S-R′ (voy. p. 280).

L'éthylsulfoxyde, ou *diéthylsulfoxyde*, est une huile neutre, solidifiable par le froid, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, décomposable par la chaleur. L'hydrogène naissant le change en éther éthylsulfhydrique neutre.

L'éthylsulfone ou *diéthylsulfone* se forme quand on emploie comme oxydant le permanganate de potasse, en partant soit de l'éther éthylsulfhydrique neutre, soit de l'éthylsulfoxyde. Il est cristallisé, inodore, fusible à 70°; il bout à 248°. C'est un composé fort stable. L'hydrogène naissant ne le transforme pas dans les composés précédents.

6. Sulfines. — D'une manière générale, les éthers sulfhydriques neutres des divers alcools ou *thio-éthers*, ont la propriété de se combiner aux éthers à hydracides halogénés, dès la température ordinaire, mais plus rapidement à chaud, pour former des combinaisons cristallisées, que l'on envisage comme des composés halogénés des *sulfines*. L'éther éthylsulfhydrique neutre donne ainsi, avec l'iodure d'éthyle, par exemple, l'*iodure de triéthylsulfine* (van Oefele) :

$$(C^2H^5)^2{=}S + C^2H^5I = (C^2H^5)^3{\equiv}S\text{–}I.$$

Un semblable composé se conduit comme le sel halogéné d'un radical monovalent, à propriétés basiques, $(C^2H^5)^3{\equiv}S$–, analogue par là au groupement d'une base quaternaire, analogue au tétréthylammonium monovalent, $(C^2H^5)^4{\equiv}Az$–, et dans lequel le soufre est envisagé comme tétravalent.

Par l'oxyde d'argent humide, ce composé donne de l'iodure d'argent et l'*hydrate d'oxyde de triéthylsulfine* ou *hydrate d'oxyde de triéthylsulfonium* :

$$(C^2H^5)^3{\equiv}S\text{–}I + AgOH = AgI + (C^2H^5)^3{\equiv}S\text{–}OH.$$

Cet hydrate d'oxyde de triéthylsulfine est une base très énergique, déliquescente, rappelant par ses propriétés l'hydrate d'oxyde de potassium et l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium, précipitant de leurs sels les oxydes des métaux proprement dits, déplaçant l'ammoniaque, absorbant le gaz carbonique de l'air, neutralisant les acides forts pour produire des sels, etc.

Les mêmes composés halogénés des sulfines se forment encore :

2° Dans l'action de l'iode sur l'éther éthylsulfhydrique neutre :

$$4\,(C^2H^5)^2{=}S + 2\,I = (C^2H^5)^2S^2 + 2\,(C^2H^5)^3{=}S\text{–}I\,;$$

3° Dans l'action des sulfures métalliques sur les éthers halogénés de l'alcool :

$$3\,C^2H^5\text{–}I + SnS = SnI^2 + (C^2H^5)^3{=}S\text{–}I.$$

§ 5. — Isomères de l'éther éthylcyanhydrique.

C^2H^5–CAz.

On ne connaît point le véritable éther éthylcyanhydrique, c'est-à-dire le corps qui serait décomposé par les alcalis en alcool et acide cyanhydrique ; par les méthodes générales d'éthérification, on a obtenu deux isomères : le *nitrile formique de l'éthylamine* ou *éthylcarbylamine*, C^2H^5–Az≡C (M. A. Gautier), et le *nitrile propionique de l'ammoniaque*, C^2H^5–C≡Az (Dumas, Malaguti et Le Blanc) :

Les constitutions de ces composés sont déduites des dédoublements réguliers qu'ils éprouvent par hydratation opérée sous l'influence de la potasse bouillante ou des acides concentrés :

C^2H^5–C≡Az	+ 2 H^2O =	$C^3H^5O^2$–H	+	AzH^3 ;
Nitrile propionique		Acide propionique		Ammoniaque
C^2H^5–Az≡C	+ 2 H^2O =	CHO^2–H	+	C^2H^5–AzH^2.
Nitrile éthylamiformique		Acide formique		Éthylamine

Les deux corps se produisent simultanément et dans les mêmes conditions, mais en proportions inégales, suivant les réactions employées. Ils seront décrits plus loin dans le livre des amides.

§ 6. — Éther éthylnitrique.

C^2H^5–AzO^3.

1. Préparation. — L'éther éthylnitrique ou *nitrate d'éthyle* (Millon, 1843) ne se produit pas lorsque l'on fait réagir l'acide nitrique fumant sur l'alcool, sans précautions spéciales : il s'établit d'ordinaire une violente réaction, avec formation de produits nombreux, parmi lesquels se trouve l'éther nitreux, l'acide nitreux résultant de la réduction de l'acide nitrique par les matières organiques.

Pour obtenir l'éther nitrique, il faut éviter la présence ou la formation des composés nitreux, laquelle est l'origine de réactions secondaires dangereuses. On y parvient en employant l'acide nitrique monohydraté, privé d'acide nitreux et soigneusement refroidi ; on fait tomber dans cet acide 10 pour 100 d'alcool absolu, par gouttelettes, que l'on mélange aussitôt dans la masse afin de prévenir un échauffement local, puis on verse rapidement le tout dans beaucoup d'eau : l'éther nitrique se sépare sous la forme d'une huile pesante.

Ce mode de production, assez intéressant en théorie, est d'une application difficile et dangereuse. Il est préférable d'opérer avec l'acide nitrique ordinaire, auquel on ajoute à l'avance de l'urée, laquelle détruit l'acide nitreux (voy. *Urée*) avec formation d'azote (Millon, M. W. Lossen). On fait bouillir de l'acide nitrique pur (D = 1,36), avec 15 grammes de nitrate d'urée par litre. On mélange 400 grammes de cet acide refroidi, 100 grammes de nitrate d'urée et 300 grammes d'alcool très concentré, puis on distille. Quand la moitié a distillé, on ajoute une nouvelle quantité d'acide et d'alcool, pris dans les mêmes conditions et dans les mêmes proportions, puis on continue à distiller, en remplaçant de temps en temps les corps qui ont réagi. Les 100 grammes de nitrate d'urée suffisent ainsi pour la préparation de 6 à 7 kilogrammes d'éther nitrique. Dans le produit distillé, on précipite l'éther par l'eau, on le lave à l'eau alcaline, on le sèche sur du nitrate de chaux anhydre et on le redistille avec précaution.

2. Propriétés. — L'éther éthylnitrique est un liquide doué d'une odeur douce et agréable, de densité 1,132 à 0°, insoluble dans l'eau. Il bout à 86°. Il brûle à l'air avec une flamme blanche.

Il se décompose avec explosion, à une température de 140° environ ; il se produit une faible détonation lorsqu'on surchauffe quelques gouttes de ce liquide dans un petit tube fermé par un bout ; l'explosion serait dangereuse si l'on opérait sur une quantité un peu notable. On explique cette propriété en remarquant que, comme la poudre de guerre, l'éther nitrique est formé d'une matière combustible et d'une matière comburante ; en outre, sa décomposition en produits gazeux dégage 64,6 Calories, nombre très notablement supérieur à celui qui exprime sa chaleur de formation, soit 49,3 Calories. Cette particularité rend délicate la distillation de l'éther nitrique.

3. Sous l'action des alcalis étendus, l'éther nitrique est saponifié lentement à 100°, en formant du nitrate de potasse et de l'alcool, suivant la réaction normale.

Si l'alcali est concentré, on obtient de l'éther ordinaire (M. Berthelot) :

$$2\,C^2H^5\text{-}AzO^3 + 2\,KOH = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + 2\,AzO^3K + H^2O.$$

La potasse dissoute dans l'alcool produit, plus abondamment encore, de l'éther ordinaire, le dissolvant intervenant dans la réaction (voy. p. 281) :

$$C^2H^5\text{-}AzO^3 + KOH + C^2H^5\text{-}OH = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + AzO^3K + H^2O.$$

4. Signalons enfin la réaction suivante, bien qu'elle se rapporte à l'acide nitrique plutôt qu'à l'alcool. L'éther nitrique traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant, se réduit avec formation d'alcool et d'*oxyammoniaque* ou *hydroxylamine*, AzH^3O (M. W. Lossen) :

$$C^2H^5\text{-}AzO^3 + 3\,H^2 = C^2H^5\text{-}OH + AzH^3O + H^2O.$$

§ 7. — Éther éthylnitreux.

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

1. Formation. — L'éther nitreux (Navier et Geoffroy, 1742) ou *nitrite d'éthyle* se forme toutes les fois qu'on fait agir l'acide nitrique ou l'acide nitreux sur l'alcool éthylique, sur les éthers éthyliques, enfin sur les alcalis éthyliques, par exemple sur l'éthylamine prise à l'état de sel :

(Éthylamine) $C^2H^5\text{-}AzH^2 + 2\,AzO^2H = C^2H^5\text{-}AzO^2 + Az^2 + 2\,H^2O.$

2. Préparation. — Dans un ballon bien refroidi par de l'eau glacée et muni d'un réfrigérant alimenté d'eau glacée, on place 250 grammes d'azotite de soude et 100 grammes d'alcool, dissous dans 1 litre d'eau. On y fait écouler lentement un mélange froid de 200 grammes d'acide sulfurique, 100 grammes d'alcool et 1.500 grammes d'eau ; l'éther nitreux distille. On le condense soigneusement, on le lave avec un peu d'eau alcaline glacée, et on le rectifie.

3. Propriétés. — L'éther éthylnitreux est un liquide incolore, doué d'une odeur de pomme de reinette. Il se dissout dans 48 parties d'eau, et se mêle avec l'alcool en toutes proportions. Sa densité à 14° est 0,90. Il bout à 17°.

Abandonné à lui-même, surtout s'il est humide, il se décompose peu à peu avec dégagement de gaz. Les alcalis le saponifient immédiatement, avec formation d'alcool et de nitrite alcalin. Les réducteurs le détruisent en donnant, entre autres produits, de l'oxyammoniaque, AzH^3O.

L'éther éthylnitreux et les éthers nitreux, en général, sont employés dans beaucoup de réactions à la place de l'acide nitreux lui-même, notamment pour la production des dérivés nitrosés ou diazoïques (voy. ces mots).

4. Isomère de l'éther nitreux. — Lorsqu'on met en contact l'azotite d'argent avec l'éther éthyliodhydrique, une réaction se déclare dès la température ordinaire. Si on la termine au bain-marie, et qu'on distille ensuite le produit, il passe un peu d'éther nitreux formé par double décomposition :

$$C^2H^5\text{-}I + AzO^2Ag = AgI + C^2H^5\text{-}AzO^2 ;$$

mais cet éther est accompagné d'un liquide isomère avec lui (M. V. Meyer), l'*hydrure d'éthylène nitré* ou *nitréthane*, $C^2H^5\text{-}AzO^2$, qui prédomine dans le mélange (voy. p. 106). Observons seulement ici que cet isomère bout à 113° au lieu de 17° ; que sa densité est 1,058 au lieu de 0,90 ; enfin qu'il est plus stable et ne régénère pas l'alcool sous l'influence de la potasse.

§ 8. — Éthers éthylsulfuriques.

1. L'acide sulfurique bibasique fournit deux éthers, l'un neutre, l'autre acide : l'*éther éthylsulfurique neutre*, $(C^2H^5)^2{=}SO^4$, et l'*éther éthylsulfurique acide*, $C^2H^5{-}SO^4H$, susceptible de former des *éthylsulfates*, $C^2H^5{-}SO^4M$.

2. Voyons d'abord quelle est l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool.

1° L'acide et l'alcool, mélangés à volumes égaux et sans précaution spéciale, donnent lieu à un vif dégagement de chaleur et à la production de l'*acide éthylsulfurique* (p. 251). Cependant la formation de cet acide n'est pas terminée ainsi, à moins que l'on ne chauffe le mélange au bain-marie pendant quelque temps. En opérant avec molécules égales, ce qui répond à peu près à volumes égaux, les deux tiers de l'acide sulfurique se changent en acide éthylsulfurique ; l'eau formée empêche la combinaison de devenir complète (p. 253). En même temps, il se produit toujours une certaine dose d'éther sulfurique neutre (M. Villiers).

2° Si l'on élève la température de ce mélange jusque vers 145°, il donne lieu à un dégagement d'*éther ordinaire* (voy. p. 282).

3° Enfin double-t-on la dose d'acide, la formation de l'éther ordinaire ne s'observe plus ; mais vers 170° il se produit un dégagement d'*éthylène*. Au-dessus de 170° le mélange noircit, avec dégagement de gaz sulfureux, d'oxyde de carbone et formation d'acides conjugués noirs et humiques.

Parmi ces divers produits nous ne nous occuperons ici que des deux éthers de l'acide sulfurique.

I. — *Acide éthylsulfurique.*

$C^2H^5{-}SO^4{-}H$.

1. Historique. — L'acide éthylsulfurique, appelé aussi *éther éthylsulfurique acide* ou *acide sulfovinique*, a été entrevu par Dabit en 1808, isolé par Sertuerner quelques années après, puis étudié par Hennel.

2. Préparation. — Sa préparation est basée sur les faits qui viennent d'être exposés. Après avoir mêlé l'acide sulfurique et l'alcool à volumes égaux, et chauffé le mélange à 100° pendant quelque temps, on le laisse refroidir ; puis on le verse lentement dans 30 à 40 fois son poids d'eau, en refroidissant, ou mieux on l'additionne de glace pilée qui dilue l'acide sans élévation sensible de température. On sature par le carbonate de baryte jusqu'à légère réaction alcaline. On filtre : l'acide sulfurique est retenu sous forme de sulfate de baryte insoluble, tandis que l'éthylsulfate de baryte, sel soluble, reste dans la liqueur. On concentre celle-ci au bain-marie, en présence d'une petite quantité de carbonate de baryte, on la filtre chaude et on la laisse refroidir. L'éthylsulfate de baryte cristallise.

Pour avoir l'acide éthylsulfurique lui-même, on décompose exactement par l'acide sulfurique une solution aqueuse d'éthylsulfate de baryte. On filtre et l'on évapore dans le vide.

3. Propriétés. — L'acide éthylsulfurique constitue un sirop épais et incristallisable, de densité 1,316 à 16°. Sa formation dégage 14,7 Calories.

Bouilli avec 15 à 20 fois son poids d'eau, il se décompose, à la manière ordinaire, en alcool et acide sulfurique ; chauffé avec le quart ou le cinquième de

son poids d'eau seulement, il fournit de l'éther ordinaire. Le même produit se forme en abondance quand on le chauffe avec de l'alcool.

Enfin, chauffé à l'état isolé, il se décompose avec production d'éthylène, de polyéthylènes, d'*éther éthylsulfurique neutre* (*huile de vin pesante*), d'eau, d'acide sulfurique, d'acide sulfureux, etc.

4. Sels. — L'*éthylsulfate de baryte*, $(C^2H^5\text{-}SO^4)^2\text{=}Ba + 2H^2O$, ou *sulfovinate de baryte*, cristallise en beaux prismes rectangulaires obliques, développés en tables incolores, d'un aspect gras tout particulier. La dissolution de ce sel pur est peu altérable à 100°.

L'*éthylsulfate de soude*, $C^2H^5\text{-}SO^4Na + H^2O$, ou *sulfovinate de soude*, se prépare en neutralisant, par le carbonate de soude, le produit dilué de la réaction de l'acide sulfurique et de l'alcool, pris à volumes égaux et maintenus longtemps à une douce température. On évapore ; il cristallise en premier lieu du sulfate de soude qu'on sépare, et, après plusieurs évaporations et cristallisations successives, on obtient une eau mère contenant l'éthylsulfate de soude encore mélangé de sulfate. On précipite exactement le sulfate par une solution d'éthylsulfate de baryte, on filtre et l'on fait cristalliser.

C'est un sel peu stable sous l'influence de l'humidité, quand il est dans un milieu acide ; neutre ou même légèrement alcalin, il ne s'altère que lentement Il est fort employé comme réactif dans l'industrie, lorsqu'il s'agit d'introduire le groupement éthyle dans les substances organiques; il remplace fréquemment dans ce but les éthers éthyliques à hydracides.

L'*éthylsulfate de potasse* se prépare de même.

5. Isomères. — Il existe divers isomères de l'acide éthylsulfurique.

Le plus important, désigné sous le nom d'*acide iséthionique* ou *éthylénosulfurique*, $OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}SO^3H$, résulte de l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'alcool, l'éther ou l'éthylène (Magnus). Il se forme avec dégagement de + 16 Calories, c'est-à-dire d'une quantité de chaleur supérieure à celle qui accompagne la production de l'acide éthylsulfurique. Il est cristallisable.

Cet acide et ses sels sont très stables ; ni l'eau ni les alcalis hydratés ne les décomposent à 100°, et l'on ne sait pas en régénérer l'alcool. La formule ci-dessus, généralement usitée, le présente comme un acide sulfoné, ou comme un éther monosulfureux acide du glycol éthylénique.

L'iséthionate de potasse, chauffé avec la potasse fondante, donne naissance à l'acétylène (M. Berthelot) :

$$2C^2H^5SO^4K + 2KOH = 2C^2H^2 + SO^4K^2 + SO^3K^2 + 3H^2O + H^2.$$

II. — *Éther éthylsulfurique neutre.*

$$(C^2H^5)^2\text{=}SO^4.$$

1. Préparation. — L'éther éthylsulfurique neutre ou *sulfate neutre d'éthyle* n'est bien connu que depuis les recherches de M. Claesson et de M. Villiers.

Il s'obtient en distillant dans le vide un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'alcool absolu. Il se condense un liquide aqueux, au fond duquel se sépare une liqueur huileuse que l'on décante et que l'on rectifie à 208° ; c'est l'éther sulfurique neutre (M. Villiers). On peut encore diluer, en refroidissant soigneusement, le mélange d'acide et d'alcool ayant réagi depuis

longtemps, et agiter le tout avec du chloroforme ; celui-ci dissout l'éther sulfurique neutre et l'abandonne par évaporation (M. Claesson).

2. Propriétés. — Il forme un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau, à odeur piquante. Il bout à 208° ; sa densité est 1,184 à 19°. L'eau froide le dissout peu et ne l'altère que très lentement.

Chauffé avec l'alcool, il donne de l'éther ordinaire, $(C^2H^5)^2{=}O$, et de l'acide éthylsulfurique.

Associé avec des polyéthylènes, il constitue, pour une grande partie, le liquide appelé autrefois *huile de vin pesante*, produit secondaire de la préparation de l'éther ordinaire (voy. p. 271).

3. Éther éthyliséthionique, $OH\text{-}C^2H^4\text{-}SO^3\text{-}C^2H^5$. — L'acide iséthionique, dont il a été question plus haut, forme un éther qui est isomère avec l'éther sulfurique neutre, et qui a été découvert par Wetherill.

Cet éther constitue un liquide incolore et oléagineux, décomposable vers 150° avant de distiller.

§ 9. — Éthers éthylsulfureux.

1. L'acide sulfureux bibasique, $SO^3{=}H^2$, forme deux éthers, l'un neutre, l'autre acide.

2. Éther éthylsulfureux neutre, $(C^2H^5)^2{=}SO^3$. — Découvert par Ebelmen, il se prépare en faisant agir le protochlorure de soufre sur l'alcool. Il bout à 150°. Sa densité à 0° est 1,106.

3. Éther éthylsulfureux acide, $C^2H^5\text{-}SO^3\text{-}H$. — L'éther acide, ou *acide éthylsulfureux*, est peu connu. Il paraît se produire dans la réaction ménagée des alcalis sur l'éther neutre. Les alcalis le résolvent très facilement en sulfite et alcool (M. Warlitz).

4. Isomère. — L'*acide éthylsulfonique*, $C^2H^5\text{-}SO^3Na$, ou *acide hydréthylsulfureux* (MM. Lœwig et Weidmann), dont il a été parlé plus haut comme résultant de l'oxydation de l'éthylmercaptan (p. 265), est un isomère de l'acide éthylsulfureux. Beaucoup plus stable que ce dernier, il est cristallisé et déliquescent. Ses sels sont différents des éthylsulfites.

Un de ses sels alcalins se forme, vers 150°, lorsqu'on fait agir un éther éthylique à hydracide halogéné sur un sulfite alcalin (M. Bender) :

$$C^2H^5\text{-}Cl + SO^3Na^2 = C^2H^5\text{-}SO^3Na + NaCl.$$

Les éthylsulfonates, qui sont indécomposables par l'eau ou les solutions alcalines bouillantes, sont détruits par la potasse fondante en donnant de l'éthylène (M. Berthelot) :

$$2\,C^2H^5\text{-}SO^3Na + 2\,KOH = 2\,C^2H^4 + SO^3Na^2 + SO^4K^2 + H^2O + H^2.$$

5. Éthylthiosulfates. — L'acide thiosulfurique ou acide hyposulfureux, $S^2O^3{=}H^2$ ou $HS\text{-}SO^3\text{-}H$, forme des éthers éthyliques acides sans stabilité, mais dont les sels sont fort beaux et très stables. On obtient l'*éthylhyposulfite de soude* ou *éthylthiosulfate de soude*, $C^2H^5\text{-}S^2O^3\text{-}Na$, par la réaction d'un éther éthylique à hydracide sur l'hyposulfite de soude (M. Bunte) :

$$C^2H^5\text{-}I + S^2O^3{=}Na^2 = NaI + C^2H^5\text{-}S^2O^3\text{-}Na.$$

En liqueur acide, ces sels s'hydratent en donnant de l'éthylmercaptan et de l'acide sulfurique :

$$C^2H^5\text{-}S^2O^3\text{-}H + H^2O = C^2H^5\text{-}SH + SO^4H^2.$$

§ 10. — Éthers éthylphosphoriques.

L'acide phosphorique, tribasique, $PO^4{\equiv}H^3$, fournit les éthers suivants :

1° L'*éther éthylphosphorique neutre*, $(C^2H^5)^3{\equiv}PO^4$, liquide soluble dans l'eau et dans l'éther (M. Wœgeli), formé par la réaction du phosphate d'argent sur l'éther iodhydrique (M. de Clermont) ;

2° L'*acide diéthylphosphorique*, $(C^2H^5)^2{=}PO^4{-}H$, monobasique, obtenu en abandonnant l'acide phosphorique vitreux dans une atmosphère saturée de vapeurs d'alcool absolu (M. Wœgeli) ;

3° L'*acide éthylphosphorique*, $C^2H^5{-}PO^4{=}H^2$, bibasique, obtenu en chauffant à 80° l'acide phosphorique vitreux avec de l'alcool à 95 centièmes. On sature par le carbonate de baryte, etc.

§ 11. — Éther éthylborique neutre.

$$(C^2H^5)^3{\equiv}BO^3.$$

1. Ce corps se prépare en dirigeant la vapeur du chlorure de bore, BCl^3, dans l'alcool absolu refroidi. On l'obtient aussi en distillant un mélange de borate de soude et d'éthylsulfate de potasse (MM. Ebelmen et Bouquet).

2. C'est un liquide incolore, bouillant à 119°, d'une densité égale à 0,885 à 0°. Il se dissout dans l'eau, qui le décompose rapidement, avec séparation d'acide borique. Il brûle avec une flamme verte caractéristique ; celle-ci se manifeste chaque fois qu'on enflamme, après l'avoir additionné d'acide sulfurique, de l'alcool contenant un composé du bore.

§ 12. — Éther éthylsilicique.

$$(C^2H^5)^4{\equiv}SiO^4.$$

1. Découvert par Ebelmen, l'éther silicique dérive de l'hydrate silicique, $SiO^4{\equiv}H^4$.

2. On le prépare en ajoutant peu à peu un excès d'alcool à du chlorure de silicium refroidi, $SiCl^4$. On distille en recueillant ce qui passe entre 165° et 168°. La réaction est celle-ci :

$$SiCl^4 + 4\,C^2H^5{-}OH = 4\,HCl + (C^2H^5)^4{\equiv}SiO^4.$$

3. L'éther éthylsilicique est un liquide incolore, à odeur éthérée. Il bout vers 166° ; sa densité à 0° est 0,967. Soluble dans l'alcool et dans l'éther, il est insoluble dans l'eau, qui le décompose lentement en alcool et acide silicique hydraté ; le dépôt de silice va s'agglomérant avec le temps et donne lieu à des masses transparentes, comparables par leur aspect à l'hydrophane.

B. — Éthers des acides organiques.

L'histoire des éthers formés par les acides organiques présente plus d'uniformité que celle des éthers formés par les acides minéraux.

Nous commencerons leur étude par les éthers des acides monobasiques.

§ 13. — Éther éthylformique.

C^2H^5-CHO^2.

1. Préparation. — L'éther éthylformique (Arvidson d'Upsal, 1777) se prépare en distillant 7 parties de formiate de soude sec avec 6 parties d'alcool et 10 parties d'acide sulfurique préalablement mélangées.

2. Propriétés. — C'est un liquide doué d'une odeur de rhum, de densité 0,935 à 0°. Il bout à 54°. Il se dissout dans 9 parties d'eau à 18°. Les alcalis le décomposent très rapidement, sa formation entraînant une absorption de — 13,9 Calories.

3. Isomères. — Il existe deux isomères de l'éther formique :

L'*acide propionique*, dont il sera parlé aux acides, et l'*acide éthylformique*. Le sel de baryte de ce dernier est obtenu en faisant absorber l'oxyde de carbone, à la température ordinaire, par une solution alcoolique d'alcoolate de baryte (M. Berthelot) ; le sel de baryte, $(C^3H^5O^2)^2$=Ba, cristallise et une petite quantité de propionate reste dans la liqueur.

L'eau décompose l'éthylformiate de baryte en alcool et formiate de baryte :

$$(C^3H^5O^2)^2\text{=Ba} + 2H^2O = (CHO^2)^2\text{=Ba} + 2C^2H^5\text{-OH}.$$

Les éthylformiates se produisent également dans la réaction des métaux alcalins sur l'éther formique.

§ 14. — Éther éthylacétique.

C^2H^5-$C^2H^3O^2$.

1. L'éther acétique ou *acétate d'éthyle* a été découvert par Lauraguais en 1759.

2. Préparation. — On traite, dans un appareil distillatoire (fig. 53), 600 grammes

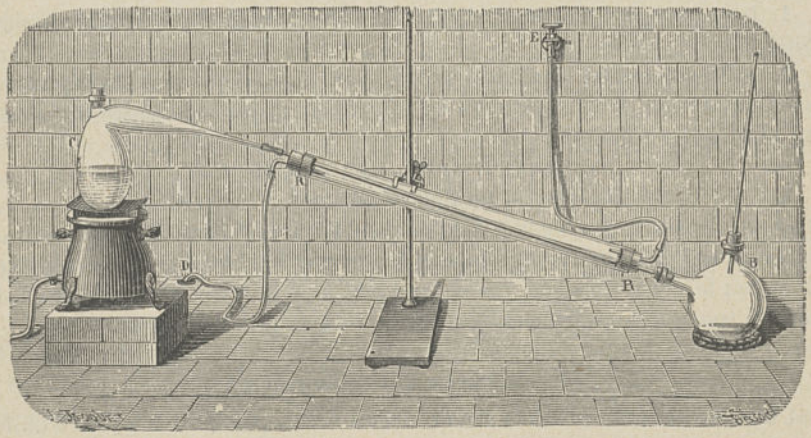


Fig. 53. — Préparation de l'éther éthylacétique.

d'acétate de soude fondu par un mélange, fait à l'avance et refroidi, de 360 grammes d'alcool à 95 centièmes avec 900 grammes d'acide sulfurique concentré. Après un jour de contact, on distille. On lave le produit avec une

solution concentrée de chlorure de calcium, contenant un peu de chaux éteinte, afin d'éliminer à la fois l'acide libre et l'alcool non combiné. On fait ensuite digérer sur un peu de chlorure de calcium sec et on rectifie, en recueillant ce qui passe vers 74°.

On obtient encore l'éther éthylacétique en chauffant, dans un appareil distillatoire muni d'un thermomètre, un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 95 centièmes, et en faisant arriver dans le liquide, dès que la température de celui-ci a atteint 140°, un mélange à volumes égaux d'acide acétique cristallisable et d'alcool à 95 centièmes ; on règle l'écoulement de ce mélange de manière à maintenir constante la température de 140°. Il distille de l'éther acétique, qu'on purifie comme il a été dit plus haut. Lors de la rectification, on isole les premières parties, qui sont souillées d'un peu d'éther ordinaire.

3. Propriétés. — L'éther acétique est un liquide mobile et incolore, doué d'une odeur propre, fort agréable. Sa densité est 0,924 à 0°. Il bout à 74°. Sa formation par l'acide et l'alcool absorbe — 2,0 Calories. Il se dissout dans 17 parties d'eau à 17°.

Le chlorure de calcium sépare l'éther acétique de ses dissolutions aqueuses, mais, à l'état sec, il forme avec lui une combinaison cristallisée, dédoublable à 100°.

L'alcool et l'éther ordinaire se mêlent en toutes proportions avec l'éther acétique. Le voisinage des points d'ébullition de ce dernier et de l'alcool rend difficile la séparation des deux corps par simple distillation. Ce voisinage est d'ailleurs un fait général pour tous les éthers acétiques et pour les alcools qui les constituent.

4. Réactions. — Les réactions générales de l'éther éthylacétique ont été indiquées dans l'histoire générale des éthers (p. 255 et suiv.).

Traité par le sodium, l'éther acétique donne de l'hydrogène, de l'alcool sodé et de l'*éthyldiacétate de soude* : C^2H^5-$C^4H^4O^3$-Na ou CH^3-CO-CHNa-CO^2-C^2H^5 (M. Geuther) :

$$2\,C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + 2\,Na = H^2 + C^2H^5\text{-}ONa + C^2H^5\text{-}C^4H^4O^3\text{-}Na.$$

Cette réaction est le point de départ de synthèses importantes ; celle de l'antipyrine notamment.

L'éther éthylacétique est très usité comme dissolvant des matières organique

§ 15. — Éthers éthylbutyriques.

C^2H^5-$C^4H^7O^2$.

1. Ces éthers s'obtiennent, avec les divers acides butyriques, en distillant un mélange d'acide butyrique, d'alcool et d'acide sulfurique. On lave le produit à l'eau alcaline ; on le dessèche sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie.

2. L'éther de l'acide butyrique normal ou acide de fermentation (Pelouze et Gélis) est un liquide à odeur d'ananas, de densité 0,899 à 0°, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il bout à 119°.

On l'emploie fréquemment, en solution alcoolique, pour aromatiser les bonbons et les gelées. Son odeur est assez agréable, quoique un peu grossière, mais il

ne tarde pas, sous l'influence de l'humidité, à éprouver un dédoublement partiel, qui fait apparaître l'odeur fétide de l'acide butyrique.

L'éther correspondant formé par l'acide isobutyrique bout à 110°.

3. Les *éthers éthylvalérianiques*, C^2H^5-$C^5H^9O^2$, se préparent comme les éthers butyriques. Celui de l'acide valérianique ordinaire ou acide isovalérianique a pour densité 0,885 à 0°; il bout à 134°.

§ 16. — Éther éthylstéarique et analogues.

1. Préparation. — Pour obtenir l'*éther éthylstéarique*, C^2H^5-$C^{18}H^{35}O^2$, on fait arriver, dans une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool éthylique, un courant de gaz acide chlorhydrique, desséché par lavage à l'acide sulfurique (fig. 54).

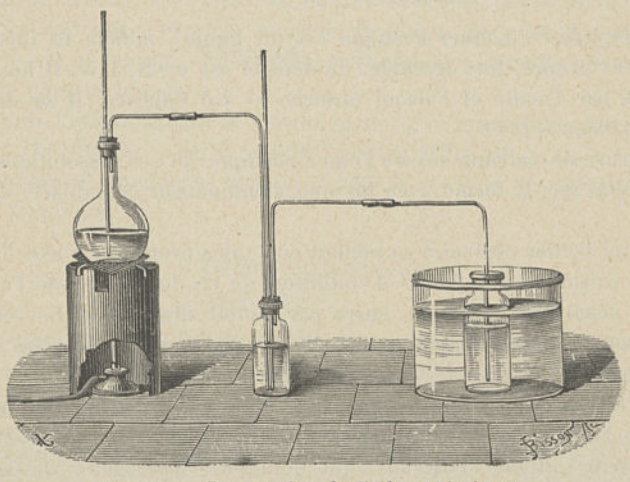


Fig. 54. — Préparation de l'éther stéarique.

La saturation étant atteinte, on chauffe doucement le mélange pendant quelque temps. Après refroidissement, on ajoute de l'eau ; l'éther éthylstéarique se précipite complètement et se solidifie ; on fait digérer sa solution dans l'éther ordinaire avec de la chaux éteinte, qui fixe l'acide stéarique resté libre, puis on le fait cristalliser par évaporation du dissolvant (Lassaigne).

2. Propriétés. — L'éther stéarique est solide, cristallisé, fusible à 33°. C'est à peine s'il peut être distillé sans décomposition. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, il se dissout abondamment dans l'éther ordinaire. La présence de l'acide palmitique dans l'acide stéarique employé abaisse la température de fusion du produit, l'éther palmitique fondant à 24°.

§ 17. — Éther éthylbenzoïque.

C^2H^5-$C^7H^5O^2$.

1. Préparation. — Cet éther, découvert par Scheele, dérive d'un acide appartenant à une autre série d'acides monobasiques que les précédents.

On le prépare en maintenant en ébullition pendant quelques heures un

mélange d'acide benzoïque (2 part.), d'alcool éthylique (4 part.) et d'acide chlorhydrique concentré (1 part.); on sépare l'éther par une addition d'eau. On le lave avec une solution étendue de carbonate de soude, pour enlever l'excès d'acide benzoïque; on le rectifie, on le met en contact avec du chlorure de calcium, enfin on le distille à point fixe.

2. Propriétés. — C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur aromatique fort tenace, utilisée par les parfumeurs. Sa densité à 0° est 1,066; à 14°, 1,052. Il bout à 213°.

3. L'*éther éthylcinnamique*, C^2H^5-$C^9H^7O^2$, corps analogue au précédent, a pour densité à 0° : 1,066. Il bout à 271°. Son odeur agréable le fait employer en parfumerie.

§ 18. — Éther éthylcyanique.

C^2H^5–CAzO.

1. L'éther éthylcyanique a été découvert par S. Cloez, qui l'a obtenu en faisant agir le *chlorure de cyanogène*, CAzCl, sur l'*alcool sodé*, C^2H^5-ONa :

$$CAzCl + C^2H^5\text{-}ONa = NaCl + C^2H^5\text{-}CAzO.$$

2. C'est un liquide huileux, incolore, bouillant vers 195° en s'altérant. Sa densité à 15° est 1,127. Traité par la potasse, il donne l'alcool éthylique et le cyanate de potasse, avec du cyanurate de potasse, produit de transformation secondaire du cyanate.

3. Isomères. — Wurtz a préparé, par l'action d'un éthylsulfate sur un cyanate, deux isomères de l'éther éthylcyanique, l'*éthylcarbimide*, C^2H^5-O-CAz, et un polymère de l'éthylcarbimide. Bien que produits par une réaction analogue à celles qui fournissent d'ordinaire les éthers, ces composés présentent des réactions qui les distinguent nettement de l'éther éthylcyanique et les éloignent des éthers. Il en sera question ailleurs (voy. *Éthylcarbimide*).

§ 19. — Éthers éthyloxaliques.

1. L'acide oxalique bibasique, C^2O^4=H^2, forme deux éthers, l'un neutre, l'autre acide : l'*éther oxalique neutre* $(C^2H^5)^2$=C^2O^4, et l'*acide éthyloxalique*, C^2H^5-C^2O^4-H, monobasique.

2. **Éther oxalique neutre**, $(C^2H^5)^2$=C^2O^4. — L'éther oxalique neutre, découvert par Bergmann, se prépare au moyen de l'acide oxalique sec. Ce dernier s'obtient en fondant les cristaux hydratés de l'acide, dans une capsule de porcelaine, et en élevant progressivement la température jusqu'à 155°. On chauffe dans un appareil distillatoire un mélange d'alcool à 97° (8 parties) et d'acide oxalique sec (7 parties). On distille et, lorsque la température a atteint 120°, on cohobe. On recueille ensuite à part ce qui passe jusqu'à 160°; c'est surtout de l'éther formique. A partir de 185°, il distille de l'éther oxalique. Il suffit de rectifier ce produit en séparant ce qui bout vers 186°.

3. Propriétés. — L'éther éthyloxalique est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur agréable, plus dense que l'eau (D = 1,102 à 0°), à peine soluble dans ce liquide. Il bout à 186°. Il s'altère très facilement à l'humidité; les solutions alcalines le saponifient rapidement.

4. Réactions — Si l'on dissout simultanément dans l'alcool molécules

égales de potasse et d'éther oxalique, on obtient l'*éthyloxalate de potasse*, sous la forme de paillettes cristallines (Mitscherlich) :

$$(C^2H^5)^2{=}C^2O^4 + KOH = C^2H^5{-}OH + C^2H^5{-}C^2O^4{-}K.$$

L'ammoniaque aqueuse change immédiatement l'éther oxalique en alcool et *oxamide;* ce dernier composé, insoluble et pulvérulent, se précipite (Bauhof, 1817) :

$$(C^2H^5)^2{=}C^2O^4 + 2\,AzH^3 = 2\,C^2H^5{-}OH + C^2O^2{=}(AzH^2)^2.$$

Avec l'ammoniaque alcoolique, la réaction s'arrête à moitié route (Boullay et Dumas), en formant de l'alcool et de l'*éther oxamique* ou *oxaméthane :*

$$(C^2H^5)^2{=}C^2O^4 + AzH^3 = C^2H^5{-}OH + AzH^2{-}CO{-}CO^2{-}C^2H^5.$$

L'amalgame de sodium le change en *éther éthyldésoxalique*, $(C^2H^5)^2{=}C^5H^4O^8$ (M. Lœwig).

5. Acide éthyloxalique, $C^2H^5{-}C^2O^4{-}H$. — Il est appelé aussi *acide oxalovinique.* C'est un liquide fort instable. On l'obtient en décomposant exactement, par l'acide sulfurique dilué, l'éthyloxalate de baryte. Ce dernier se prépare au moyen du sel de potasse correspondant, lequel résulte de la saponification partielle de l'éther oxalique neutre (voy. ci-dessus).

§ 20. — Éther éthylsuccinique neutre.

$$(C^2H^5)^2{=}C^4H^4O^4.$$

Cet éther se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide succinique. Il bout à 217°; sa densité à 0° est 1,072.

§ 21. — Éthers éthylcarboniques.

1. Si l'on considère l'acide carbonique comme jouant le rôle d'acide bibasique, il doit former deux éthers, l'un neutre, l'autre acide. Les formules de ces éthers se rapportent à l'acide carbonique proprement dit, $H^2{=}CO^3$, c'est-à-dire aux carbonates, $M^2{=}CO^3$, et aux bicarbonates, $M{-}CO^3{-}H$. On a ainsi l'*éther éthylcarbonique neutre*, $(C^2H^5)^2{=}CO^3$, et l'*acide éthylcarbonique*, $C^2H^5{-}CO^3{-}H$, monobasique.

Si l'on considère l'acide carbonique comme un acide-alcool, $HCO^2{-}OH$, ce qui est plus conforme aux faits observés, l'éther carbonique neutre est à la fois un éther composé et un éther mixte, $C^2H^5{-}CO^2{-}O{-}C^2H^5$ (voy. p. 280), tandis que les éthylcarbonates sont des éthers composés en même temps que des alcoolates métalliques, $C^2H^5{-}CO^2{-}O{-}Na$ (voy. p. 249).

2. Éther éthylcarbonique neutre, $(C^2H^5)^2{=}CO^3$. — Ce composé, appelé aussi *éther diéthylcarbonique*, se forme dans l'action du carbonate d'argent sur l'éther éthyliodhydrique (M. de Clermont). On l'obtient en laissant agir à froid le *chlorure éthylcarbonique* ou *éther éthylchloroxycarbonique*, $C^2H^5{-}CO^2{-}Cl$, sur un excès d'alcool éthylique (Dumas) :

$$C^2H^5{-}CO^2{-}Cl + C^2H^5{-}OH = (C^2H^5)^2{=}CO^3 + HCl.$$

L'éther éthylchloroxycarbonique lui-même résultant de l'action rapide du gaz chloroxycarbonique, $COCl^2$, sur l'alcool éthylique (voy. *Chlorure éthylcarbonique*), l'éther carbonique se forme quand on fait passer du gaz chloroxycarbonique dans un excès d'alcool froid et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps.

L'éther éthylcarbonique neutre est un liquide incolore, à odeur éthérée; il bout à 126°. Sa densité à 0° est égale à celle de l'eau; mais il est plus dilatable, car elle devient 0,978 à 20°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Les alcalis hydratés le saponifient à la manière ordinaire.

L'ammoniaque le change à 100° en *urée*, $CO=(AzH^2)^2$, et alcool (Natanson) :

$$(C^2H^5)^2=CO^3 + 2\,AzH^3 = CO=(AzH^2)^2 + 2\,C^2H^5-OH.$$

A froid, la réaction s'arrête à moitié chemin (Dumas), en formant de l'*éthyluréthane* ou *éther éthylcarbamique*, $C^2H^5-CO^2-AzH^2$, et 1 molécule d'alcool :

$$(C^2H^5)^2=CO^3 + AzH^3 = C^2H^5-CO^2-AzH^2 + C^2H^5-OH\ ;$$

l'éthyluréthane est un composé cristallisé en grandes tables, fusible à 51°, bouillant à 184°.

3. Acide éthylcarbonique, $C^2H^5-CO^3-H$. — Cet éther acide, appelé aussi *acide carbovinique*, n'a pas été isolé, mais on connaît ses sels. Celui de potassium s'obtient en dirigeant un courant de gaz carbonique dans une dissolution de potasse dans l'alcool fort. L'*éthylcarbonate de potassium*, $C^2H^5-CO^3-K$, demeure dissous dans l'alcool et en est précipité par l'éther, sous la forme de paillettes brillantes; l'eau le décompose en bicarbonate de potassium et alcool (Dumas et Peligot) :

$$C^2H^5-CO^3-K + H^2O = H-CO^3-K + C^2H^5-OH.$$

§ 22. — Éther éthyltartrique neutre.

$$(C^2H^5)^2=C^4H^4O^6.$$

1. L'acide tartrique bibasique, $C^4H^4O^6=H^2$, forme deux éthers, l'*éther éthyltartrique neutre* et l'*acide éthyltartrique monobasique*, $C^2H^5-C^4H^4O^6-H$. L'éther neutre a été découvert par M. Demondésir.

2. Préparation. — On le prépare en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide tartrique. On neutralise ensuite la liqueur par un carbonate alcalin, et on l'agite à plusieurs reprises avec l'éther ordinaire. Celui-ci dissout l'éther tartrique neutre et l'abandonne ensuite comme résidu par l'évaporation.

3. Propriétés. — Il constitue un liquide huileux, de densité 1,199, miscible avec l'eau, assez altérable par la chaleur pour qu'on ne puisse le distiller.

4. L'*éther malique neutre* et l'*éther citrique neutre* se préparent de la même manière et présentent des propriétés analogues.

CHAPITRE V

ÉTHERS FORMÉS PAR L'UNION DE DEUX MOLÉCULES ALCOOLIQUES

§ 1er. — Théorie générale.

1. Formules. — Il existe une classe générale de composés formés par l'union de 2 molécules alcooliques; soit l'*éther éthylméthylique*, qui résulte de l'union de 1 molécule d'alcool méthylique avec 1 molécule d'alcool éthylique, 1 molécule d'eau étant éliminée :

$$CH^3\text{-}OH + C^2H^5\text{-}OH = CH^3\text{-}O\text{-}C^2H^5 + H^2O.$$

Ces composés, désignés sous les noms d'*éthers oxydes* ou d'*éthers mixtes*, comprennent, comme cas particulier, l'ancien *éther simple* ou *éther ordinaire*, formé par la réunion de 2 molécules du même alcool, l'alcool éthylique, c'est-à-dire l'*éther éthyléthylique* $(C^2H^5)^2=O$:

$$C^2H^5\text{-}OH + C^2H^5\text{-}OH = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + H^2O.$$

L'éther simple, le plus anciennement connu de ces composés, avait été représenté d'abord par une formule correspondant à un poids moléculaire moitié moindre, et regardé comme formé par la déshydratation d'une seule molécule d'alcool. Cette formule ne répondait qu'à 1 volume gazeux; la découverte des éthers-oxydes dérivés de 2 molécules alcooliques différentes l'une de l'autre, découverte due à M. Williamson, a conduit à reconnaître la véritable constitution de l'ancien éther simple, et à lui donner la formule doublée.

La nomenclature de Genève désigne les éthers-oxydes par les noms des carbures saturés, générateurs des alcools qui les produisent, en les séparant par la particule *oxy*. L'éther éthylméthylique est ainsi l'[*éthanoxyméthane*]; l'éther ordinaire, l'[*éthanoxyéthane*]; etc.

2. Formation des éthers-oxydes. — On forme les éthers-oxydes par double décomposition entre un alcoolate alcalin et un éther à hydracide halogéné (M. Williamson); soit l'éther éthyl-méthylique :

$$C^2H^5\text{-}I + CH^3\text{-}ONa = C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + NaI.$$

On peut encore les obtenir par la réaction de l'acide sulfurique sur les deux alcools mélangés. On sait, par exemple, que l'alcool éthylique et l'acide sulfurique produisent l'acide éthylsulfurique, $C^2H^5\text{-}SO^4\text{-}H$. En faisant arriver l'alcool méthylique goutte à goutte au contact de ce dernier acide, une partie de l'alcool ordinaire est déplacée par le nouvel alcool, en formant de l'acide méthylsulfurique. Mais l'alcool éthylique ainsi déplacé s'unit, à l'état naissant, avec une autre portion de l'alcool méthylique, pour constituer l'éther mixte éthylméthylique :

$$C^2H^5\text{-}SO^4\text{-}H + 2\,CH^3\text{-}OH = CH^3\text{-}SO^4\text{-}H + C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + H^2O.$$

3. Réactions. — Les éthers-oxydes sont neutres et indécomposables par l'eau ou les alcalis étendus. Traités par l'acide sulfurique concentré, ils produisent les deux éthers sulfuriques acides correspondant à leurs générateurs.

Traités par l'acide iodhydrique à 100°, ils engendrent deux éthers iodhydriques; puis vers 280°, avec le même réactif, on obtient les deux carbures d'hydrogène saturés correspondants :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + 2\,HI = C^2H^5\text{-}I + CH^3\text{-}I + H^2O;$$
$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + 4\,HI = C^2H^6 + CH^4 + H^2O + 4\,I.$$

Le perchlorure de phosphore les transforme en deux éthers chlorhydriques :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + PCl^5 = C^2H^5\text{-}Cl + CH^3\text{-}Cl + PCl^3O.$$

Les agents oxydants reproduisent les deux mêmes ordres de composés que s'ils agissaient séparément sur les deux alcools générateurs. Etc.

L'éther ordinaire ou éther éthyléthylique est le type des éthers résultant de l'union de 2 molécules alcooliques. Nous l'étudierons ici. Quant aux autres éthers du même genre, formés par des alcools autres que l'alcool éthylique, il en sera parlé à propos de ces alcools.

§ 2 — Éther ordinaire ou oxyde d'éthyle.

$$(C^2H^5)^2=O. \qquad C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5.$$

1. Historique. — Valerius Cordus a décrit en 1540, sous le nom d'*oleum vini dulce*, ce composé, qui a été étudié par Scheele et beaucoup d'autres savants; c'est à Dumas et P. Boullay d'abord, puis à M. Williamson, que l'on doit les parties les plus importantes de son histoire théorique.

Il est souvent désigné depuis Frobenius (1730) sous le nom fort impropre d'*éther sulfurique*, lequel convient à une autre combinaison (voy. p. 270); si le corps en question est préparé dans l'industrie par l'intermédiaire de l'acide sulfurique, il ne conserve pas de soufre dans sa composition (Val. Rose); celle-ci a été établie par de Saussure (1808). On l'appelle encore *éther hydrique* et [*éthanoxyéthane*].

2. Formation. — L'éther ordinaire se forme :

1° Au moyen de l'alcoolate de soude et de l'éther éthyliodhydrique (M. Williamson) :

$$C^2H^5\text{-}ONa + C^2H^5\text{-}I = (C^2H^5)=O + NaI.$$

L'alcoolate de soude peut être remplacé par une solution alcoolique de potasse ou de soude, et l'éther iodhydrique par tout autre éther à hydracide halogéné.

La réaction des alcalis ou des oxydes sur certains éthers composés à acides minéraux forme aussi de l'éther ordinaire, même sans le concours d'alcool ajouté. Par exemple, la potasse aqueuse décompose lentement à 120° l'éther bromhydrique avec production d'éther ordinaire (M. Berthelot) :

$$2\,C^2H^5\text{-}Br + 2\,KOH = (C^2H^5)^2=O + 2\,KBr + H^2O.$$

Cette formation de l'éther rentre dans la précédente, l'alcool se produisant d'abord, par la réaction normale de saponification des éthers, et réagissant à mesure sur le reste de l'éther bromhydrique, avec le concours de l'alcali. C'est ainsi que la potasse et l'éther éthylnitrique fournissent à 100°, soit de l'alcool, soit de l'éther, suivant que la potasse est diluée ou concentrée (p. 268). C'est ainsi encore que l'oxyde d'argent et l'éther éthyliodhydrique à 100° fournissent assez rapidement de l'éther ordinaire et de l'iodure d'argent.

2° On obtient aussi l'oxyde d'éthyle en faisant agir sur l'alcool : l'acide sulfurique, phosphorique, arsénique ou chlorhydrique; le chlorure de zinc ou

divers autres chlorures métalliques (Kuhlmann); enfin le chlorure de calcium, le chlorure de strontium ou le chlorhydrate d'ammoniaque vers 400° (M. Berthelot); etc.

3. La théorie de ces réactions est fondée sur une suite de doubles décompositions, analogues à celles qui ont été signalées plus haut. Avec l'acide sulfurique, par exemple, il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique et de l'eau, puis une nouvelle quantité d'alcool, en réagissant sur l'acide éthylsulfurique, donne de l'oxyde d'éthyle et de l'acide sulfurique :

$$C^2H^5\text{–}OH + SO^4{=}H^2 = C^2H^5\text{–}SO^4\text{–}H + H^2O;$$
$$C^2H^5\text{–}SO^4\text{–}H + C^2H^5\text{–}OH = C^2H^5\text{–}O\text{–}C^2H^5 + SO^4{=}H^2.$$

L'acide sulfurique régénéré peut produire, avec une nouvelle dose d'alcool, un nouveau cycle de réactions; de telle sorte que, théoriquement, une quantité limitée de ce réactif doit éthérifier une quantité illimitée d'alcool (M. Williamson).

4. La thermochimie donne la raison de ces réactions successives. En effet, à la température ordinaire, la réaction de l'acide sulfurique et de l'alcool, pour former de l'acide éthylsulfurique et de l'eau, est limitée parce que l'eau décompose en sens inverse l'acide éthylsulfurique et régénère l'acide sulfurique ou plutôt un de ses hydrates :

$$C^2H^5\text{–}SO^4\text{–}H + nH^2O = C^2H^5\text{–}OH + SO^4{=}H^2 \text{ (hydraté)}.$$

Il ne se forme pas alors d'éther ordinaire. Celui-ci apparaît dès que la température atteint 100°, parce que, la réaction changeant de nature, l'acide éthylsulfurique agit sur une nouvelle dose d'alcool pour donner de l'éther et de l'acide sulfurique. Ces deux derniers corps étant susceptibles de réagir l'un sur l'autre pour former de l'acide éthylsulfurique et de l'eau :

$$(C^2H^5)^2{=}O + 2\,SO^4{=}H^2 = 2\,C^2H^5\text{–}SO^4\text{–}H + H^2O,$$

la réaction productrice de l'éther se trouve limitée quand on opère en vase clos. Toutefois, l'eau engendrée par cette dernière réaction, comme par la réaction primitive, hydrate l'acide sulfurique; il en résulte que l'action de ce dernier sur l'éther ne s'effectue qu'à cause de la dissociation propre de l'hydrate sulfurique, ce qui modifie notablement les termes de l'équilibre.

Si l'on opère dans un appareil distillatoire, il n'en est plus de même : l'éther et l'eau sont éliminés par distillation, avec une partie de l'alcool, et il reste dans le vase chauffé de l'acide sulfurique et de l'acide éthylsulfurique, susceptibles de recommencer, sur l'alcool ajouté, un nouveau cycle de transformations.

5. L'interprétation précédente est fondée sur la réaction dominante parmi celles qui se trouvent réalisées lors de la production de l'éther par l'acide sulfurique et l'alcool. En réalité, l'ensemble est fort complexe. L'éther sulfurique neutre, l'acide iséthionique et même certaines combinaisons sulfonées, semblent intervenir efficacement dans la production de l'éther. En outre, la formation de ces divers composés explique la disparition relativement rapide de l'acide sulfurique libre, introduit dans le mélange (M. L. Prunier).

I. — *Production de l'éther.*

1. Préparation. — On fait réagir l'acide sulfurique concentré sur l'alcool. On mélange 7 parties d'alcool ordinaire avec 10 parties d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe le tout dans un ballon jusqu'à 140° environ. On laisse alors

tomber lentement dans le liquide de l'alcool à 95 centièmes, pendant qu'on maintient à peu près constante la température indiquée. L'alcool se décompose à mesure en eau et éther, le tout passant à la distillation. On condense dans un réfrigérant bien refroidi. Si l'acide sulfurique peut, en théorie, éthérifier des quantités illimitées d'alcool, on a vu plus haut qu'il finit par s'altérer et noircir. En pratique, il éthérifie de 25 à 30 fois son poids d'alcool.

Le produit qui a distillé est un mélange d'éther, d'eau et d'alcool, contenant en outre un peu d'acide sulfureux et divers autres corps. On l'agite avec son volume d'eau, qui dissout l'alcool ; l'éther surnage. On le décante, on le met en contact avec un lait de chaux, qui fixe l'acide sulfureux ; on décante et on distille au bain-marie. Si l'on veut enlever toute trace d'eau et d'alcool, on doit rectifier sur du chlorure de calcium et finalement sur du sodium.

2. Fabrication. — L'industrie fabrique aujourd'hui, toujours par la même réaction, des quantités considérables d'éther; voici le dispositif des appareils dont elle fait usage (fig. 55).

La réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool est opérée dans des *éthérificateurs* tels que E ; ceux-ci sont des chaudières en tôle doublée de plomb, chauffées par un serpentin en plomb SS', que traverse un courant de vapeur, réglé à 3 atmosphères et venant de VV. On accouple deux de ces appareils, et on les fait fonctionner de manière à alterner les périodes de grande activité de la réaction qui s'y opère. Chacun reçoit au préalable 1.500 litres d'alcool à 95 centièmes, venant par *r* d'un réservoir A, et 3.200 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, arrivant du réservoir T. Sous l'action du chauffage par la vapeur, l'éthérification s'accomplit, et l'éther vaporisé s'échappe en *d*. On remplace constamment dans l'éthérificateur l'alcool qui disparaît; à cet effet, un flotteur *f* commande le robinet *r*, qui règle l'arrivée de l'alcool, de manière à maintenir constant le niveau du mélange dans l'éthérificateur.

Les vapeurs d'éther produites sont souillées d'alcool, d'eau, de gaz sulfureux, etc. ; elles entraînent même de l'acide sulfurique. On les dirige dans un *saturateur* S, courte colonne à plateaux (voy. p. 238) dans laquelle s'écoule constamment une dissolution de carbonate de soude venant de C; la vapeur, lavée par barbotage dans la dissolution alcaline, cède à celle-ci toutes les impuretés acides.

Au sortir des saturateurs, les vapeurs mélangées peuvent être conduites en *d'Zd"* vers un *réfrigérant* R, bien refroidi par de l'eau arrivant en OO. Le liquide qui se condense est un mélange d'éther, d'alcool et d'eau, c'est-à-dire de l'éther brut. Il est dirigé vers un réservoir E', en passant par une *éprouvette* Y, dans laquelle un densimètre permet de suivre la marche de l'opération, d'après la densité du liquide produit. Le réservoir E', comme tous ceux en usage pour emmagasiner l'éther, est complètement clos ; son ouverture F est fermée par une cloche dont les bords, immergés dans une cuvette circulaire garnie d'eau, constituent une fermeture hydraulique. Une pompe X permet d'envoyer le liquide mixte vers un réservoir surélevé E", qui permettra de le laisser écouler dans les appareils destinés à effectuer la séparation de ses composants.

On est parvenu aujourd'hui à régler la marche de l'éthérification avec assez de précision pour qu'il soit possible de supprimer, en marche normale, cette con-

densation préalable du mélange d'alcool, d'éther et d'eau ; on dirige alors directement les vapeurs sortant des saturateurs, par *d'Znn*, vers le *rectificateur* DD, lequel consiste en un appareil distillatoire à colonne, comportant d'ordinaire 27 plateaux. Si le rectificateur est alimenté avec le liquide mixte préalablement condensé,

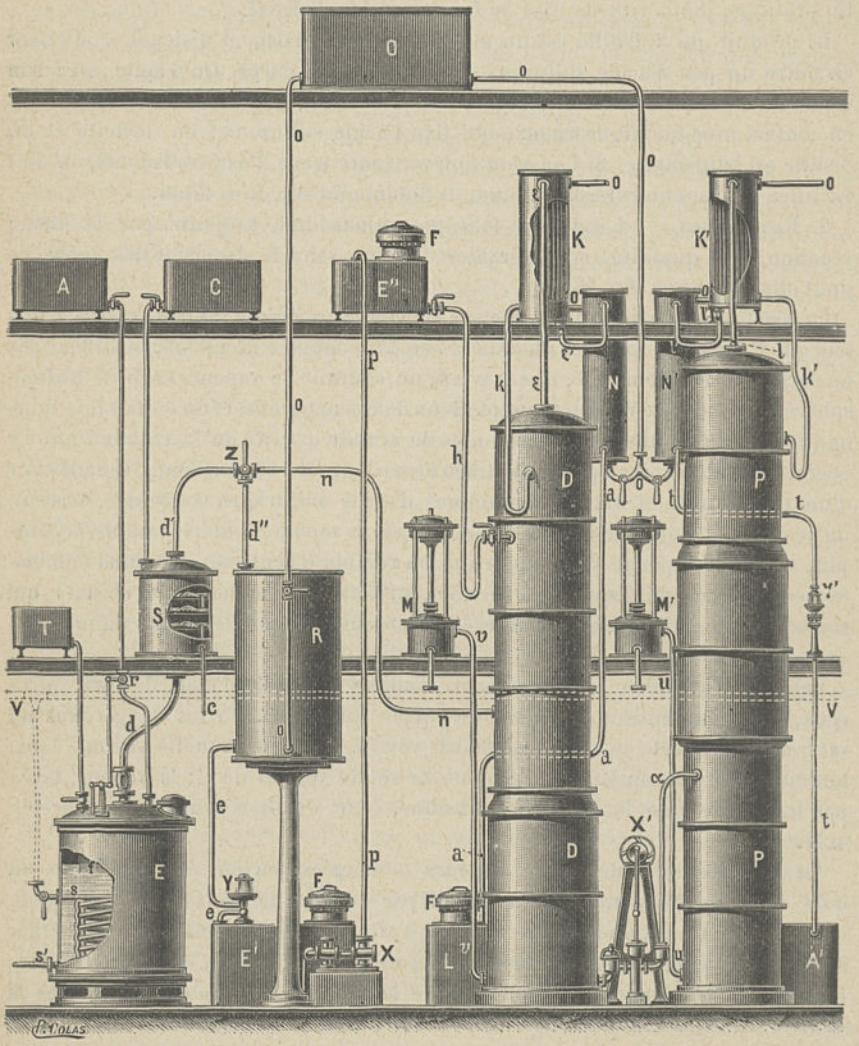


Fig. 55. — Fabrication de l'éther.

celui-ci s'y déverse par *h*, à une assez grande hauteur dans la colonne ; l'alimentation étant faite en vapeurs non préalablement condensées, ces vapeurs sont amenées en *n*, c'est-à-dire beaucoup plus bas dans la colonne. Cette seconde pratique économise notamment le chauffage nécessaire à la vaporisation du liquide.

Dans les deux fonctionnements du rectificateur, un *régulateur* M, mis en mouvement par la pression des vapeurs qui garnissent la colonne, commande l'arrivée par *vv* de la vapeur de chauffage dans la chaudière placée au-dessous de la colonne. Son intervention d'une part, la réfrigération par l'air extérieur en contact avec la paroi métallique des plateaux d'autre part, règlent le travail du système. Les liquides, qui tombent de plateau en plateau, se dépouillent progressivement d'éther, et c'est un mélange d'alcool et d'eau qui arrive dans la chaudière du bas de la colonne. Inversement les vapeurs qui s'élèvent sont de plus en plus riches en éther. Comme on a organisé le chauffage de telle façon que le plateau le plus élevé soit sensiblement à la température d'ébullition de l'éther, la vapeur d'éther s'échappe à peu près seule en ɛɛ.

Un rétrogradateur K, consistant en un réfrigérant maintenu un peu au-dessus de la température d'ébullition de l'éther, effectue une nouvelle purification de la vapeur d'éther qu'on y dirige en ɛɛ, à la sortie du rectificateur. Les impuretés bouillant au-dessus de 35° s'y condensent; un tube *k*, en forme de siphon renversé, reconduit à la colonne le liquide provenant de leur condensation.

Après cette nouvelle purification de sa vapeur, la vapeur d'éther est finalement condensée dans le réfrigérant N et le liquide est emmagasiné dans le réservoir L.

Le mélange d'eau et d'alcool, qui s'est accumulé dans le bas du rectificateur, est traité pour en extraire l'alcool qu'il contient. Une pompe X′ l'envoie dans ce but en α dans un *récupérateur* PP. Celui-ci est une haute colonne de rectification à 43 plateaux (voy. p. 238), fonctionnant d'une manière continue; il est chauffé par un courant de vapeur, arrivant en *uu*, que commande un régulateur M′.

L'eau, principe le moins volatil du mélange, gagne la partie inférieure, et s'écoule au dehors. L'alcool, principe beaucoup plus volatil, dont la vapeur s'est purifiée par la traversée d'un grand nombre de plateaux, va se condenser dans le réfrigérant N′, après avoir été soumise en K′ à une rétrogradation qui augmente encore sa purification. Il va s'emmagasiner en A′, en traversant par *ttt* une éprouvette Y′; il rentrera dans la fabrication.

Ce mode de fabrication est fort économique. En outre, il fournit directement de l'éther presque pur et non les mélanges plus ou moins alcooliques auxquels les anciennes méthodes avaient habitué le commerce.

II. — *Propriétés de l'éther.*

1. Propriétés physiques. — L'éther est un liquide extrêmement mobile et très volatil, doué d'une saveur à la fois brûlante et fraîche; sa vapeur répand une odeur pénétrante et caractéristique. Sa densité à 0° est 0,736. Il bout à 35°. Refroidi vers — 129°, il cristallise en lames incolores, fusibles à — 117°,4. Son coefficient de dilatation est considérable. Sa formation à l'état liquide, et en partant de l'alcool, entraîne une absorption de chaleur de — 0,3 Calorie. Sa combustion dégage + 649 Calories.

L'éther est soluble dans 12 parties d'eau environ; il dissout un trente-cinquième de son volume d'eau. Il se mêle avec l'alcool. Il dissout en petite quantité le soufre et le phosphore, mais abondamment l'iode, le brome et le chlorure ferrique, aurique, mercurique ou platinique; agité avec les solutions aqueuses

de ces chlorures, il en enlève une partie à l'eau. Il dissout abondamment les matières grasses, les résines, les carbures, certains alcalis : cette propriété le rend souvent très utile en analyse organique immédiate. La plupart des sels inorganiques à oxacides sont insolubles dans l'éther.

L'éther du commerce est le plus souvent mélangé d'alcool, ce qui en modifie les propriétés dissolvantes. Par exemple, l'éther alcoolisé dissout le tannin, le collodion et le violet d'aniline, corps insolubles dans l'éther pur; avec le dernier composé, le liquide prend une coloration qui dénonce, avec une grande sensibilité, la présence de l'alcool dans l'éther.

2. Propriétés de la vapeur d'éther. — La vapeur d'éther est extrêmement inflammable; d'autre part elle est lourde et gagne le fond des vases à la manière du gaz carbonique; elle s'écoule ainsi à la surface du sol et se répand au loin, ne se mêlant à l'air qu'avec une certaine lenteur, pour former un mélange combustible et parfois détonant. On peut mettre de l'éther dans un verre et l'enflammer à distance, en plaçant une flamme dans le courant d'air qui emporte la vapeur. Aussi l'éther est-il souvent la cause d'accidents redoutables. Il ne doit jamais être manié au voisinage d'une lumière ou d'un foyer.

L'eau n'éteint pas la flamme de l'éther, car l'éther surnage et prend presque aussitôt l'état gazeux. Cependant l'éther est moins inflammable que certains autres liquides volatils, tels que le sulfure de carbone : un charbon rouge de feu n'enflamme pas l'éther, tandis qu'il allume immédiatement le sulfure de carbone. On peut même rouler un charbon rouge dans l'éther, de façon à en éteindre la surface, puis s'en servir encore pour enflammer le sulfure de carbone; c'est une jolie expérience de cours.

3. L'éther est doué de propriétés anesthésiques fréquemment utilisées.

III. — *Réactions de l'éther.*

1. Chaleur. — L'éther ne commence à se décomposer que vers 450°. Au rouge sombre, il fournit de l'aldéhyde, de l'éthylène, de l'eau et de l'oxyde de carbone. Au rouge vif, on obtient de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'éthylène, de l'acétylène, du gaz des marais, du charbon, etc. La progression de ces réactions est la même qu'avec l'alcool (voy. p. 245).

2. Hydrogène. — Suivant la règle générale, l'hydrogène naissant, c'est-à-dire l'acide iodhydrique à 280°, change l'éther en 2 molécules d'éthane, C^2H^6.

3. Oxygène. — Si l'on enflamme un mélange de vapeur d'éther avec un excès d'oxygène, il y a production d'eau et de gaz carbonique avec une violente explosion :

$$(C^2H^5)^2{=}O + 12\,O = 4\,CO^2 + 5\,H^2O.$$

2° Cette même vapeur donne naissance, par combustion incomplète, à une grande quantité d'acétylène (voy. p. 62 et 64).

3° L'oxydation de l'éther par l'oxygène libre ou par l'air est singulièrement activée par la présence du platine. L'expérience de la lampe sans flamme se réalise avec l'éther plus facilement encore qu'avec l'alcool (voy. p. 247). Dans le mélange complexe que produit l'oxydation de l'éther ainsi pratiquée, figure en quantité notable le *peroxyde d'hexa-oxyméthylène*, $(CH^2O)^6O^3 + 3H^2O$, composé cristallisé, doué de propriétés oxydantes (M. Legler).

4° Agité de temps en temps avec l'eau oxygénée, l'éther se charge de petites quantités d'*alcool vinylique*, $CH^2{=}CH{-}OH$. Celui-ci se forme même dans l'action de l'oxygène de l'air sur l'éther, aussi se rencontre-t-il en faible proportion dans l'éther ordinaire du commerce; sa présence se reconnaît à la production d'un précipité blanc d'*oxychlorure de mercure vinyle*, $Hg^3Cl^2O^2{-}CH{=}CH^2$ ou $Hg^2Cl^2 + HgO{-}O{-}CH{=}CH^2$, quand on agite l'éther avec un mélange limpide de solutions saturées de bicarbonate de potasse (4,5 volumes) et de chlorure mercurique (1 volume).

L'éther humide, qui a éprouvé un commencement d'oxydation à l'air, s'est chargé d'eau oxygénée qui lui communique des propriétés oxydantes. On le purifie de cette impureté en le lavant avec une solution d'acide sulfureux, puis à l'eau alcaline. Quant à l'alcool vinylique, on l'élimine en distillant l'éther sur la phénylhydrazine.

5° A froid, l'ozone s'unit avec l'éther anhydre; le composé ainsi formé est le *peroxyde d'éthyle*, $(C^2H^5)^4O^3$, liquide dense, sirupeux, miscible à l'eau, distillant en partie, puis détonant lorsqu'on le chauffe. Au contact de l'eau, qui le dissout, le peroxyde d'éthyle se décompose en alcool et eau oxygénée; telle est l'origine de l'eau oxygénée qui souille l'éther (M. Berthelot); peu à peu cet oxydant forme lentement de l'aldéhyde, de l'éther éthylacétique, de l'acide acétique, etc.

6° Les acides suroxygénés et les peroxydes agissent sur l'éther comme sur l'alcool.

4. Chlore. — Le chlore attaque l'éther avec une grande violence. En refroidissant fortement ce liquide et en faisant agir le chlore à l'obscurité, on obtient une série de produits de substitution, étudiés surtout par Malaguti. Tels sont:

1° L'*éther monochloré*, $C^2H^5{-}O{-}CHCl{-}CH^3$, liquide, bouillant à 97°.

2° L'*éther dichloré*, $C^2H^5{-}O{-}CHCl{-}CH^2Cl$, qui bout entre 140° et 145°. Les alcalis le décomposent en alcool et acide acétique:

$$C^2H^5{-}O{-}C^2H^3Cl^2 + 3\,KOH = C^2H^5{-}OH + C^2H^3O^2{-}K + 2\,KCl + H^2O;$$

l'eau le dédouble à chaud en alcool et aldéhyde monochloré:

$$C^2H^5{-}O{-}CHCl{-}CH^2Cl + H^2O = C^2H^5{-}OH + CH^2Cl{-}COH + HCl.$$

3° L'*éther trichloré*, $C^2H^5{-}O{-}CHCl{-}CHCl^2$, et l'*éther quadrichloré*, $C^2H^5{-}O{-}CHCl{-}CCl^3$.

Les dérivés de substitution plus avancée ne se produisent que sous l'influence de la lumière. Le dernier terme est l'*éther perchloré*, $C^2Cl^5{-}O{-}C^2Cl^5$, composé cristallisé en octaèdres à base carrée, fusible à 69°. La chaleur le dédouble en éthane perchloré et aldéhyde perchloré:

$$(C^2Cl^5)^2{=}O = C^2Cl^6 + C^2Cl^4O.$$

5. Métaux alcalins. — Ces métaux n'attaquent l'éther que lentement et avec difficulté; l'action s'arrête bientôt.

Les alcalis hydratés sont sans action sur l'éther, même à 100°. Vers 250°, ils le changent en acétates, comme l'alcool (voy. p. 248).

6. Acides. — L'acide sulfurique monohydraté absorbe l'éther; si l'on échauffe légèrement la solution, on obtient de l'acide éthylsulfurique. De même l'acide chlorhydrique produit à 100° de l'éther chlorhydrique, l'acide iodhydrique produit de l'éther iodhydrique, etc. Les acides organiques agissent de la même manière, mais seulement au-dessus de 300°: l'acide acétique, par exemple, donne ainsi naissance à l'éther éthylacétique (M. Berthelot).

CHAPITRE VI

ALCOOLS MONOATOMIQUES DIVERS

§ 1er. — Éthérification des alcools de différentes classes.

1. La théorie générale des alcools monoatomiques et leur liste ont été exposées dans le livre III, chapitre 1er (p. 215 et suiv.).

Leurs propriétés et leurs réactions spécifiques sont analogues à celles de l'alcool ordinaire, dont l'histoire vient d'être développée. Les analogies sont surtout marquées pour les alcools primaires ; on a vu plus haut (p. 218 et suiv.) les différences qui caractérisent les alcools secondaires et les alcools tertiaires.

2. Éthers. — Les *conditions de l'éthérification* de l'alcool ordinaire nous étant maintenant connues, nous ajouterons ici, aux différences qui viennent d'être rappelées, celles résultant des conditions d'éthérification spéciales à chaque espèce d'alcools.

Les *alcools primaires* monoatomiques s'éthérifient comme l'alcool ordinaire. Dans l'éthérification directe la limite est la même. On doit ajouter cependant que les alcools primaires d'une même série homologue, les alcools $C^nH^{2n+2}O$, par exemple, lorsqu'on les éthérifie directement par un même acide, se combinent à lui avec des rapidités sensiblement égales, quels que soient leurs poids moléculaires: l'alcool éthylique, C^2H^6O, se combine avec la même vitesse que l'alcool amylique, $C^5H^{12}O$, ou même que l'alcool éthalique, $C^{16}H^{34}O$. Ce fait contraste avec celui observé pour l'éthérification par les acides homologues (p. 253).

Les *alcools secondaires* s'éthérifient directement beaucoup moins vite que les alcools primaires. De plus, la limite de leur éthérification directe, assez variable d'ailleurs, est toujours inférieure à celle des alcools primaires: avec des mélanges d'acide et d'alcool à molécules égales, elle oscille entre 50 et 63 pour 100.

Quant aux *alcools tertiaires*, leur éthérification directe ne porte jamais que sur une très faible proportion: de 0,5 à 7,3 pour 100, avec des mélanges à molécules égales. La différence avec les autres alcools est tellement marquée qu'il est possible de l'utiliser à la distinction des alcools tertiaires (Menschutkin).

3. Propriétés physiques. — Les propriétés physiques des éthers des divers alcools donnent lieu à des observations semblables à celles formulées plus haut pour les éthers éthyliques (p. 360). Les points d'ébullition des alcools homologues s'élevant régulièrement avec la valeur de n dans leur formule générale, les points d'ébullition des éthers, formés par ces alcools homologues avec un même acide, s'élèvent en suivant la même loi ; par exemple, les homologues de l'alcool éthylique présentant des points d'ébullition qui s'accroissent de 19°

environ (voy. p. 227) pour une différence d'une unité en plus dans la valeur de n, il en sera de même pour leurs éthers formés avec un même acide.

Ces relations sont très régulières entre homologues véritables. Elles ne le sont plus quand on rapproche les éthers d'un alcool primaire de ceux d'un alcool secondaire ou tertiaire par exemple. On a vu plus haut, en effet, que la température d'ébullition d'un alcool secondaire est moins élevée que celle de l'alcool primaire de même composition, et plus élevée que celle de l'alcool tertiaire isomérique.

4. Nous allons résumer maintenant l'histoire des principaux alcools monoatomiques.

A. —Alcools saturés d'hydrogène.

$C^nH^{2n+2}O$. C^nH^{2n+1}–OH.

§ 2. — Alcool méthylique.

CH^4O. CH^3–OH.

1. L'alcool méthylique, appelé aussi *esprit-de-bois*, *méthylène*, *carbinol* ou [*méthanol*], est le plus simple de tous. Entrevu par Boyle en 1661, il a été découvert par Taylor en 1812 dans les produits de la distillation sèche du bois, mais il n'a été étudié et caractérisé qu'en 1835, par Dumas et Peligot. Sa synthèse a été réalisée en 1857, par M. Berthelot. C'est le seul homologue inférieur de l'alcool éthylique, dont il diffère par CH^2 en moins.

L'alcool méthylique se rencontre à l'état libre dans les fruits non murs de divers *Heracleum*, de *Pastinaca sativa* et d'*Anthriscus cerefolium*.

2. Formation. — 1° L'alcool méthylique peut être formé synthétiquement au moyen de *méthane*, CH^4, comme nous l'avons indiqué déjà (voy. p. 90) : la réaction du chlore sur le méthane produit l'éther méthylchlorhydrique, qui, décomposé à chaud par la potasse aqueuse, fournit l'alcool méthylique :

$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl ;$$
$$CH^3\text{–}Cl + KOH = CH^3\text{–}OH + KCl.$$

La transformation du méthane en alcool méthylique dégage + 43,5 Calories.

2° Les *éthers méthyliques*, décomposés par les alcalis, reproduisent l'alcool méthylique. C'est ce qui arrive, par exemple, avec l'éther méthylsalicylique dont est constituée pour la plus grande partie l'essence de *Gaultheria procumbens* (Cahours), et que l'on extrait encore de divers autres végétaux.

Le foin, le maïs, le lierre, l'ortie, etc., quand on les distille avec l'eau, fournissent de l'alcool méthylique dont on attribue l'origine à des éthers composés provenant de la plante.

3° La *méthylamine*, traitée par l'acide nitreux, produit de l'éther méthylnitreux (W. Hofmann) et, consécutivement, de l'alcool méthylique par hydratation de cet éther :

$$CH^3\text{–}AzH^2 + 2\,AzO^2H = CH^3\text{–}AzO^2 + Az^2 + 2\,H^2O ;$$
$$CH^3\text{–}AzO^2 + H^2O = CH^3\text{–}OH + AzO^2\text{–}H.$$

Une réaction analogue engendre de l'éther méthylnitreux avec divers alcalis organiques naturels, avec la *brucine* par exemple.

4° Enfin l'alcool méthylique se produit, en même temps que certains de ses éthers, dans la décomposition pyrogénée du bois, de la colophane ou des vinasses de betteraves préalablement évaporées.

3. Préparation. — C'est des produits de la distillation sèche du bois que l'industrie retire l'alcool méthylique. Pour effectuer cette distillation, on porte le bois au rouge dans des vases de tôle *a* (fig. 56). Le bois se décompose ; il laisse un résidu de charbon, tandis que les produits volatilisés se rendent par le tube *b*

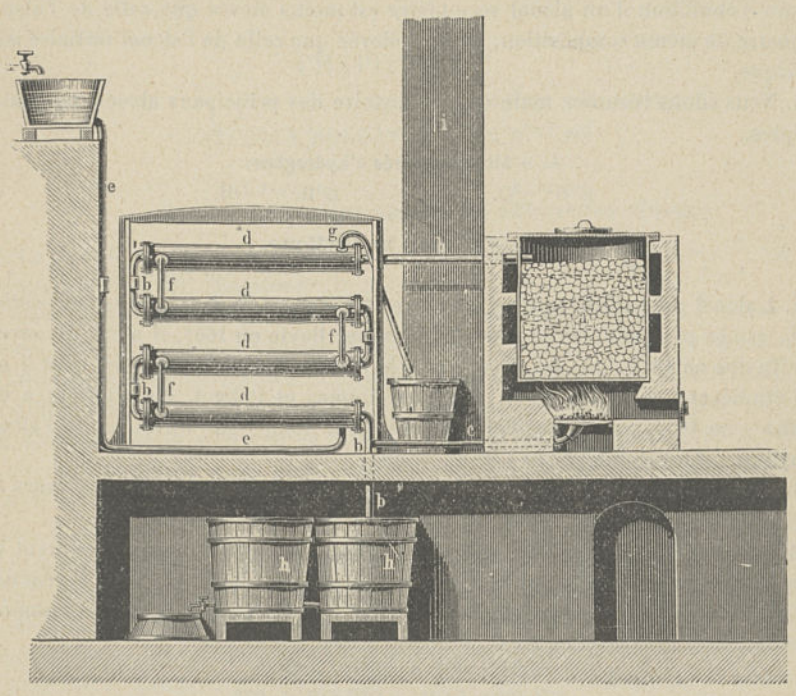


Fig. 56. – Distillation du bois.

dans un réfrigérant *ddd*. Les liquides condensés s'écoulent dans des réservoirs *hh*, et les gaz non condensables sont conduits par le tube *c* dans les foyers, où l'on utilise la chaleur de leur combustion. Les matières recueillies en *h* renferment de l'alcool méthylique à la dose de trois centièmes environ. La purification de cet alcool est difficile, parce qu'il est associé à l'acide acétique, à des acétones, à des hydrocarbures, à du diméthylacétal et à des composés pyrogénés très divers, dont une partie se sépare sous forme de goudron.

1° Après avoir éliminé par décantation les produits goudronneux des liqueurs aqueuses, on distille celles-ci de manière à recueillir environ un dixième de leur volume ; l'alcool méthylique passe avec les autres composés les plus volatils. Le produit condensé, très chargé d'acide acétique, est alors neutralisé par la chaux, puis distillé et enfin rectifié dans un appareil à colonne, semblable à celui en usage pour la rectification de l'alcool ordinaire (fig. 47, p. 239). On obtient ainsi de l'alcool méthylique ne renfermant plus que fort peu d'acétone ordinaire, d'éther méthylacétique et de carbures.

2° Pour en compléter la purification, on peut le changer en *éther méthyloxa-*

lique neutre, qui est cristallisé et dès lors facile à purifier. A cet effet, on opère comme il a été dit plus haut pour préparer l'éther éthyloxalique (p. 277), mais avec des poids égaux d'acide oxalique desséché et d'alcool méthylique bien privé d'eau. L'éther cristallise après distillation ; on l'égoutte, on l'exprime, puis on le décompose en le distillant sur un lait de chaux. On déshydrate l'alcool méthylique comme l'alcool éthylique, au moyen de la chaux vive et d'une dernière rectification.

On peut encore le purifier en le changeant en éther formique ou en éther benzoïque, qu'on rectifie à point fixe et qu'on saponifie.

On peut enfin, pour purifier l'alcool méthylique, le combiner avec le chlorure de calcium sec, ce qui donne un composé cristallisé, qu'un chauffage à 100° ne détruit pas, alors qu'il provoque la vaporisation des autres substances bouillant vers la même température que l'alcool méthylique ; en ajoutant ensuite de l'eau et distillant, la combinaison se détruit ; on recueille un mélange d'alcool méthylique et d'eau, dont on extrait l'alcool comme il vient d'être dit.

4. Propriétés. — L'alcool méthylique ressemble beaucoup à l'alcool éthylique. C'est un liquide mobile, doué d'une odeur spiritueuse, très franche lorsqu'il est exempt de produits empyreumatiques. Sa densité à 0° est 0,814. Il bout à 64°,8, avec des soubresauts. Il brûle avec une flamme pâle et peu éclairante. Sa formation à partir des éléments dégage + 62,4 Calories; sa combustion produit + 170,6 Calories.

Il se mêle à l'eau en toutes proportions et avec contraction ; il est séparé de cette solution par le carbonate de potasse, mais non par le chlorure de calcium.

Les actions dissolvantes de l'alcool méthylique sont en général intermédiaires entre celles de l'eau et celles de l'alcool éthylique.

5. Action de la chaleur. — L'alcool méthylique commence à se décomposer vers 400°, c'est-à-dire à une température plus basse que l'alcool ordinaire.

Au rouge, il fournit de l'oxyde de carbone, du méthane, de l'acétylène et des dérivés de l'acétylène (éthylène, benzine, etc.).

6. Hydrogène. — Traité par l'acide iodhydrique, il se change d'abord en éther méthyliodhydrique, qui se change lui-même en méthane dans les conditions déjà indiquées (p. 86).

7. Oxygène. — 1° L'oxygène libre et la vapeur d'alcool méthylique brûlent au rouge, avec formation d'eau et de gaz carbonique.

2° En présence du noir de platine, l'oxydation se produit dès la température ordinaire, mais moins nettement qu'avec l'alcool ordinaire. Elle donne naissance à l'*acide formique*, CH^2O^2, et à l'eau :

$$CH^3\text{-}OH + 2\,O = CHO^2\text{-}H + H^2O.$$

Au rouge sombre, en présence de la mousse de platine ou mieux du cuivre métallique et surtout du coke, un mélange d'air et de vapeur d'alcool méthylique produit en abondance l'*aldéhyde formique*, CH^2O, par une réaction que l'on utilise pour la préparation de ce dernier.

3° Les acides suroxygénés et les peroxydes métalliques additionnés d'acide sulfurique, transforment aussi l'alcool méthylique en acide formique, puis en gaz carbonique. En même temps, on observe la production de l'*aldéhyde formique* et du *méthylal diméthylique*, $CH^2=(O\text{-}CH^3)^2$, liquide analogue à l'acétal et bouillant à 42°.

4° Enfin la vapeur d'alcool méthylique, dirigée sur la chaux sodée chauffée vers 250°, donne également naissance à l'acide formique avec dégagement d'hydrogène :

$$CH^3\text{-}OH + NaOH = CHO^2\text{-}Na + 2H^2.$$

8. Chlore. — Le chlore attaque énergiquement l'alcool méthylique : le produit final est un corps cristallisé, $CHCl^3O$ (Cloez).

9. Métaux. — Les métaux alcalins se dissolvent dans l'alcool méthylique, avec dégagement d'hydrogène et formation de *méthylates* cristallisables, $CH^3\text{-}OK$ ou $CH^3\text{-}ONa$. Il forme également avec la baryte un méthylate cristallisé, $(CH^3\text{-}O)^2Ba$.

A chaud, le zinc en poussière réduit l'alcool méthylique en donnant surtout de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, avec des traces de méthane (M. Jahn).

Certains chlorures métalliques se combinent à l'alcool méthylique. Comme il a été dit, le chlorure de calcium donne ainsi avec lui un composé cristallisé en grandes tables, $CaCl^2 + 4CH^4O$, non décomposable à 100°.

10. Acides. — Les acides donnent naissance à des éthers, suivant des réactions toutes pareilles à celles qu'ils exercent sur l'alcool ordinaire. Nous allons décrire quelques-uns de ces composés.

I. — Éthers méthyliques formés par les acides minéraux.

1. Éther méthylchlorhydrique, $CH^3\text{-}Cl$. — Voy. *Formène monochloré*, p. 90.

2. Éther méthylbromhydrique, $CH^3\text{-}Br$. — Gaz liquéfiable par le froid. Densité à 0° : 1,732. Bout à 4°,3. Se prépare comme l'éther éthylbromhydrique (p. 263), avec 13,3 parties de phosphore rouge, 80 parties d'alcool méthylique et 80 parties de brome ; on condense en refroidissant au mélange réfrigérant.

3. Éther méthyliodhydrique, $CH^3\text{-}I$. — Liquide. Densité à 0° : 2,119. Bout à 43°. Se prépare comme l'éther éthyliodhydrique (p. 263). C'est un réactif fort usité. On le conserve à l'obscurité.

4. Éthers méthylsulfhydriques. — Ces éthers sont au nombre de trois :

1° L'*éther méthylsulfhydrique neutre*, $(CH^3)^2{=}S$, liquide, de densité 0,845 à 22°, bouillant à 41° ;

2° L'*acide méthylsulfhydrique*, $CH^3\text{-}S\text{-}H$, monobasique, appelé aussi *méthylmercaptan*, bouillant à 21° et donnant des sels de la forme $CH^3\text{-}S\text{-}M$;

3° L'*éther méthylique bisulfuré*, $(CH^3)^2{=}S^2$, liquide bouillant à 112°, de densité 1.064 à 0°.

Ces composés donnent des dérivés analogues à ceux fournis par les éthers éthyliques correspondants : acide sulfonique, sulfones, mercaptals, mercaptols, etc. (voy. p. 264 et suiv.).

5. Éther méthylnitrique, $CH^3\text{-}AzO^3$. — Cet éther (Dumas et Peligot) est plus facile à préparer que l'éther éthylnitrique. On mélange 2 parties d'acide sulfurique avec 1 partie d'alcool méthylique, et l'on fait agir le liquide froid sur 1 partie de nitrate de potasse en poudre. La réaction s'accomplit d'elle-même. On verse le produit dans l'eau, on lave avec le même véhicule le liquide qui se sépare, et on le rectifie en évitant de surchauffer.

On l'obtient encore en versant peu à peu de l'alcool méthylique pur dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, agité et refroidi avec soin, puis précipitant par l'eau.

Le meilleur mode de production de cet éther consiste à opérer avec l'alcool méthylique, l'acide nitrique et l'urée, ainsi qu'il a été dit pour l'éther éthylnitrique (p. 268).

Après avoir été rectifié plusieurs fois sur du massicot, l'éther méthylnitrique constitue un liquide neutre, peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur aromatique. Sa densité à 15° est 1,2167. Il bout à 66°. Sa distillation exige des précautions : il détone par la chaleur, à une température supérieure à 150°.

Sa décomposition par la potasse en solution aqueuse concentrée produit de l'*oxyde de méthyle*, conformément à ce qui a été dit à l'occasion de l'éther éthylnitrique (p. 269) : si l'on place sous une éprouvette pleine de mercure un peu d'éther méthylnitrique et de potasse, au bout de quelques jours, l'éprouvette est garnie d'oxyde de méthyle gazeux (M. Berthelot).

L'ammoniaque change l'éther méthylnitrique en *nitrate de méthylamine* (Juncadella), conformément à une réaction générale (p. 258) :

$$C^2H^3\text{-}AzO^3 + AzH^3 = CH^3\text{-}AzH^2\text{=}AzO^3H.$$

6. Éther méthylnitreux, $CH^3\text{-}AzO^2$. — Cet éther (Strecker) se prépare en chauffant l'alcool méthylique avec l'acide azotique et un réducteur tel que le cuivre métallique ou l'acide arsénieux. On condense les produits dans un mélange réfrigérant. Sa densité à + 15° est 0,99. Il bout à — 12°.

7. Éthers méthylsulfuriques. — Ils ont été préparés pour la première fois par Dumas et Peligot.

1° L'*éther méthylsulfurique neutre*, $(CH^3)^2\text{=}SO^4$, se produit en distillant très lentement un mélange de 1 partie d'alcool méthylique et de 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré. On agite le liquide distillé avec une solution concentrée de chlorure de calcium, puis on le rectifie sur la baryte anhydre.

C'est un liquide oléagineux, peu soluble dans l'eau, d'une densité égale à 1,324 à 22°. Il bout à 188°. L'eau le décompose, surtout à chaud, en alcool méthylique et acide méthylsulfurique; ce dernier peut être complètement dédoublé par une action prolongée de l'eau.

2° L'*éther méthylsulfurique acide*, $CH^3\text{-}SO^4\text{-}H$, ou *acide méthylsulfurique*, se prépare comme l'acide éthylsulfurique (p. 270). Il est cristallisable. Ses sels sont solubles et bien cristallisés : $CH^3\text{-}SO^4\text{-}M$.

8. Isomères de l'éther méthylcyanhydrique, $CH^3\text{-}CAz$. — Lorsqu'on cherche à préparer cet éther, les produits obtenus présentent des phénomènes d'isomérie tout pareils à ceux dont il a été question à propos de l'éther éthylcyanhydrique (p. 267). Suivant les réactions employées, on obtient soit le *nitrile méthylamiformique*, soit le *nitrile acétique*, soit enfin les deux nitriles mélangés (voy. aux *amides*) ; dans aucun cas on n'obtient le véritable éther méthylcyanhydrique, c'est-à-dire un corps saponifiable par l'eau en donnant l'alcool méthylique et l'acide cyanhydrique.

II. — Éthers méthyliques formés par les acides organiques.

1. Éther méthylformique, $CH^3\text{-}CHO^2$. — Ce corps se prépare comme l'éther éthylformique (voy. p. 274). Sa densité à 0° est 0,998. Il bout à 33°,4.

2. Éther méthylacétique, $CH^3\text{-}C^2H^3O^2$. — Découvert par Dumas et Peligot, il se prépare comme l'éther éthylacétique, en distillant un mélange d'acétate de

soude sec, d'alcool méthylique et d'acide sulfurique (voy. p. 000). Il existe dans l'esprit-de-bois brut.

C'est un liquide neutre, assez soluble dans l'eau, bouillant à 56°. Sa densité à 0° est 0,956.

Ce corps est isomère avec l'*éther éthylformique*, C^2H^5-CHO^2. Non seulement les compositions sont les mêmes, mais les propriétés physiques sont à peu près identiques; les deux éthers ont la même densité à l'état liquide, le même point d'ébullition, le même coefficient de dilatation, le même indice de réfraction. Les différences qu'on peut signaler entre eux ne surpassent guère les erreurs d'observation. Ils ne sont cependant pas identiques : traité par la potasse, l'éther méthylacétique reproduit l'alcool méthylique et l'acide acétique, tandis que, sous l'action du même réactif, l'éther éthylformique régénère l'acide formique et l'alcool éthylique. Ce sont des corps *métamères* (voy. p. 36).

Les exemples d'isomérie de ce genre sont fort nombreux dans les éthers formés par les alcools et les acides homologues.

3. Éther méthylbutyrique, CH^3-$C^4H^7O^2$. — L'éther de l'acide butyrique normal bout à 102° ; sa densité est 0,919 à 0°.

4. Éther méthylbenzoïque, CH^3-$C^7H^5O^2$. — Sa densité à 0° est 1,103. Il bout à 199°. Son odeur agréable le fait employer en parfumerie sous le nom d'*essence de Niobé*.

5. Éther méthylcinnamique, CH^3-$C^9H^7O^2$. — Cet éther présente une odeur très suave que la parfumerie utilise. Il est cristallisé et fusible à 36°; il bout à 260°.

6. Éther méthylsalicylique, CH^3-$C^7H^5O^3$. — Cet éther a pour densité à 0° : 1,197. Il bout à 223°. Il constitue, pour la plus grande partie, l'essence de *Gaultheria procumbens* ou *essence de wintergreen* (Cahours), ainsi que les essences de diverses plantes du genre *Gaultheria*. Il prend naissance aux dépens de certains principes contenus dans plusieurs *Polygala* ou dans le *Monotropa hypopythis* (M. Bourquelot).

7. Éther méthyloxalique neutre, $(CH^3)^2$=C^2O^4. — On a indiqué plus haut (p. 291) la préparation de cet éther remarquable par sa cristallisation. Il fond à 51°. Il bout à 163°.

III. — *Éthers-oxydes.*

1. Éther méthylique, CH^3-O-CH^3 ou $(CH^3)^2$=O. — La réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool méthylique donne lieu aux mêmes phénomènes qu'avec l'alcool éthylique. On a vu plus haut (p. 293) dans quelles conditions elle fournit l'*acide méthylsulfurique* et l'*éther méthylsulfurique neutre*.

Quand on chauffe un mélange de 1 partie d'alcool méthylique avec 2 parties d'acide sulfurique, il ne tarde pas à se dégager un gaz qui est l'éther méthylique, *oxyde de méthyle* ou [*méthanoxyméthane*] (Dumas et Peligot). On lave ce gaz avec une solution concentrée de potasse et on le recueille sur le mercure. Il s'est formé par les réactions suivantes :

$$CH^3\text{-}OH + SO^4H^2 = CH^3\text{-}SO^4H + H^2O ;$$
$$CH^3\text{-}SO^4H + CH^3\text{-}OH = CH^3\text{-}O\text{-}CH^3 + SO^4H^2.$$

C'est un gaz doué d'une odeur éthérée. Il est liquéfié par le froid (M. Berthelot) et bout alors à — 23°,6; la chaleur qu'il absorbe pour se volatiliser a été utilisée comme source de froid. Sa formation à l'état gazeux dégage + 50,8 Ca-

lories. Sa chaleur de combustion est égale à + 344,2 Calories. Il est très soluble dans l'eau (37 volumes à 18°), dans l'alcool et dans l'éther.

2. Éther éthylméthylique, CH^3-O-C^2H^5. — Cet éther mixte, dit aussi [*éthanoxyméthane*], se produit par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur l'alcool éthylique sodé (M. Williamson) :

$$CH^3\text{-}I + C^2H^5\text{-}ONa = CH^3\text{-}O\text{-}C^2H^5 + NaI.$$

Il est gazeux, mais condensable par le froid en un liquide bouillant à + 11°.

§ 3. — Alcools propyliques.

C^3H^7-OH.

I. — *Alcool propylique primaire.*

CH^3-CH^2-CH^2-OH.

1. L'*alcool propylique primaire* appelé aussi *alcool tritylique*, *éthylcarbinol* ou [*propanol* 1], a été découvert en 1853 par Chancel dans les résidus de la rectification des esprits de marc. Son étude a été développée par MM. I. Pierre et Puchot.

2. Il a été formé par les méthodes générales, en partant du *propane*, C^3H^8 (Schorlemmer), de l'*aldéhyde propionique*, C^2H^5-COH (M. Rossi), de l'*acide propionique*, C^2H^5-CO^2H (M. Linnemann), etc.

La chaleur de formation, à partir des éléments, + 76,6 Calories, est sensiblement la même pour les deux alcools propyliques (M. Berthelot).

3. C'est un liquide mobile, soluble dans l'eau en toutes proportions, bouillant à 97°,4. Sa densité à 0° est 0,820. Ses réactions sont analogues à celles de l'alcool éthylique.

Oxydé, il fournit l'*aldéhyde propionique*, C^3H^6O, et l'*acide propionique*, $C^3H^6O^2$.

Il s'éthérifie comme l'alcool éthylique.

II. — *Alcool propylique secondaire.*

CH^3-CH(OH)-CH^3.

1. L'alcool propylique secondaire, désigné le plus souvent sous le nom d'*alcool isopropylique*, est appelé aussi *hydrate de propylène*, *diméthylcarbinol* ou [*propanol* 2]. Il a été découvert par M. Berthelot en 1855, puis reproduit au moyen de l'acétone en 1862, par M. Friedel.

Il se forme dans l'hydratation du *propylène* (p. 115).

2. Préparation. — On le prépare : 1° en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'*acétone* (1 volume) en présence de l'eau (5 volumes) :

$$\text{(Acétone) } CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2 = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3.$$

On ajoute peu à peu l'amalgame, de manière à prolonger l'action pendant plusieurs jours. On sépare ensuite l'alcool isopropylique en chargeant le liquide de carbonate de potasse, puis on le purifie par distillation (M. Friedel).

Dans la même hydrogénation, il se forme simultanément un glycol ditertiaire, la *pinacone* ou *glycol tétraméthyléthylénique :*

$$\text{(Acétone) } 2\,(CH^3)^2{=}CO + 2\,H = (CH^3)^2{=}C(OH)\text{-}C(OH){=}(CH^3)^2 \text{ (Pinacone).}$$

2° On maintient en ébullition l'*éther isopropyliodhydrique* avec de l'eau et de l'oxyde de plomb hydraté (M. Flawitzky) :

$$2\,CH^3\text{-}CHI\text{-}CH^3 + Pb{=}(OH)^2 = 2\,CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 + PbI^2.$$

L'éther isopropyliodhydrique, un propane iodé, s'obtient lui-même aisément, en faisant agir simultanément l'iode et le phosphore, c'est-à-dire l'acide iodhydrique naissant, sur la glycérine.

3. Propriétés. — L'alcool isopropylique est liquide, soluble dans l'eau en toutes proportions. Il bout à 83°. Sa densité à 15° est 0,791.

Il donne par oxydation l'*aldéhyde propionique secondaire* ou *acétone ordinaire*, CH^3-CO-CH^3, mais pas d'acide en C^3. Cette réaction le différencie nettement de l'alcool propylique primaire.

§ 4. — Alcools butyliques.

C^4H^9-OH.

1. On connaît quatre alcools butyliques : l'un est primaire et normal, un autre primaire mais non normal, un troisième secondaire, et le quatrième tertiaire.

2. Alcool butylique primaire normal, CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-OH. — Appelé aussi *propylcarbinol* ou [*butanol* 1], cet isomère a été découvert par MM. Lieben et Rossi, qui l'ont obtenu en fixant l'hydrogène sur l'*aldéhyde butylique normal*, CH^3-CH^2-CH^2-COH, dérivé lui-même de l'*acide butyrique normal*, CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H.

Il se forme en quantité importante dans la fermentation que fait subir à la glycérine, en solution diluée, un microbe particulier, le *Bacillus butylicus* (Fitz).

C'est un liquide réfringent, soluble dans 12 fois son poids d'eau froide, bouillant à 117° ; sa densité à 0° est 0,824.

Oxydé, il fournit l'*aldéhyde butyrique normal*, puis l'*acide butyrique normal*.

3. Alcool isobutylique, $(CH^3)^2$=CH-CH^2-OH. — C'est un alcool butylique primaire non normal ; il est appelé aussi *alcool butylique de fermentation*, *isopropylcarbinol* ou [*méthyl* 2-*propanol*]. Il a été découvert par Wurtz en 1854, dans l'alcool amylique brut du commerce. Il existe à l'état d'éther angélique et d'éther butyrique dans l'essence de camomille romaine.

C'est un liquide incolore, bouillant à 108°,5, de densité 0,817 à 18°, soluble dans 10 fois son poids d'eau.

Par oxydation, il se change en *aldéhyde isobutyrique*, $(CH^3)^2$=CH-COH, et en *acide isobutyrique*, $(CH^3)^2$=CH-CO^2H.

Décomposé à chaud par le zinc en poussière, il donne de l'*isobutylène*, $(CH^3)^2$=C=CH^2, et de l'eau.

4. Alcool butylique secondaire, CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^3. — L'alcool butylique secondaire est appelé aussi *hydrate de butylène*, *méthyléthylcarbinol* ou [*butanol* 2]. Il a été obtenu par M. de Luynes en hydratant l'*isobutylène*, $(CH^3)^2$=C=CH^2, dérivé de l'alcool isobutylique par déshydratation (voy. p. 116) : ce carbure s'unit à l'acide iodhydrique en formant simultanément l'éther butyliodhydrique secondaire et l'éther butyliodhydrique tertiaire, ce qui exige une transformation moléculaire profonde :

$$(CH^3)^2=C=CH^2 + HI = CH^3-CHI-CH^2-CH^3 ;$$

l'éther iodhydrique secondaire, saponifié par les méthodes ordinaires, produit l'alcool correspondant.

Le même éther butyliodhydrique secondaire prend naissance dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'*érythrite*, $C^4H^{10}O^4$, ainsi que dans la combinaison de l'acide iodhydrique avec le *butylène normal*, CH^2=CH-CH^2-CH^3.

Enfin on a vu plus haut (p. 230) qu'il résulte de la décomposition par l'eau du composé provenant de la combinaison de l'acétaldéhyde avec le zinc-éthyle.

L'alcool butylique secondaire est un liquide à odeur forte, bouillant à 99°, de densité 0,827 à 0°.

Chauffé à 250°, en vase clos, il se déshydrate en donnant le *pseudobutylène*, $CH^3-CH=CH-CH^3$ (voy. p. 116).

Par oxydation, il donne un acétone particulier, la *méthyléthylcétone*, $CH^3-CO-CH^2-CH^3$.

5. Alcool butylique tertiaire, $(CH^3)^3\equiv C-OH$. — On l'appelle aussi *triméthylcarbinol* ou [*méthyl 2-propanol* 2] ; il a été le premier alcool tertiaire connu. Il a été découvert en 1863 par Boutlerow, qui l'a obtenu au moyen de réactions déjà indiquées (p. 231). Il prend en outre naissance dans un assez grand nombre de circonstances. Les suivantes permettent de le préparer aisément par transformation de l'alcool butylique secondaire :

1° L'*éther isobutyliodhydrique*, traité par l'acétate d'argent, donne de l'iodure d'argent et l'éther acétique de l'alcool butylique tertiaire ; ce dernier éther, saponifié, fournit l'alcool tertiaire (Boutlerow).

2° L'*isobutylène*, dérivé de l'alcool secondaire, chauffé avec un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'eau, produit l'éther sulfurique acide de l'alcool tertiaire ; cet éther sulfurique acide, distillé avec beaucoup d'eau alcaline, donne l'alcool libre (Boutlerow).

3° L'*alcool isobutylique*, saturé d'acide chlorhydrique gazeux, puis chauffé avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, produit un mélange d'éther butylchlorhydrique secondaire et d'éther butylchlorhydrique tertiaire. Le dernier est seul saponifié quand on chauffe le mélange à 100°, en vase clos, avec 6 fois son poids d'eau (M. Freund). L'alcool tertiaire ainsi engendré se sépare de la liqueur aqueuse par addition de carbonate de potasse.

L'alcool butylique tertiaire est cristallisé. Il est fusible à 25° et bout à 83° ; sa densité est 0,779 à 30° (surfondu). Il se combine à l'eau pour donner un hydrate, $2\,C^4H^{10}O + H^2O$, liquide, bouillant à 80°, de densité 0,827 à 0°.

Oxydé, il donne de l'acétone ordinaire, C^3H^6O, du gaz carbonique et de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$.

6. La chaleur de formation des divers alcools butyliques est sensiblement la même, ainsi que leur chaleur de combustion, laquelle s'élève à + 636,7 Calories (M. Louguinine).

§ 5. — Alcools amyliques.

$C^5H^{11}-OH$.

1. Les trois pentanes connus (p. 108), à ne considérer seulement que les formules qui leur sont attribuées, peuvent donner, par substitution de OH à H, huit alcools amyliques isomères :

1° *Pentane normal*.....	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$,
(*a*) Alcool amylique normal primaire.....	$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH$,
(*b*) — — — secondaire.....	$CH^3-CH^2-CH^2-CH(OH)-CH^3$,
(*c*) — — — —	$CH^3-CH^2-CH(OH)-CH^2-CH^3$,
2° *Méthylbutane* ou *diméthyléthylméthane*.....	$CH^3-CH^2-CH=(CH^3)^2$,
(*d*) Alcool amylique primaire non normal.....	$CH^2(OH)-CH^2-CH=(CH^3)^2$,

(*e*) Alcool amylique primaire non normal..... $CH^3-CH^2-CH\begin{cases}CH^2(OH)\\CH^3\end{cases}$,

(*f*) — — second. — ..... $CH^3-CH(OH)-CH=(CH^3)^2$,

(*g*) Alcool amylique tertiaire..... $CH^3-CH^2-C(OH)=(CH^3)^2$;

3° *Tétraméthylméthane* ou *diméthylpropane*..... $(CH^3)^2=C=(CH^3)^2$,

(*h*) Alcool amylique primaire non normal..... $(CH^3)^2=C\begin{cases}CH^2(OH)\\CH^3\end{cases}$.

En réalité, on connaît sept alcools amyliques isomères, auxquels on donne les sept premières formules précédentes ; un alcool que représenterait la formule (*h*) n'a pas été isolé. Cinq de ces alcools n'offrent qu'un intérêt limité ; nous n'en parlerons que très brièvement. Deux autres alcools, les deux alcools primaires dérivés du méthylbutane (*d* et *e*) présentent, au contraire, dans leurs histoires des faits importants.

2. Alcool amylique normal primaire (*a*), $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH$. — Appelé aussi [*pentanol* 1], il s'obtient par hydrogénation de l'*aldéhyde valérianique normal*, $CH^3-(CH^2)^3-COH$ (MM. Lieben et Rossi) et par saponification de l'éther amylchlorhydrique, $CH^3-(CH^2)^3-CH^2-Cl$, dérivé du pentane normal.

C'est un liquide, de densité 0,829 à 0°, bouillant à 137°. Il est insoluble dans l'eau.

3. Méthylpropylcarbinol (*b*), $CH^3-CH^2-CH^2-CH(OH)-CH^3$. — Cet alcool secondaire normal [*pentanol* 2] résulte de l'hydrogénation de la *méthylpropylcétone*, $CH^3-CH^2-CH^2-CO-CH^3$ (M. Friedel), ou de la réaction du *zinc-propyle*, $(CH^3-CH^2-CH^2)^2=Zn$, sur le *chlorure acétique*, CH^3-COCl (M. Markownikoff). Il bout à 118°,5, a pour densité 0,824 à 0° et se dissout dans 6 fois son volume d'eau.

4. Diéthylcarbinol (*c*), $CH^3-CH^2-CH(OH)-CH^2-CH^3$. — Ce [~~propanol~~ pentanol 3] s'obtient (voy. p. 230) en traitant par le zinc un mélange d'éther éthylformique et d'éther éthyliodhydrique, c'est-à-dire en traitant l'*éther éthylformique* par le *zinc-éthyle*, et décomposant ensuite le produit par l'eau (MM. Saytzeff et Wagner). Il est liquide, bout à 116°,5 et a pour densité 0,831 à 0°. Oxydé, il donne la *diéthylcétone*, $C^2H^5-CO-C^2H^5$.

5. Méthylisopropylcarbinol (*f*), $CH^3-CH(OH)-CH=(CH^3)^2$. — On l'appelle aussi *alcool isoamylique secondaire* et [*méthyl* 2-*butanol* 3]. Il s'obtient par hydrogénation de la *méthylisopropylcétone*, $CH^3-CO-CH=(CH^3)^2$, ainsi que par l'action du *zinc-méthyle*, $(CH^3)^2=Zn$, sur le *chlorure acétique chloré*, $CH^2Cl-CO-Cl$. Il bout à 112°,5, a pour densité 0,833 à 0°.

6. Hydrate d'amylène (*g*), $CH^3-CH^2-C(OH)=(CH^3)^2$. — Cet alcool tertiaire est encore nommé *diméthyléthylcarbinol* et [*méthyl* 2-*butanol* 2]. On le produit en hydratant le *triméthyléthylène*, $(CH^3)^2=C=CH-CH^3$, c'est-à-dire l'amylène provenant de la déshydratation de l'alcool iso-amylique inactif (voy. p. 299) : on traite à 0° cet amylène par l'acide sulfurique mélangé de son volume d'eau, et on saponifie ensuite l'éther sulfurique acide obtenu (M. Osipoff). On le produit encore par l'action du *zinc-méthyle*, $(CH^3)^2=Zn$, sur le *chlorure propionique*, $CH^3-CH^2-CO-Cl$ (M. Popoff). C'est un liquide cristallisable, de densité 0,814 à 15°, fusible à — 12°, bouillant à 102°.

I. — *Alcool amylique inactif.*

$CH^2(OH)-CH^2-CH=(CH^3)^2$.

1. Origine. — Quand on rectifie certains flegmes d'alcool (voy. p. 241), principalement ceux que fournissent les pommes de terre, la mélasse de betterave, le blé, etc., on recueille à la fin de la rectification, passant avec les produits les moins volatils, un liquide huileux, insoluble dans l'eau, à odeur forte, que l'on sépare par décantation et auquel on donne le nom d'*huile de pommes de terre*. Ce produit a été signalé par Scheele et caractérisé comme alcool, en 1844, par Cahours, puis étudié par Balard. C'est un mélange assez complexe, contenant en proportions variables de l'alcool propylique et de l'alcool butylique de fermentation, du furfurol et surtout plusieurs alcools amyliques. Ces derniers constituent la grande masse du produit; on les isole par des distillations fractionnées, en recueillant ce qui bout entre 125° et 135°. Cet *alcool amylique brut* est formé pour la plus grande partie, par l'alcool amylique inactif; on y trouve en outre de 10 à 20 pour 100 d'alcool amylique gauche, ainsi que des traces d'alcool amylique normal et de métylpropylcarbinol; c'est à ce mélange que se rapportent les faits observés dans les travaux exécutés sur ce sujet jusqu'à ces dernières années.

2. Préparation. — L'alcool amylique inactif est, par son abondance, le corps le plus important du groupe. On le nomme encore *isobutylcarbinol*, *alcool isoamylique*, *alcool amylique de fermentation*, [*méthyl 2-butanol 4*].

Il se produit par l'hydrogénation de l'*aldéhyde isovalérianique*, $COH-CH^2-CH=(CH^3)^2$, et par réduction de l'*acide isovalérianique*, $CO^2H-CH^2-CH=(CH^3)^2$, ce qui établit sa nature (M. Friedel).

On le retire d'ordinaire de l'alcool amylique brut. Son point d'ébullition étant un peu plus élevé que celui de l'alcool amylique gauche, la distillation fractionnée permet de séparer grossièrement l'alcool actif. On réalise une séparation plus exacte en traitant le mélange, déjà fractionné, par l'acide sulfurique froid, de manière à former les éthers sulfuriques acides que l'on transforme en sels de baryte; le sel de baryte de l'éther amylsulfurique actif étant 2 fois 1/2 plus soluble que celui de l'alcool inactif, on les sépare par cristallisation. Chacun des sels, saponifié à l'ébullition par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, donne l'alcool correspondant (Pasteur).

L'alcool inactif peut être débarrassé d'alcool actif en formant les amylsulfates de potasse; en dissolvant ces sels dans l'alcool et en précipitant par l'éther, le sel de l'alcool inactif se précipite seul; en répétant plusieurs fois la précipitation, on l'obtient pur; on termine en le saponifiant par l'eau bouillante additionnée de 10 pour 100 d'acide sulfurique (M. Udransky).

Une autre méthode de séparation de l'alcool inactif est fondée sur ce qu'un courant de gaz chlorhydrique, dirigé dans le mélange, produit d'abord l'éthérification de l'alcool inactif, tandis que l'alcool actif est attaqué plus difficilement (M. Le Bel).

3. Propriétés. — L'alcool amylique inactif est un liquide fortement odorant, de densité 0,8248 à 0°, bouillant à 131°,6, inactif sur la lumière polarisée. De consistance un peu huileuse, il donne sur le papier une tache grasse. Il est

soluble dans 39 parties d'eau froide, miscible à l'alcool et à l'éther. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il est assez fortement toxique.

La chaleur rouge le décompose en donnant de l'acétylène et des carbures éthyléniques, l'amylène principalement.

Par oxydation, il fournit l'aldéhyde isovalérianique, puis l'acide isovalérianique.

Il dissout les métaux alcalins avec dégagement d'hydrogène et production d'*amylates* cristallisables :

$$C^5H^{11}\text{-}OH + Na = C^5H^{11}\text{-}ONa + H.$$

Sous l'influence des agents de déshydratation, tels que le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique chaud, il se déshydrate et fournit des amylènes avec une proportion plus ou moins forte, suivant les circonstances, de diamylène et de polyamylènes plus élevés. L'acide sulfurique concentré et froid, ou mieux l'acide sulfurique additionné d'une petite proportion d'eau, le change en acide amylsulfurique inactif.

4. Éther des acides minéraux. — La plupart des éthers amyliques ont été étudiés en partant d'alcool amylique inactif isolé par simple distillation, c'est-à-dire souillé d'un peu d'alcool gauche. C'est donc, en réalité, à des mélanges que se rapportent les propriétés citées plus loin.

L'*éther amylchlorhydrique*, C^5H^{11}-Cl, se prépare en distillant l'alcool amylique avec le perchlorure de phosphore (Cahours) :

$$C^5H^{11}\text{-}OH + PCl^5 = C^5H^{11}\text{-}Cl + PCl^3O + HCl.$$

On peut encore distiller l'alcool amylique, à plusieurs reprises, avec l'acide chlorhydrique concentré. On lave le produit à l'acide chlorhydrique, pour dissoudre l'excès d'alcool amylique; on le lave à l'eau, on le sèche et on le rectifie en recueillant ce qui passe entre 100° et 102°. L'éther amylchlorhydrique a pour densité à 0° : 0,886. Il bout à 101°. Il est insoluble dans l'eau.

L'*éther amylbromhydrique*, C^5H^{11}-Br, a pour densité 1,166 à 0°. Il bout à 119°.

L'*éther amyliodhydrique*, C^5H^{11}-I, bout à 147° et a pour densité 1,468 à 0°. La lumière l'altère rapidement.

L'*éther amylsulfhydrique acide*, C^5H^{11}-SH, ou *amylmercaptan*, bout à 120°; sa densité à 0° est 0,855.

L'*éther amylnitrique*, C^5H^{11}-AzO^3, bout à 148°; sa densité est 0,994 à 10°.

L'*éther amylnitreux*, C^5H^{11}-AzO^2, bout à 95°; sa densité à 0° est 0,877.

5. Éthers des acides organiques. — L'*éther amylformique*, C^5H^{11}-CHO^2, a pour densité, à 20°, 0,874. Il bout à 116° et possède une odeur de fruit.

L'*éther amylacétique*, $C^{10}H^{11}$-$C^2H^3O^2$, est doué d'une odeur de poire assez agréable. Sa densité à 0° est 0,884. Il bout à 138°. Il est utilisé dans les arts comme dissolvant du fulmicoton.

L'*éther amylvalérianique*, C^5H^{11}-$C^5H^9O^2$, bout à 188°; sa densité à 0° est 0,879.

L'*éther amylbenzoïque*, C^5H^{11}-$C^7H^5O^2$, bout à 261°; sa densité à 0° est 1,004.

L'*éther amylcyanhydrique*, C^5H^{11}-CAz ou $C^6H^{11}Az$, ne s'obtient pas par les méthodes générales. Celles-ci produisent un isomère, un *capronitrile*, bouillant à 146°, lequel, chauffé avec la potasse, se change en un *acide caproïque* :

$$C^6H^{11}Az + 2H^2O = C^6H^{12}O^2 + AzH^3.$$

6. Éthers oxydes. — L'*éther amylique*, C^5H^{11}-O-C^5H^{11}, ou *oxyde d'amyle*, bout à

176°. Il se prépare au moyen de l'éther amyliodhydrique et de l'amylate de soude :

$$C^5H^{11}\text{-}I + C^5H^{11}\text{-}ONa = (C^5H^{11})^2\text{=}O + NaI.$$

L'*éther mixte éthylamylique*, $C^5H^{11}\text{-}O\text{-}C^2H^5$, bout à 112°. Il s'obtient au moyen de l'éther amyliodhydrique et de l'éthylate de soude, ce dernier pouvant être remplacé par une solution de soude dans l'alcool éthylique :

$$C^5H^{11}\text{-}I + C^2H^5\text{-}ONa = C^5H^{11}\text{-}O\text{-}C^2H^5 + NaI.$$

II. — *Alcool amylique gauche.*

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^2\text{-}OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^3.$$

1. Cet isomère est caractérisé par son activité sur la lumière polarisée. On l'appelle encore *alcool amylique actif*, *butylcarbinol*, [*méthylol 3-butane*]. Conformément à l'hypothèse stéréochimique (p. 39), un atome de carbone asymétrique C figure dans la formule qui lui est donnée plus haut; cette asymétrie se trouve plus nettement mise en évidence quand on donne à la même formule la forme suivante :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH^2\text{-}OH}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CH^3.$$

2. On isole l'alcool amylique gauche en le séparant de l'alcool amylique inactif sous forme d'amylsulfate de baryte actif, comme il a été dit ci-dessus (p. 299).

Il bout à 128°. Le pouvoir rotatoire indiqué pour lui serait $\alpha_D = + 4°,38$. Il semble cependant être, non pas, à proprement parler, un corps optiquement actif, mais un mélange d'alcool gauche et d'alcool droit, mélange dans lequel dominerait le premier de ces produits : si, en effet, on le détruit en partie par l'action de certains ferments, il laisse un alcool amylique dextrogyre.

Les produits d'oxydation sont mal connus.

§ 6. — Alcools hexyliques et heptyliques.

1. On a décrit 14 *alcools hexyliques* divers, $C^6H^{13}\text{-}OH$. L'un d'eux est dextrogyre et se rencontre dans l'essence de camomille romaine, uni à l'état d'éther avec l'acide angélique et avec l'acide tiglique.

2. Les *alcools heptyliques* connus, $C^7H^{15}\text{-}OH$, sont au nombre de 13. L'*alcool normal primaire*, $CH^3\text{-}(CH^2)^5\text{-}CH^2\text{-}OH$, accompagne l'alcool caprylique (voy. plus loin) dans les produits de la distillation de l'huile de ricin avec la potasse ; il bout à 175°,5 ; sa densité à 0° est 0,838.

§ 7. — Alcools octyliques.

$$C^8H^{17}\text{-}OH.$$

1. **Alcool caprylique**, $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. — Parmi les 10 *alcools octyliques* connus, le plus intéressant est l'alcool caprylique, appelé aussi *alcool octylique secondaire*, *méthylhexylcarbinol* ou [*octanol 2*]. Il a été découvert par Bouis en 1851.

2. Il se prépare en distillant rapidement 2 parties d'huile de ricin avec 1 par-

tie de potasse solide. On rectifie deux ou trois fois sur la potasse solide, en recueillant ce qui passe de 178° à 180°. Cette production de l'alcool caprylique est fondée sur la décomposition de l'*acide ricinolique*, $C^{18}H^{34}O^3$, contenu dans l'huile de ricin sous forme d'éther glycérique; ce composé est dédoublé en *acide sébacique*, $C^{10}H^{18}O^4$, et alcool caprylique :

$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KOH = C^{10}H^{16}O^4{=}K^2 + C^8H^{17}{-}OH + H^2.$$

En même temps que l'alcool caprylique, il se forme dans ce dédoublement un peu d'*alcool heptylique primaire normal* (voy. p. 301).

3. L'alcool caprylique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Il bout à 179°. Sa densité est 0,823 à 16°.

4. Parmi les éthers de l'alcool caprylique, signalons l'*éther caprylchlorhydrique*, C^8H^{17}-Cl, bouillant à 175°; l'*éther caprylbromhydrique*, C^8H^{17}-Br, bouillant à 190°; l'*éther capryliodhydrique*, C^8H^{17}-I, bouillant vers 200°; etc.

5. Alcool octylique normal primaire, CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH. — L'essence d'*Heracleum spondylium* est formée, pour la plus grande partie, par son éther acétique (M. Zincke). L'essence des fruits verts de *Pastinaca sativa* contient l'éther butyrique du même alcool (M. Renesse). C'est un liquide aromatique, de densité 0,830 à 16°, bouillant à 192°.

§ 8. — Alcool éthalique.

$C^{16}H^{33}$-OH.

1. L'alcool éthalique, appelé aussi *éthal* et *alcool cétylique*, a été découvert par Chevreul en 1823, et caractérisé comme alcool par Dumas et Peligot en 1836.

2. Préparation. — On le prépare au moyen du *blanc de baleine*, substance cristalline qui se dépose dans l'huile dont sont garnies certaines cavités crâniennes correspondant à la fosse nasale droite des cachalots. Le blanc de baleine, purifié par des cristallisations dans l'alcool, est un corps nacré, lamelleux, fusible à 49°; il est formé par un mélange de plusieurs éthers éthaliques des acides gras, parmi lesquels domine l'éther palmitique. Pour obtenir l'alcool éthalique, on saponifie ces composés.

Leur saponification par l'hydrate de potasse, difficile en solution aqueuse, s'effectue aisément dans l'alcool. On dissout à chaud 2 parties de potasse et 4 parties de blanc de baleine dans 5 parties d'alcool éthylique; on chauffe au bain-marie pendant quarante-huit heures; la saponification est alors complète (MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles). La liqueur contient l'éthal et les sels de potasse des acides gras. On transforme ces derniers en sels de chaux, en versant la liqueur alcoolique dans une solution aqueuse et tiède de chlorure de calcium. On lave la masse insoluble qui se précipite et on la dessèche; elle est constituée par un mélange d'éthal et de sels calcaires. L'éthal étant soluble dans l'éther et dans le pétrole, tandis que les sels de chaux des acides gras y sont insolubles, on isole l'éthal en épuisant le mélange à l'éther ou au pétrole léger. On le purifie par des cristallisations dans l'éther ou dans l'alcool ordinaire, en présence d'un peu de noir animal.

Le blanc de baleine contient aussi une faible quantité d'*alcool octodécylique*, $C^{18}H^{37}$-OH, à l'état d'éthers à acides gras.

L'alcool éthalique existe également dans les produits glandulaires, sébacés, dont les oies et les canards enduisent leurs plumes.

3. Propriétés. — L'éthal est cristallisé en belles lamelles brillantes, incolore, inodore, insipide, fusible à 49°. Il bout à 344°. Insoluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther. Il brûle avec une flamme éclairante.

Par oxydation il se change en *acide palmitique*, $C^{16}H^{32}O^2$. Détruit par l'acide nitrique, il donne l'*acide pimélique*, $C^7H^{12}O^4$, l'*acide subérique*, $C^8H^{14}O^4$, l'*acide sébacique*, $C^{10}H^{18}O^4$, etc.

4. Éthers. — Parmi les éthers de cet alcool, en dehors de l'éther palmitique, dont il a été parlé plus haut, signalons seulement l'*éthal stéarique*, $C^{16}H^{33}$-$C^{18}H^{35}O^2$, qui est cristallisé en lamelles brillantes, fusible à 55°, insoluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, soluble dans l'éther. On le prépare par éthérification directe (M. Berthelot).

§ 9. — Alcool cérylique.

$C^{25}H^{51}$-OH.

L'alcool cérylique ou *alcool cérotique* a été découvert en 1848 par Brodie, qui lui a attribué la formule $C^{27}H^{56}O$. La composition qu'on lui donne actuellement a été établie par M. Marie.

A l'état d'éther cérotique ou *cérotate de céryle*, $C^{25}H^{51}$-$C^{25}H^{49}O^2$, il constitue la très belle cire cristallisée, connue sous le nom de *cire de Chine* ou *cire de pela* (Brodie), et sécrétée par le *Coccus ceriferus*, qui vit dans le sud de la Chine sur divers végétaux et principalement sur le *Fraxinus cinensis*. Son éther palmitique et son éther cérotique forment en grande partie la cire d'opium (M. Hesse). On l'obtient en appliquant à la cire de Chine le traitement indiqué ci-dessus pour préparer l'éthal.

L'alcool cérylique constitue une masse cireuse, cristalline, fusible à 79°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ou l'éther. Il donne par oxydation l'*acide cérotique*, $C^{25}H^{50}O^2$.

§ 10. — Alcool mélissique.

$C^{30}H^{62}O$. $C^{30}H^{61}$-OH.

1. L'alcool mélissique, *hydrate de mélissyle* ou *alcool myricique*, a été découvert par Brodie, qui l'a obtenu en saponifiant par la potasse fondante l'*éther mélissi-palmitique*, $C^{30}H^{61}$-$C^{16}H^{31}O^2$; celui-ci s'extrait de la cire d'abeilles dont il constitue, pour les deux tiers, la partie insoluble dans l'alcool bouillant.

Il vaut mieux se servir de la cire de Carnauba. On saponifie cette cire en la maintenant longtemps à l'ébullition avec la potasse alcoolique. On recueille les précipités formés par le refroidissement de la liqueur, on les dessèche et on les délaye dans l'eau. On les décompose par le chlorure de baryum, qui change les sels potassiques des acides en sels de baryum insolubles. On sèche enfin la masse insoluble obtenue et on l'épuise par la benzine bouillante, qui laisse cristalliser l'alcool myricique par refroidissement (M. A. Gascard).

2. C'est un corps solide, incolore, fondant à 88° et cristallisant par refroidissement lent. Il est insoluble à froid dans la plupart des dissolvants, mais à chaud

il se dissout abondamment dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, etc., lesquels, en refroidissant, le laissent déposer en aiguilles très fines.

3. Oxydé par la chaux potassée à 250°, il se change en *acide mélissique*, $C^{30}H^{60}O^2$, fusible à 90°.

On a décrit un certain nombre des éthers qu'il forme soit avec les acides minéraux (MM. Piverling et Champion), soit avec les acides organiques (M. A. Gascard).

4. Cires. — Les éthers de l'alcool cérylique et ceux de l'alcool mélissique présentent un intérêt particulier, parce qu'ils constituent, pour la plus grande partie, les matières d'origines diverses utilisées sous le nom de cires.

La *cire de Chine*, dont l'aspect cristallisé rappelle le blanc de baleine, est, on l'a vu plus haut, formée exclusivement de cérotate de céryle.

La *cire de gomme laque* est sécrétée par l'insecte producteur de la gomme laque. Elle est composée pour une moitié d'alcool mélissique libre, mélangé d'un peu d'alcool cérylique, l'autre moitié étant formée par divers éthers de l'alcool mélissique (cérotique, oléique, palmitique, etc.) (M. A. Gascard).

La *cire de suint de mouton* fait partie du mélange constituant le suint dont la laine du mouton est imprégnée. Elle contient beaucoup de cérotate de céryle (M. Buisine).

La *cire de Carnauba* forme un enduit à la surface des feuilles d'un palmier de l'Amérique du Sud, le *Corypha cerifera;* elle se détache en lamelles quand on bat ces feuilles desséchées; on se contente ensuite de la fondre. Elle est fort employée. Elle est dure, cassante, fusible à 83°. Sa composition est assez complexe : elle contient beaucoup d'alcool mélissique libre et plus encore d'éther cérotique de cet alcool; elle contient, en outre, un peu d'un alcool diatomique, $C^{25}H^{52}O^2$, fusible à 103°,5.

Les baies de certains végétaux sont chargées de diverses cires qu'on isole par ébullition dans l'eau et qu'on rencontre dans le commerce. Les fruits de *Myrica cerifera* de la Louisiane donnent ainsi la *cire de myrica;* celles du *Myristica sebifera* des Guyanes, la *cire d'aucuba;* celles du *Myristica bicuhyba*, la *cire de bicuiba;* etc. Toutes ces cires sont, par leur composition, très voisines de la cire de Carnauba, avec laquelle on les confond souvent.

La *cire d'abeilles* constitue la substance dont les abeilles forment les parois de leurs alvéoles; on la sépare par simple fusion au sein de l'eau, dans laquelle elle est insoluble. Elle est jaune, de densité oscillant entre 0,9625 et 0,9675, fusible à 62-63°. La benzine, le chloroforme, l'essence de térébenthine se mélangent à elle. L'alcool bouillant ne la dissout qu'en partie : les portions insolubles, dont l'ensemble était nommé autrefois *myricine*, sont un mélange de palmitate de céryle (35 à 40 pour 100) et de palmitate de mélissyle (60 à 65 pour 100); parmi les portions solubles, les unes se déposent lors du refroidissement et constituent la *cérine* de Boissenot et Boudet, les autres, retenues à froid dans la dissolution, constituent la *céroléine* de Lewy. La cérine est formée surtout d'acide cérotique (65 pour 100) et d'acide mélissique (35 pour 100). La cire d'abeilles contient encore, en petite proportion, des carbures d'hydrogène solides.

La matière colorante jaune de la cire d'abeilles est altérable ; elle se détruit

par oxydation, quand on expose à l'air et à la lumière la cire à laquelle on a donné la forme de rubans minces. La cire ainsi décolorée, puis refondue et coulée en disques, constitue la *cire blanche* ou *cire vierge*.

B. — Alcools $C^nH^{2n}O$.

Les alcools de cette série dérivent des carbures éthyléniques en y remplaçant H par OH. Comme les alcools de la série précédente, et en se fondant sur les mêmes considérations, on les distingue en primaires, secondaires ou tertiaires.

§ 11. — Alcool vinylique.

C^2H^3–OH. CH^2=CH–OH.

Cet alcool existe en petite quantité dans l'éther du commerce. Il se forme dans l'action exercée sur l'éther par l'oxygène de l'air, sous l'influence de la lumière principalement, ou bien dans l'action de certains réactifs oxydants (MM. Poleck et Thümmel :

$$CH^3–CH^2–O–CH^2–CH^3 + 2O = 2\,CH^2=CH–OH + H^2O.$$

L'eau l'enlève à l'éther. Son oxydation donne surtout de l'acide acétique. Il communique à l'éther oxydé des caractères spéciaux (voy. p. 287).

§ 12. — Alcool allylique.

C^3H^5–OH. CH^2=CH–CH^2–OH.

1. L'existence de la série allylique a été signalée en 1844 par Wertheim, d'après l'étude des essences d'ail et de moutarde. MM. Berthelot et de Luca ont préparé en 1855 le premier dérivé allylique artificiel, l'éther allyliodhydrique, qu'ils ont transformé en plusieurs autres éthers allyliques et en essence de moutarde. Cahours et Hoffmann ont complété cette étude par celle de l'alcool allylique lui-même. Celui-ci est appelé aussi [*propénol*].

2. Formations. — L'alcool allylique peut être formé avec l'*éther allyliodhydrique*, C^3H^5–I (voy. p. 306). En traitant cet éther par l'acétate d'argent, on le change en *éther allylacétique*, C^3H^5–$C^2H^3O^2$, lequel, décomposé par un alcali, produit l'alcool allylique :

$$C^3H^5–I + C^2H^3O^2–Ag = AgI + C^3H^5–C^2H^3O^2 ;$$
$$C^3H^5–C^2H^3O^2 + KOH = C^3H^5–OH + C^2H^3O^2–K.$$

L'alcool allylique résulte encore de l'hydrogénation de l'aldéhyde qui lui correspond, l'*acroléine*, CH^2=CH–COH, ainsi que de la réduction de l'*acide acrylique*, CH^2=CH–CO^2H.

Enfin il se produit dans la saponification de certains éthers d'origine végétale, l'essence d'ail par exemple.

3. Préparation. — On chauffe 4 parties de glycérine avec 1 partie d'acide oxalique cristallisé. Jusqu'à 190°, il distille de l'acide formique, et il se dégage du gaz carbonique (voy. *Acide formique*). Entre 195° et 260°, il passe surtout un mélange d'alcool allylique et d'éther allylformique : on rectifie ce liquide, on le déshydrate par le carbonate de potasse, on le fait digérer avec la potasse caustique, pour résinifier de petites quantités d'acroléine, et on le distille sur la potasse caustique, puis sur la baryte anhydre (MM. Tollens et Henninger).

L'alcool allylique prend naissance dans ces conditions par la destruction d'un éther formique de la glycérine.

4. Propriétés. — C'est un liquide mobile, doué d'une odeur alliacée. Il bout à 96°,6 ; sa densité à 0° est 0,871. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

5. Réactions. — L'hydrogène naissant, c'est-à-dire le zinc en présence de l'acide sulfurique dilué, le change en *alcool propylique normal* (M. Linnemann) :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2{-}OH + H^2 = CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}OH.$$

Sous l'influence de la potasse, vers 150°, il donne, avec d'autres produits, le même alcool propylique.

L'oxygène, en présence du noir de platine, ou bien encore les agents oxydants, transforment l'alcool allylique en *acroléine* ou *aldéhyde acrylique* $CH^2{=}CH{-}COH$, puis en *acide acrylique*, $CH^2{=}CH{-}CO^2H$, mais ce dernier est le plus souvent remplacé par les produits de sa destruction.

En oxydant par le permanganate de potasse, on obtient d'abord et en même temps de l'acroléine et de la glycérine, cette dernière résultant de la fixation simultanée de l'oxygène et de l'eau :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2{-}OH + O + H^2O = CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(OH) \text{ (Glycérine)}.$$

Éthers allyliques.

1. Aux éthers éthyliques correspondent, terme pour terme, les éthers allyliques, qui en diffèrent par 1 atome de carbone en plus et par une élévation de 20 à 25° dans les points d'ébullition. Citons les plus importants parmi ces éthers. La connaissance en est due aux travaux de Wertheim, MM. Berthelot et de Luca, Zinin, Cahours et Hofmann.

2. Éther allyliodhydrique, C^3H^5I ou $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}I$. — On l'appelle aussi *propylène iodé* α. Il se forme, en partant de l'alcool allylique, par la méthode indiquée pour la préparation de l'éther éthyliodhydrique (p. 263).

Il se prépare au moyen de la glycérine. On mélange dans une cornue des poids égaux de glycérine et d'iodure de phosphore, PI^2 ; une vive réaction se déclare ; on l'achève par une douce chaleur ; l'éther allyliodhydrique distille et on le rectifie. La réaction est la suivante :

$$\text{(Glycérine) } C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + PI^2 = C^3H^5{-}I + I + H^2O + PO^2H.$$

Il constitue un liquide doué d'une odeur irritante, très altérable par la lumière, d'une densité égale à 1,870 à 0°, bouillant à 103°.

Les oxydes d'argent et de mercure le décomposent, avec formation d'*éther allylique* ou *oxyde d'allyle*, $(C^3H^5)^2{=}O$, liquide, bouillant à 85°.

L'hydrogène naissant le change en *propylène*, $CH^2{=}CH{-}CH^3$ (voy. p. 114).

Le sodium lui enlève l'iode, avec production de *diallyle*, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$.

Le brome en déplace l'iode, avec formation d'*isotribromhydrine*, $C^3H^5{\equiv}Br^3$, l'un des éthers de la glycérine (Wurtz).

L'acide iodhydrique s'y combine pour donner l'*iodure de propylène*, $CH^2I{-}CHI{-}CH^3$ (M. Malbot).

Il est isomère avec le *propylène iodé* β ou *iodhydrate d'allylène*, $CH^3{-}CI{=}CH^2$, qui résulte de l'action de la potasse alcoolique sur le *diiodhydrate d'allylène*, $CH^3{-}CI^2{-}CH^3$.

3. Éther allylchlorhydrique, C^3H^5-Cl ou CH^2=CH-CH^2-Cl, et **éther allylbromhydrique,** C^3H^5-Br ou CH^2=CH-CH^2-Br. — Ces éthers (Cahours et Hofmann) sont isomériques et non pas identiques avec les propylènes chlorés et les propylènes bromés. Le premier bout à 46° et a pour densité 0,9379 à 20° ; le second, qui bout à 71°, a pour densité 1,461 à 0°.

4. Éther allylsulfhydrique neutre, $(C^3H^5)^2$=S. — Ce corps constitue l'*essence d'ail* (Wertheim) ; il est appelé aussi *sulfure d'allyle*. Il se prépare synthétiquement en faisant agir l'éther allyliodhydrique sur une solution alcoolique de sulfure de potassium neutre (Hofmann et Cahours) :

$$2\,C^3H^5\text{-I} + K^2S = (C^3H^5)^2\text{=S} + 2\,KI.$$

On peut aussi le préparer en distillant l'ail avec de l'eau.

Le sulfure d'allyle est un liquide incolore, à odeur insupportable, de densité 0,888 à 27°, insoluble dans l'eau, bouillant à 140°.

5. Éther allylcyanique sulfuré, C^3H^5-S-CAz. — Appelé aussi *éther allylsulfocyanique*, *sulfocyanure d'allyle*, *rhodanure d'allyle*, ce composé s'obtient en ajoutant de l'éther allylbromhydrique à une solution de sulfocyanate d'ammoniaque (1 partie) dans l'alcool (3 parties), constamment maintenue au voisinage de 0°, puis précipitant par l'eau après quelque temps (M. Gerlich). Il constitue un liquide à odeur alliacée, bouillant à 161°, de densité 1,071 à 0°.

Chauffé avec la potasse alcoolique, il se dédouble immédiatement, conformément à la réaction caractéristique de sa fonction, en alcool allylique et sulfocyanate alcalin.

Suivant une réaction générale pour les éthers sulfocyaniques, mais qui se réalise avec une facilité particulière pour certains d'entre eux, il se change spontanément, mais avec lenteur à la température ordinaire, en un isomère, l'*allylsulfocarbimide*, C^3H^5-Az=C=S, ou *allylthiocarbimide*, composé qui n'est autre chose que l'*essence de moutarde* (voy. ce mot). La même transformation s'opère rapidement quand on le maintient en ébullition.

L'essence de moutarde est nommée encore *éther allylisosulfocyanique ;* l'isomérie dont il s'agit ici est, en effet, semblable à celle des éthers cyaniques et des éthers isocyaniques.

6. Alcool bromallylique, CH^2=CBr-CH^2-OH. — Un dérivé de la glycérine, l'*épidibromhydrine*, CH^2=CBr-CH^2-Br (voy. ce mot), chauffé avec 3 fois son volume d'eau à 130°, se décompose en acide bromhydrique et *alcool allylique bromé* (M. L. Henry) :

$$CH^2\text{=CBr-}CH^2\text{-Br} + H^2O = HBr + CH^2\text{=CBr-}CH^2\text{-OH}.$$

Ce dernier alcool est liquide et bout à 152°. La potasse aqueuse lui enlève de l'acide bromhydrique et le change en *alcool propargylique*, C^3H^3-OH (voy. ce mot).

§ 13. — Citronellol.

$C^{10}H^{19}$-OH. $(CH^3)^2$=C=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-OH.

1. Sous les noms de *rhodinol*, de *réuniol*, de citronellol, d'*alcool citronellylique* on a désigné un alcool intéressant par sa présence, soit à l'état libre, soit à l'état d'éthers, dans un bon nombre d'essences végétales. Dérivé d'un carbure à chaîne ouverte, isomère des hexahydrocymènes (voy. p. 169), il est très voisin du géraniol (voy. p. 311) et des linalols (voy. p. 313), qu'il accompagne fréquemment ; il peut être envisagé comme un *dihydrogéraniol*.

Il a été obtenu d'abord par M. Dodge en hydrogénant l'aldéhyde correspondant. Son étude est due principalement à MM. Barbier et Bouvault et à MM. Tiemann et Schmitt.

2. ÉTATS NATURELS. — Le citronellol constitue le tiers environ de l'essence de *citronelle* ou essence de *lemonn grass* fournie par l'*Andropogon nardus;* il est accompagné surtout dans cette essence par du géraniol, $C^{10}H^{18}O$, et par du citral ou aldéhyde géranique, $C^{10}H^{16}O$. Il constitue en grande partie les portions liquides de l'essence de rose, ainsi que l'essence de géranium fournie à la Réunion par le *Pelargonium roseum*, le *P. odoratissimum* et le *P. capitatum*.

Le citronellol existe sous deux formes, le citronellol droit et le citronellol gauche. L'essence de roses contient surtout le gauche, tandis que l'essence de géranium de la Réunion contient un mélange des deux isomères optiques. Les deux variétés sont encore imparfaitement distinguées. Comme leurs propriétés ne diffèrent guère d'ailleurs, ce qui suit s'applique aux deux.

3. FORMATION. — Le citronellol se forme par hydrogénation de l'aldéhyde correspondant, le *citronellal*, $C^{10}H^{18}O$ (M. Dodge), qui existe dans un grand nombre d'essences végétales. On l'obtient pur, en réduisant à froid par l'amalgame de sodium cet aldéhyde pris en solution éthérée. On détruit, par ébullition prolongée avec la potasse, le citronellal non transformé, et on distille l'alcool dans un courant de vapeur.

4. PRÉPARATION. — Dans beaucoup d'essences, le citronellol se trouve mélangé au géraniol et aux linalols. MM. Tiemann et Schmitt profitent, pour l'isoler, de la stabilité relativement grande de l'éther phtalique de citronellol, comparativement à ceux du géraniol et des linalols. On combine à 150° le mélange avec son poids d'anhydride phtalique, puis on chauffe le produit à 200°. Les éthers phtaliques des linalols et du géraniol se détruisent, tandis que l'éther de citronellol subsiste seul après deux heures de chauffage.

Une autre méthode des mêmes auteurs consiste à dissoudre 1 partie du mélange dans 10 parties d'éther absolu, refroidir à — 10°, ajouter peu à peu 6 parties de PCl^3 en dissolution dans l'éther absolu refroidi, abandonner plusieurs jours à basse température; on lave la liqueur éthérée à l'eau glacée, puis à la soude diluée qui dissout une combinaison du citronellol, l'éther retenant les produits de destruction du géraniol et des linalols. On met le citronellol en liberté en chauffant la liqueur aqueuse avec de la potasse.

5. Le citronellol est un liquide présentant une odeur de rose très intense. Sa densité est 0,8565 à 17°,5. Il bout à 117°-118°, dans le vide.

Oxydé, il donne le citronellal ou *aldéhyde citronellique*, $C^{10}H^{18}O$, puis l'*acide citronellique*, $C^{10}H^{18}O^2$, et aussi un acétone, l'*isopulégone*, $C^{10}H^{16}O$. Une oxydation plus avancée fournit l'*acide β méthyladipique*, $CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$.

§ 14. — Alcool mentholique.

$C^{10}H^{19}\text{-}OH$. $\quad CH^3(CH^3)CH\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2\\CH(OH)\text{-}CH^2\end{matrix}>CH\text{-}CH^3$.

1. L'alcool mentholique est considéré généralement comme dérivé d'un hexahydrocymène (voy. p. 169); il serait un *oxyhexahydrocymène*. Il se distingue

donc des précédents, et notamment du citronellol, son isomère, en ce qu'il dérive d'un carbure hydroaromatique et non d'un carbure à chaîne ouverte.

2. ÉTATS NATURELS. — Appelé aussi *menthol*, *terpanol* ou *camphre de menthe*, cet alcool constitue la partie cristallisable des essences de menthe poivrée. Suivant son origine, l'essence contient, avec le menthol, une plus ou moins grande quantité de carbures camphéniques ; les essences de Chine et du Japon, fournies par la *Mentha arvensis*, laissent déposer en abondance le menthol par simple refroidissement ; d'autres ne fournissent le menthol cristallisé qu'après séparation, par distillation fractionnée, de divers carbures (térébenthène, phellandrène, terpilène gauche, etc.) et d'oxyde de terpilène (voy. ce mot).

3. PRODUCTION. — Le menthol, qui est un alcool secondaire (Oppenheim) est accompagné dans les essences de menthe poivrée, européennes et américaines, par une proportion notable de l'acétone correspondant, le *menthone*, $C^{10}H^{18}O$, qui est liquide. Celui-ci se change en menthol sodé et en menthone sodé, quand on traite par le sodium sa solution éthérée ; en décomposant ensuite ces produits par agitation de la liqueur avec l'eau, on obtient, en dissolution dans l'éther, un mélange à molécules égales de menthol et de menthone :

$$\underset{\text{Menthone}}{2\,C^{10}H^{18}O} + 2\,Na = \underset{\text{Menthol sodé}}{C^{10}H^{19}\text{-}ONa} + \underset{\text{Menthone sodé}}{C^{10}H^{17}NaO};$$

$$\underset{\text{Menthol sodé}}{C^{10}H^{19}\text{-}ONa} + \underset{\text{Menthone sodé}}{C^{10}H^{17}NaO} + 2\,H^2O = \underset{\text{Menthol}}{C^{10}H^{19}\text{-}OH} + \underset{\text{Menthone}}{C^{10}H^{18}O} + 2\,NaOH.$$

La liqueur éthérée étant desséchée, puis soumise une seconde fois aux mêmes traitements, la moitié du menthone restant est changée en menthol par le sodium. Enfin la même liqueur éthérée, desséchée de nouveau, étant chauffée et additionnée de sodium, le menthol, qui est alors abondant, devient du menthol sodé et l'hydrogène dégagé suffit pour changer le reste du menthone en menthol :

$$\underset{\text{Menthol}}{2\,C^{10}H^{19}\text{-}OH} + 2\,Na = \underset{\text{Menthol sodé}}{2\,C^{10}H^{19}\text{-}ONa} + 2\,H;$$

$$\underset{\text{Menthone}}{C^{10}H^{18}O} + 2\,H = \underset{\text{Menthol}}{C^{10}H^{19}\text{-}OH}.$$

Cette méthode, due à M. Beckmann, permet à l'industrie de changer en menthol les mélanges de menthone et de menthol recueillis par distillation, quand on traite les essences de menthe poivrée pour en extraire le menthol.

Les essences de menthe liquides contiennent aussi le menthol à l'état d'*éther acétique* et d'*éther isovalérianique;* ces derniers fournissent le menthol par saponification.

4. PROPRIÉTÉS. — Le menthol se présente en beaux prismes transparents et brillants. Il fond à 43° et bout à 213°. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Il est lévogyre : $\alpha_D = -59°,6$.

5. ÉTHERS. — Il se combine directement aux acides en formant des éthers.

L'*éther menthylchlorhydrique*, $C^{10}H^{19}\text{-}Cl$, résulte de l'action du chlorure de phosphore sur l'alcool mentholique ; c'est une huile bouillant à 204°.

L'*éther menthylacétique*, $C^{10}H^{19}\text{-}C^2H^3O^2$, bout à 223°. Il existe dans l'essence de menthe.

L'*éther menthylcarbonique*, $(C^{10}H^{19})^2{=}CO^3$, est cristallisé et fusible à 105°. Il se forme, en même temps que du *mentholuréthane*, $AzH^2\text{-}CO^2\text{-}C^{10}H^{19}$, quand on fait agir le *cyanogène*, C^2Az^2, ou le *chlorure de cyanogène*, CAzCl, sur le menthol sodé.

6. Réactions. — Déshydraté à 200° par le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique, le menthol donne le *menthène*, $C^{10}H^{18}$ (voy. p. 168).

Oxydé par un mélange de bichromate alcalin et d'acide sulfurique, il produit l'acétone correspondant, le *menthone*, $C^{10}H^{18}O$. Une réaction énergique oxydant le menthone lui-même, il se forme, entre autres produits, l'*acide méthyladipique*, $C^7H^{12}O^4$.

7. Isomères. — Par hydrogénation indirecte du *dihydrocarvéol*, $C^{10}H^{18}O$, produit d'hydrogénation du *carvol* (voy. ce mot), M. Baeyer a obtenu un alcool secondaire, le tétrahydrocarvéol ou *carvomenthol*, $CH^3\text{-}CH\begin{cases}CH(OH)\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{cases}CH\text{-}CH\begin{cases}CH^3\\CH^3,\end{cases}$ isomère du menthol et dérivé comme lui d'un hexahydrocymène. C'est un liquide sirupeux, bouillant à 222°, présentant une odeur de fleur d'oranger. Oxydé, il donne un camphre, le *tétrahydrocarvol* (voy. ce mot).

M. Baeyer a fait connaître également deux autres isomères du menthol, qui sont des alcools tertiaires, le *menthol tertiaire*, $CH^3\text{-}CH\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{cases}C(OH)\text{-}CH\begin{cases}CH^3\\CH^3,\end{cases}$ et le *carvomenthol tertiaire*, $CH^3\text{-}C(OH)\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{cases}CH\text{-}CH\begin{cases}CH^3\\CH^3.\end{cases}$

C. — Alcools $C^nH^{2n-2}O$.

Les alcools répondant à la formule générale, $C^nH^{2n-2}O$, appartiennent à trois groupes différents. Les premiers, ayant pour type l'alcool propargylique, dérivent des carbures acétyléniques dont ils conservent certains caractères ; ils sont dénoncés dans les formules par deux carbones échangeant entre eux trois valences. Les seconds, très voisins des précédents, dérivent des carbures diéthyléniques et sont caractérisés dans les formules par deux groupes de deux carbones échangeant entre eux deux valences. Les alcools d'un troisième groupe sont engendrés par des carbures hydrobenzéniques et plus spécialement par les carbures camphéniques ; ce sont, à proprement parler, les *alcools camphéniques*.

§ 15. — Alcool propargylique.

$C^3H^3\text{-}OH$. $\quad CH\equiv C\text{-}CH^2\text{-}OH$.

1. L'alcool propargylique ou [*propinol*] a été découvert et étudié par M. Henry. Il est remarquable par les propriétés qu'il tient de sa nature de corps non saturé, dérivé d'un carbure acétylénique.

2. Préparation. — On l'obtient en chauffant l'*alcool allylique monobromé* (voy. p. 307) avec une solution aqueuse de potasse, qui lui enlève les éléments de l'acide bromhydrique :

$$CH^2{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}OH + KOH = CH{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}OH + HBr + H^2O.$$

3. Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur agréable, bouillant à 115°, de densité 0,963 à 21°.

Il précipite, comme le font d'ailleurs ses combinaisons, le protochlorure de cuivre ammoniacal en jaune et le nitrate d'argent ammoniacal en blanc.

4. L'*éther éthylpropargylique*, $C^3H^3\text{-}O\text{-}C^2H^5$, ou *oxyde d'éthylepropargyle*,

s'obtient en traitant par la potasse alcoolique la *tribromhydrine glycérique*, CH^2Br-$CHBr$-CH^2Br (M. Liebermann) :

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br + 3\,C^2H^5\text{-}OK = CH{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 + 3\,KBr + 2\,C^2H^5\text{-}OH.$$

C'est un liquide bouillant à 81°. Il précipite le réactif cuivreux ou argentique.

§ 16. — Diallylcarbinol.

C^7H^{11}-OH. $(CH^2{=}CH\text{-}CH^2)^2{=}CH\text{-}OH$.

1. Le diallylcarbinol, le plus simple des alcools diéthyléniques, est intéressant surtout par son mode de formation. Cet alcool secondaire (M. Saytzeff) résulte, en effet, de la réaction du zinc et de l'iodure d'allyle, producteurs du *zinc-allyle*, $(C^3H^5)^2{=}Zn$, sur l'*éther éthylformique*, suivie de la destruction par l'eau du produit formé d'abord ; il prend ainsi naissance suivant une méthode générale indiquée plus haut (p. 230) :

$$\underset{\text{Éther éthylformique}}{HCO\text{-}O\text{-}C^2H^5} + \underset{\text{Zinc-allyle}}{Zn{=}(C^3H^5)^2} = HC\begin{cases}C^3H^5\\O\text{-}Zn\text{-}C^3H^5\\O\text{-}C^2H^5\end{cases};$$

$$C^3H^5\text{-}HC\begin{cases}O\text{-}Zn\text{-}C^3H^5\\O\text{-}C^2H^5\end{cases} + \underset{\text{Zinc-allyle}}{Zn{=}(C^3H^5)^2} = C^3H^5\text{-}HC\begin{cases}O\text{-}Zn\text{-}C^3H^5\\C^2H^5\end{cases} + \underset{\text{Oxyde de zinc-allyle}}{Zn\begin{cases}C^3H^5\\O\text{-}C^3H^5\end{cases}};$$

$$C^3H^5\text{-}HC\begin{cases}O\text{-}Zn\text{-}C^3H^5\\C^2H^5\end{cases} + 2\,H^2O = \underset{\text{Diallylcarbinol}}{(C^3H^5)^2{=}HC\text{-}OH} + Zn{=}(OH)^2 + \underset{\text{Éthane}}{C^2H^6}.$$

2. C'est un liquide à odeur aromatique, de densité 0,876 à 0°, bouillant à 151°, presque insoluble dans l'eau.

Oxydé par l'acide chromique ou le permanganate de potasse concentré, il donne des produits de destruction nombreux. Le permanganate dilué le change, par oxydation et hydratation simultanées, en un alcool diatomique et un alcool pentatomique correspondants :

$$C^7H^{11}\text{-}OH + H^2O + O = C^7H^{11}{=}(OH)^3.$$
$$C^7H^{11}\text{-}OH + 2\,H^2O + 2\,O = C^7H^{11}{\equiv}(OH)^5.$$

3. Homologues supérieurs. — Des réactions semblables à celle qui engendre le diallylcarbinol, pratiquées avec les éthers homologues de l'éther éthylformique, donnent des homologues du diallylcarbinol. L'éther éthylacétique, par exemple, forme ainsi le *méthyldiallylcarbinol*, $(CH^2{=}CH\text{-}CH^2)^2{=}C(CH^3)\text{-}OH$, qui est un alcool tertiaire, liquide, bouillant à 158° ; etc.

§ 17. — Géraniol.

$C^{10}H^{17}$-OH. $(CH^3)^2{=}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CH^2\text{-}OH$.

1. Le géraniol, *lémonol*, [*diméthyl* 2.6-*octadiè* 2.6-*nol* 8] ou *alcool géranylique*, a été découvert par M. Jacobsen. Il appartient au même groupe que les alcools précédents, mais il présente cette particularité qu'il se rapproche singulièrement de ses isomères, les alcools camphéniques, dont il sera parlé plus loin. Ses réactions les plus immédiates lui assignent une formule à chaîne ouverte ; néanmoins, sa déshydratation fournit tantôt un carbure à chaîne ouverte, tantôt un carbure hydrocyclique, un carbure camphénique, $C^{10}H^{16}$. Il est très voisin du *citronellol* (voy. p. 307) qui contient 2 H en plus.

Son étude est due surtout à M. Semmler, à M. Tiemann et à MM. Barbier et Bouvault.

2. État naturel. — Il constitue les 9/10 de l'*essence de géranium* dite de *l'Inde* ou *essence de palmarosa*, fournie par l'*Andropogon schœnanthus*. L'essence de géranium française, provenant du *Pelargonium radula*, en renferme aussi une forte proportion. L'*essence de lemonn grass*, extraite de l'*Andropogon nardus*, en renferme une certaine quantité, mélangée avec d'assez nombreuses substances, notamment avec le citronellol (voy. p. 308). Le géraniol, soit à l'état libre, soit sous forme d'éthers, existe d'ailleurs dans beaucoup d'essences végétales (*Eucalyptus maculata citriodora*, *Cananga odorata*, *Lavandula vera*, etc.).

3. Formations. — Le géraniol prend naissance dans l'hydrogénation de l'aldéhyde correspondant, le *géranial*, $C^{10}H^{16}O$.

Il se produit, sous forme d'éther acétique, quand on chauffe à 120° son isomère, le *linalool*, avec l'anhydride acétique (M. G. Bouchardat).

4. Préparation. — On isole le géraniol en distillant dans le vide l'essence d'*Andropogon schœnanthus ;* on fractionne à plusieurs reprises et on isole ce qui passe entre 121° et 122°, sous une pression de 17 millimètres.

5. Propriétés. — Le géraniol est liquide, incolore, doué d'une odeur de rose fort agréable ; sa densité est 0,885 à 15° ; il bout à 230°. Il est sans action sur la lumière polarisée. Insoluble dans l'eau, il est miscible à l'alcool et à l'éther.

Ses réactions sont celles d'un alcool primaire non saturé.

Oxydé avec précaution par l'acide chromique, il produit d'abord son aldéhyde, le *géranial* ou *citral*, $C^{10}H^{16}O$, composé qui se rencontre dans beaucoup d'essences (voy. *Géranial*), puis un acide, l'*acide géranique*, $C^{10}H^{16}O^2$. Une oxydation plus énergique, effectuée par le permanganate de potasse agissant à froid, détruit ces divers composés et fournit un acétone, le *méthylhepténone*, $C^8H^{14}O$ ou $(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$, de l'acide oxalique, $CO^2H{-}CO^2H$, et de l'eau :

$$(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C\,(CH^3){=}CH{-}CH^2{-}OH + 5\,O =$$
$$(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3 + CO^2H{-}CO^2H + H^2O.$$

La potasse fondante le détruit en formant de l'*acide isovalérianique*, $C^5H^{10}O^2$ (M. Jacobsen).

Il fixe directement 4 I ou 4 Br, ce qui dénonce son mode de saturation, que traduisent deux groupements éthyléniques inscrits dans sa formule. Cette indication est d'ailleurs confirmée par des considérations déduites de son indice de réfraction (voy. p. 38).

Au contact de l'eau froide chargée de 5 pour 100 d'acide sulfurique, le géraniol fixe 1 molécule d'eau et se change en *terpine*, $C^{10}H^{18}{=}(OH)^2$ (MM. Tiemann et Schmidt).

Chauffé avec l'acide formique, il donne, en perdant les éléments de l'eau, une carbure camphénique, le *terpinène*, $C^{10}H^{16}$. Distillé avec l'anhydride phosphorique, le géraniol perd 1 molécule d'eau et se change en *anhydrogéraniol*, carbure triéthylénique (voy. p. 127), isomère des carbures camphéniques, $C^{10}H^{16}$ (M. Semmler). La même réaction pratiquée sur l'aldéhyde correspondant, le *géranial*, $C^{10}H^{16}O$, donne d'ailleurs le cymène ordinaire (voy. *Géranial*).

Il se combine au chlorure de calcium sec vers 50°, en donnant un composé cristallisé, $2\,C^{10}H^{18}O + CaCl^2$; l'existence de ce dernier peut être utilisée

pour la purification du géraniol, les cristaux étant, en effet, décomposés par l'eau ; on l'a utilisée aussi pour extraire le géraniol de certaines essences de composition complexe.

6. Éthers. — L'*éther géranylchlorhydrique*, $C^{10}H^{17}$-Cl, se forme par l'action du gaz chlorhydrique sur le géraniol (MM. Barbier et Bouvault) ; c'est un liquide de densité 1,057, bouillant à 125° dans le vide.

L'*éther géranylformique*, $C^{10}H^{17}$-CHO^2, est un liquide présentant une odeur fort agréable ; il bout dans le vide à 104°. Il est aisément saponifiable et s'altère quand on le chauffe sous la pression normale ; il en est de même de l'éther suivant.

L'*éther géranylacétique*, $C^{10}H^{17}$-$C^2H^3O^2$, est liquide et bout à 115° dans le vide. Son odeur, qui rappelle celle des essences de lavande et de bergamote, le fait employer en parfumerie ; on le prépare par éthérification directe. Il existe dans diverses essences naturelles, telles que l'essence d'*Andropogon schœnanthus* où il est accompagné d'*éther géranylcaproïque*, $C^{10}H^{17}$-$C^6H^{11}O^2$.

§ 18. — Linalols.

$C^{10}H^{17}$-OH. $(CH^3)^2$=C=CH-CH^2-CH^2-C(OH)(-CH^3)-CH=CH^2.

1. Morin a découvert dans l'essence de *Licari guyanensis* un alcool, le *licaréol*, qui a été retrouvé depuis dans beaucoup d'essences végétales et d'abord dans l'essence de bois de linaloé du Mexique (*Bursera delpechiana*), d'où les noms de *linalol* et d'*alcool linalylique* donnés d'ordinaire aujourd'hui à ce composé. Depuis, le linalol a été trouvé, soit à l'état de liberté, soit à l'état d'éthers, dans un grand nombre d'huiles essentielles (aspic, basilic, bergamote, ylang-ylang, lavande, limette, néroli, origan de Smyrne, sauge sclarée, thym). C'est à sa présence que certaines de ces essences doivent leur emploi en parfumerie.

Le linalol des origines précédentes est lévogyre, le pouvoir rotatoire oscillant entre des limites assez écartées. L'essence de coriandre (*Coriandrum sativum*) est constituée, pour la plus grande partie, par le *coriandrol*, composé qui n'est autre chose qu'un linalol dextrogyre (M. Semmler). Droit ou gauche, le linalol présente des propriétés semblables, au pouvoir rotatoire près.

2. Les linalols s'isolent par distillation fractionnée, opérée dans le vide.

3. Ils constituent des liquides incolores, de densité voisine de 0,870 à 15°. Leur indice de réfraction est $n_D = 0{,}463$ environ. Ils bouillent à 197°-198°.

Chauffés avec l'anhydride acétique, à 120°, pendant quelques heures, ils se changent en éther acétique de leur isomère, le *géraniol* (M. G. Bouchardat).

D'ailleurs, par oxydation, les linalols donnent le *géranial*, aldéhyde du géraniol, puis les mêmes produits de destruction de ce dernier, le méthylhepténone et l'acide oxalique. On serait conduit par là à envisager le géraniol inactif et les linalols comme les états d'isomérie optique d'un même corps ; toutefois, cela est considéré d'ordinaire comme inadmissible, le géraniol bouillant plus de 30° au-dessus des isomères.

Par déshydratation au moyen du chlorure de zinc, le linalol donne un carbure camphénique, $C^{10}H^{16}$ (Morin). Par hydrogénation, il fournit le *linalolène*, $C^{10}H^{18}$ (M. Semmler).

L'acide chlorhydrique le change en un dichlorhydrate liquide, isomère du dichlorhydrate de terpilène, $C^{10}H^{18}Cl^2$ (Morin).

Il se combine à 4 atomes de brome.

Au contact de l'acide sulfurique étendu, il s'hydrate comme le géraniol, en formant de la *terpine*, $C^{10}H^{18}(OH)^2$.

4. Éthers. — L'*éther linalylacétique*, $C^{10}H^{17}$-$C^2H^3O^2$, s'obtient dans l'industrie par l'action de l'anhydride acétique sur le linalol, à température ménagée ; on lave le produit à l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude, et on l'entraîne à la distillation par la vapeur d'eau. On le produit aussi par l'action de l'acide acétique sur le linalol en présence de l'acide sulfurique étendu.

C'est un liquide altérable par distillation sous la pression normale ; il bout dans le vide entre 105° et 108°. Sa densité est 0,912 à 15°. Il présente une odeur de bergamote très suave ; c'est à lui, en effet, que l'essence de *Citrus bergamia* doit son parfum ; elle en contient d'ordinaire plus du tiers de son poids. L'essence de néroli en contient aussi plus du tiers de son poids. L'éther linalylacétique existe encore dans beaucoup d'autres essences.

5. L'*éther linalylpropionique*, $C^{10}H^{17}$-$C^3H^5O^2$, possède également une odeur fort agréable ; il est présent dans l'essence de *Lavandula vera*, qui contient en plus une forte proportion d'*éther linalylbutyrique*, $C^{10}H^{17}$-$C^4H^7O^2$.

§ 19. — Alcools campholiques.

$$C^{10}H^{17}\text{-}OH. \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}CH\!\!\diagup\!\!\diagdown \begin{matrix} CH^2\text{-}CH\,(OH) \\ CH^2 - CH \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\text{-}CH^3.$$

On a désigné sous les noms d'*alcools campholiques*, *bornéols*, *camphols*, *camphénols*, des alcools secondaires qui dérivent des térébenthènes et des camphènes et se distinguent les uns des autres par leur action sur la lumière polarisée. Les formules développées qu'on leur attribue résultent de celles que l'on donne aux camphres, c'est-à-dire aux aldéhydes secondaires correspondants. Ces formules contiennent 2 atomes de carbone asymétriques, qui ont été distingués ci-dessus par des C ; dans la théorie du carbone asymétrique, on établit une relation entre cette particularité et l'existence de 4 isomères optiques, les alcools campholiques, droit et gauche, et les isobornéols, droit et gauche.

1. — *Alcool campholique droit.*

1. État naturel. — L'alcool campholique droit, *hydrate d'oxyde de bornyle*, *camphol α droit*, *bornéol α droit*, ou plus simplement *bornéol droit*, est produit par le *Dryobalanops aromatica*, arbre des îles de la Sonde. Ce composé a été étudié en premier lieu, sous le nom de *camphre de Bornéo*, par Pelouze, mais sa fonction n'a été reconnue que plus tard par M. Berthelot, qui a, en outre, réalisé sa synthèse.

2. Formations. — 1° On le produit synthétiquement en hydrogénant de diverses manières le camphre ordinaire ou *camphre droit :*

$$C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{17}\text{-}OH.$$

Le camphre pouvant être formé par oxydation du camphène (voy. p. 204), ce dernier engendre en définitive le bornéol.

Par hydrogénation du camphre, on a obtenu d'abord le bornéol droit en

chauffant le camphre à 180°, en tubes scellés, avec la potasse alcoolique ; il se forme du bornéol droit et du *camphate de potasse* (M. Berthelot) :

$$2\,C^{10}H^{16} + KOH = C^{10}H^{17}\text{-}OH + C^{10}H^{15}O^2\text{-}K;$$

1 molécule de camphre est oxydée, et 1 autre est hydrogénée aux dépens des éléments de l'hydrate alcalin.

On peut encore hydrogéner le camphre en le dissolvant dans le toluène et en le traitant par le sodium ; il se produit du *camphre monosodé*, $C^{10}H^{15}NaO$, et de l'hydrogène. Ce dernier se fixe avec du sodium sur une autre molécule de camphre, pour donner du *bornéol sodé* $C^{10}H^{17}$-ONa, lequel, détruit par l'eau, forme de la soude et du bornéol droit (M. Baubigny) :

$$2\,C^{10}H^{16}O + 2\,Na = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}\text{-}ONa;$$

$$C^{10}H^{17}\text{-}ONa + H^2O = C^{10}H^{17}\text{-}OH + NaOH.$$

L'hydrogénation du camphre produit toujours de l'*isobornéol gauche* en même temps que le bornéol droit (de Montgolfier).

2° Le bornéol droit prend encore naissance dans l'hydratation du *térébenthène droit*, $C^{10}H^{16}$, cette hydratation étant réalisée par voie indirecte. Au contact de certains acides, l'acide azotique, formique, acétique ou benzoïque particulièrement, ce carbure donne lentement à froid et plus rapidement à chaud, les éthers correspondants du bornéol droit, accompagnés de divers autres produits et principalement du *fenchol gauche* (MM. Bouchardat et Lafont) :

$$\underset{\text{Térébenthène}}{C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Acide benzoïque}}{C^7H^5O^2\text{-}H} = \underset{\text{Éther bornylbenzoïque}}{C^{10}H^{17}\text{-}C^7H^5O^2}.$$

Saponifiés par la potasse alcoolique, les éthers de bornéol ainsi obtenus, fournissent le bornéol droit lui-même.

3. Préparation. — On l'obtient d'ordinaire par la méthode de M. Baubigny, modifiée par MM. Jackson et Menke : on dissout le camphre dans l'alcool, que le sodium change en alcool sodé en dégageant l'hydrogène nécessaire à la réaction. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 50 grammes de camphre dissous dans 500 grammes d'alcool à 96 centièmes, on projette, par petits fragments et très lentement, 60 grammes de sodium. La réaction terminée, on ajoute 50 grammes d'eau pour dissoudre le sodium restant, puis on verse le tout dans 4 litres d'eau : le bornéol se précipite. On le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche et on le purifie par des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole ; celui-ci retient l'isobornéol gauche formé en même temps que le bornéol droit, dans la proportion de 1/5 environ.

4. Propriétés. — L'alcool campholique droit se présente en petits cristaux transparents, d'apparence hexagonale, possédant une odeur à la fois camphrée et poivrée, de densité 1,011 à 0°, se sublimant dès la température ordinaire. Il fond à 214° et bout plus bas, à 212°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +37°$ en solution alcoolique. Insoluble dans l'eau, il se dissout abondamment dans l'alcool et dans l'éther.

5. Oxydé, il produit l'aldéhyde correspondant, c'est-à-dire le *camphre droit* ordinaire :

$$C^9H^{16}{=}CH\text{-}OH + O = C^9H^{16}{=}CO + H^2O;$$

oxydé plus énergiquement, il donne l'*acide camphorique*, $C^{10}H^{16}O^4$.

Déshydraté par le bisulfate de potasse chaud, il fournit le *camphène*, $C^{10}H^{16}$.

Le sodium le change en *bornéol sodé*, $C^{10}H^{17}$-ONa, cristallisable en lamelles

hexagonales. Ce dernier composé, dissous dans un hydrocarbure, fixe directement le gaz carbonique pour donner le *bornéolcarbonate de sodium*, $C^{10}H^{17}$-CO^3-Na, cristallisable, fort soluble dans l'eau, décomposable en bornéol et bicarbonate de soude quand on chauffe sa dissolution aqueuse.

En solution dans l'éther de pétrole, le bornéol se combine directement au brome, et un *bromure de bornéol*, $C^{10}H^{18}OBr^2$, se précipite en aiguilles rouges ; il est fort instable. Le bornéol se combine de même à l'acide bromhydrique en donnant un *bromhydrate de bornéol* $(C^{10}H^{18}O)^2HBr$, cristallisable, formé sans séparation d'eau.

6. Éthers composés. — Le bornéol droit se combine directement aux acides en formant des éthers. Ces derniers se produisent également dans l'action des acides sur le térébenthène droit (MM. Bouchardat et Lafont).

Le *chlorure de bornyle* ou *éther bornylchlorhydrique*, $C^{10}H^{17}$-Cl, est identique avec le chlorhydrate de camphène droit (voy. p. 205). Il se prépare en traitant par le perchlorure de phosphore le bornéol dissous dans le pétrole léger. Il constitue une masse cristalline, fusible à 157°. La chaleur le décompose aisément en acide chlorhydrique et camphène ; il se dédouble de même par l'action de certains alcalis et, en particulier, de l'aniline.

L'*éther bornylbromhydrique*, $C^{10}H^{17}$-Br, est analogue. Il fond à 75°.

L'*éther bornylacétique droit* ou *acétate de bornéol droit*, $C^{10}H^{17}$-$C^2H^3O^2$ (M. Baubigny), se forme dans l'action de l'anhydride acétique sur le bornéol droit. Il constitue des tables rhomboïdales, fusibles à 30°, de densité 0,991 à 15° ; il est dextrogyre : $\alpha_D = + 44°,38$. Il bout à 227°.

Les éthers acétiques des bornéols présentent une odeur intense, fort agréable ; ils sont contenus sous la proportion de 5 à 6 centièmes seulement dans les essences de conifères ; c'est à eux cependant que l'on attribue le parfum caractéristique de ces essences.

L'*éther bornylbenzoïque droit*, $C^{10}H^{17}$-$C^7H^5O^2$ (MM. Bouchardat et Lafont), se forme quand on traite le térébenthène droit par l'acide benzoïque à 150°. Il est liquide et bout vers 195° dans le vide.

7. Éthers mixtes. — L'alcool campholique droit forme des éthers-oxydes avec d'autres alcools.

L'*éther méthylbornylique*, CH^3-O-$C^{10}H^{17}$ (M. Baubigny), résulte de l'action du bornéol sodé sur l'iodure de méthyle. C'est un liquide bouillant à 194°,5.

L'*éther éthylbornylique*, C^2H^5-O-$C^{10}H^{17}$, se forme dans des conditions semblables. Il bout à 204°.

II. — *Alcool campholique gauche.*

1. États naturels. — Appelé aussi *camphénol gauche*, *camphol α gauche*, *bornéol α gauche* ou simplement *bornéol gauche*, ce composé a été découvert par M. Jeanjean dans les parties les moins volatiles de l'alcool de garance et décrit sous le nom de *camphre de garance*.

Le *camphre de ngai*, que les Chinois emploient en médecine ou pour parfumer l'encre, et que fournit une composée, le *Blumea balsamifera*, n'est autre chose que le bornéol gauche. L'essence de valériane contient le même alcool libre et à l'état d'éther acétique ; ce dernier éther existe dans les essences d'*Abies*

pectinata, de *Picea vulgaris* et de *Pinus pumilio ;* il est abondant dans celle de l'*Abies canadensis*.

2. Il se forme dans les mêmes réactions que le bornéol droit, lorsque celles-ci portent soit sur le camphre gauche soumis à l'hydrogénation, soit sur le térébenthène gauche soumis à l'hydratation indirecte (voy. plus haut).

3. Préparation. — Le meilleur mode de production du bornéol gauche a été indiqué par MM. Bouchardat et Lafont. Il consiste à chauffer à 150° pendant deux jours le térébenthène gauche de l'essence de térébenthine française avec son poids d'acide benzoïque. On sépare les produits ne distillant pas avant 220° ; ils sont surtout formés des éthers benzoïques du bornéol gauche et du fenchol droit ; on saponifie ces éthers par la potasse alcoolique et on distille les alcools rendus libres. La partie de ces alcools qui passe au-dessus de 205° abandonne à froid des cristaux de bornéol gauche, que l'on purifie par des cristallisations dans le sulfure de carbone ou l'éther de pétrole. Le fenchol reste dans les portions liquides du produit et dans les eaux-mères.

4. Propriétés. — Les propriétés de l'alcool campholique gauche sont les mêmes que celles de l'isomère optique droit, au sens du pouvoir rotatoire près. Il subit des transformations semblables et fournit des dérivés identiques, mais présentant un pouvoir rotatoire de sens contraire.

III. — *Alcool campholique inactif.*

1. Ce composé résulte de l'union ou du mélange à molécules égales de bornéol droit et de bornéol gauche, dont les actions sur la lumière polarisée, égales et contraires, se compensent ; il est dès lors *inactif par compensation*, sans qu'on puisse affirmer qu'il soit une combinaison, c'est-à-dire un véritable racémique, et non un mélange.

Il se forme encore, mais mélangé de beaucoup de bornéol droit, quand on hydrate indirectement, par la méthode de MM. Bouchardat et Lafont citée plus haut, l'essence de térébenthine américaine.

2. C'est un composé cristallisé, ressemblant aux deux bornéols générateurs ; ses constantes physiques sont les mêmes. Par oxydation, il donne le camphre racémique, puis l'acide racémocamphorique (voy. p. 205).

L'éther acétique est liquide, bout à 215° ; il est insoluble dans l'eau.

3. Le camphre déposé dans l'essence de *romarin* contient du bornéol inactif avec un léger excès de bornéol gauche. Le *camphre de succin*, recueilli dans la distillation du succin avec une solution de potasse (MM. Berthelot et Buignet), est formé par du bornéol inactif contenant un excès de bornéol droit ; il en est de même du camphre d'*Aristolochia serpentaria*.

§ 20. — Isobornéols.

$C^{10}H^{17}$–OH.

1. Les isobornéols ont été découverts par de Montgolfier. Ainsi qu'on l'a dit plus haut (p. 315), ils prennent naissance, en même temps que les bornéols, quand on soumet les camphres, c'est-à-dire les aldéhydes correspondants, à l'hydrogénation (de Montgolfier). On leur a encore donné les noms de *bornéols* β, de *camphols* β et de *camphénols* β.

Ils se distinguent de leurs isomères, les bornéols, par une plus grande solubilité dans les dissolvants et aussi par une plus grande altérabilité sous l'action de la chaleur : leurs pouvoirs rotatoires sont variables avec les dissolvants et plus faibles que ceux des bornéols.

Ainsi qu'il a été dit, on leur attribue la même formule qu'aux bornéols et on explique leurs isoméries avec ces derniers par des considérations stéréochimiques (voy. p. 314).

2. Isobornéol gauche. — C'est le mieux connu. Il se forme en même temps que le bornéol droit, dans l'hydrogénation du camphre droit (voy. p. 315); il s'accumule dans les eaux-mères de cristallisation de cet isomère.

Il cristallise dans l'éther de pétrole sous forme de feuilles de fougère et se sublime avant de fondre. Son pouvoir rotatoire est notablement inférieur à $\alpha_D = -37°$; il est vraisemblablement affaibli par le mélange d'autres principes.

Oxydé, il donne le camphre ordinaire, dextrogyre, c'est-à-dire l'aldéhyde de pouvoir rotatoire contraire qui a servi à le former. C'est là une circonstance remarquable qui s'observe analogue pour les deux isobornéols (de Montgolfier).

3. Isobornéol droit. — Il se forme en même temps que le bornéol gauche par hydrogénation du camphre gauche. Il présente les mêmes propriétés que son analogue gauche et donne par oxydation le camphre gauche.

§ 21. — Isocamphénols.

$C^{10}H^{17}$–OH.

1. Les isocamphénols ont été découverts par MM. Bouchardat et Lafont. Ils constituent, avec les bornéols, les fenchols et les terpilénols, un quatrième groupe d'alcools monoatomiques et isomères, formés dans l'hydratation des térébenthènes et des camphènes sous l'action des acides. Les isocamphénols dérivent plus directement des camphènes.

Ils se distinguent de leurs isomères qui leur ressemblent le plus, c'est-à-dire des bornéols, par leurs caractères physiques, ainsi que par le pouvoir rotatoire de leurs éthers, lequel est de sens contraire à leur pouvoir rotatoire propre; ils s'en distinguent encore par une plus faible stabilité sous l'action de la chaleur, qui les dédouble en eau et camphène inactif.

2. Isocamphénol gauche. — Son éther formique prend naissance dans l'action à 15° de l'acide formique sur le *camphène gauche*. On met l'isocamphénol en liberté par saponification de l'éther et on le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole (MM. Bouchardat et Lafont).

L'isocamphénol gauche constitue une masse cristalline, fondant et bouillant à peu près à la même température que le bornéol gauche, vers 213°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -20°$. Il se change très facilement dans les réactions en isocamphénol inactif.

L'acide azotique l'oxyde en donnant un aldéhyde correspondant, le camphre gauche ordinaire.

3. Isocamphénol droit. — Il se produit de même avec le *camphène droit*. Il présente les mêmes propriétés que le gauche, au sens du pouvoir rotatoire près.

4. Isocamphénol inactif. — Son éther formique est le produit à peu près exclu-

sif de l'action à 100° de l'acide formique sur les camphènes actifs ou sur l'inactif (MM. Bouchardat et Lafont).

On obtient aisément son éther acétique avec le camphène inactif, par l'action, opérée à froid, d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique.

Il ressemble aux isocamphénols actifs, mais donne du camphre inactif quand on l'oxyde par l'acide nitrique.

§ 22. — Fenchols.

$C^{10}H^{17}$–OH.

1. Les fenchols ou *alcools fenchyliques* se rapprochent beaucoup des bornéols, des isobornéols et des isocamphénols. Ils s'en distinguent nettement parce qu'ils donnent, lorsqu'on les oxyde, des fenchones, composés différents des camphres que produisent leurs isomères dans les mêmes conditions. On leur attribue parfois le nom de *fénols*, qui donne lieu à confusion dans le langage.

2. Fenchol gauche. — Le *fenchone droit*, $C^{10}H^{16}O$, dit aussi *camphre anisique*, est un acétone cristallisable à origines naturelles multiples, abondamment contenu dans l'essence de fenouil, fortement dextrogyre et isomère du camphre ; étant soumis à l'hydrogénation, il se change en fenchol gauche ou *alcool fenchylique gauche* (M. Landolf). Le même alcool se produit par hydratation indirecte du térébenthène droit sous l'action des acides (voy. p. 315) ; il accompagne ainsi le bornéol droit dans les produits de l'action de l'acide benzoïque à 150° sur ce carbure (MM. Bouchardat et Lafont).

On prépare l'alcool fenchylique gauche en faisant agir le sodium sur une solution alcoolique de fenchone droit (M. Wallach), par une méthode semblable à celle qui fournit les bornéols au moyen des camphres.

Il ressemble beaucoup aux alcools précédents, ses isomères. Il est cristallisé, fond à 47° et bout à 201°. Son pouvoir rotatoire est voisin de $\alpha_D = -12°$. L'oxydation le transforme en fenchone droit. Son éther chlorhydrique, traité par l'aniline, perd HCl et donne le *fenchène*, $C^{10}H^{16}$ (M. Wallach).

3. Fenchol droit. — Il se produit comme le précédent, mais en partant du térébenthène gauche (MM. Bouchardat et Lafont). Il a des propriétés semblables et engendre le *fenchone gauche* par oxydation.

§ 23. — Terpilénols.

$C^{10}H^{17}$–OH.

1. Les travaux de MM. Bouchardat et Lafont et ceux de M. Wallach ont fait connaître des alcools monoatomiques de même composition que les précédents, produits comme eux par les carbures camphéniques, mais se distinguant des bornéols, des isobornéols, des isocamphénols et des fenchols par des caractères très nets : ils se conduisent comme des dérivés terpiléniques, et non comme des dérivés camphéniques.

Cherche-t-on, par exemple, à les éthérifier par l'acide chlorhydrique, ils produisent finalement, non pas l'éther qui leur correspond normalement, mais l'éther dichlorhydrique d'un alcool diatomique, l'éther dichlorhydrique de la terpine, c'est-à-dire le *dichlorhydrate de terpilène* :

$$C^{10}H^{17}\text{–OH} + 2\,HCl = C^{10}H^{18}{=}Cl^2 + H^2O.$$

Il y a simultanément éthérification par HCl et addition de HCl. Les carbures dont dérivent ces composés sont donc plus éloignés de la saturation que les carbures camphéniques auxquels se rattachent leurs isomères précédemment étudiés. Ils peuvent néanmoins être obtenus en partant du térébenthène aussi bien que des terpilènes.

Ils sont encore caractérisés par la facilité avec laquelle la chaleur les dédouble en eau et en terpilènes, cette décomposition s'opérant dès 150°.

Oxydés par l'acide nitrique, ils ne donnent pas de camphres ni d'acides camphoriques, non plus que des fenchones, mais des produits de destruction multiples. Ce fait, et aussi la difficulté avec laquelle ils s'éthérifient directement par les acides libres, les font considérer comme des alcools tertiaires (M. Lafont). Les anhydrides d'acides les changent aisément en éthers; ceux-ci sont, comme les alcools eux-mêmes, altérables par la chaleur; ils ne peuvent être distillés que dans le vide.

2. Les terpilénols, appelés aussi *terpinéols*, constituent des liquides visqueux, se solidifiant par le froid en cristaux souvent volumineux, fusibles vers 32°. Ils bouillent vers 220° en s'altérant rapidement; dans le vide, ils distillent inaltérés vers 130°.

3. Terpilénol gauche. — Il s'obtient au moyen du térébenthène gauche par la méthode d'hydratation de MM. Bouchardat et Lafont, citée plus haut (voy. p. 317). Son éther formique est à peu près le produit unique de l'action exercée à froid par l'acide formique sur ce carbure ; on l'isole en saponifiant l'éther formique par la potasse alcoolique.

Son pouvoir rotatoire est voisin de $\alpha_D = -89°,3$.

4. Terpilénol droit. — Il se produit, comme le terpilénol gauche, mais au moyen du térébenthène droit ou encore en partant du terpilène droit de l'essence de citron.

Son pouvoir rotatoire est le même que celui du terpilénol gauche, mais de signe contraire.

5. Terpilénol inactif. — Cet inactif résulte de l'union ou du mélange à molécules égales des deux terpilénols actifs. C'est le plus anciennement connu des terpilénols. Il existe, en effet, dans les produits secondaires de la préparation de la terpine au moyen des térébenthènes et de l'acide nitrique.

Il constitue en grande partie le mélange complexe, désigné autrefois sous le nom de *terpinol* (List) et obtenu en distillant la terpine, $C^{10}H^{18}=(OH)^2$, avec l'eau chargée d'acide.

Il se forme par hydratation indirecte du terpilène inactif, quand on traite celui-ci par l'acide acétique cristallisable et qu'on saponifie l'éther acétique produit (MM. Bouchardat et Lafont).

L'industrie le prépare aujourd'hui en assez grande quantité; on l'utilise en parfumerie sous les noms de *syringa*, *lilacine*, *muguet*, qui font connaître l'odeur des mélanges dans lesquels il joue le rôle principal. Il est fort usité dans la savonnerie.

En liqueur acétique refroidie, il se combine à 2 atomes de brome pour donner un *dibromure de terpilénol*, $C^{10}H^{18}O=Br^2$, que l'oxyde d'argent humide change en un glycol, l'*hydrate de pinol*, $C^{10}H^{16}=(OH)^2$ (M. Wallach).

6. Isomères. — Les *carvols* ou *carvones*, $C^{10}H^{14}O$, principes acétoniques contenus dans diverses essences, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre, se changent par hydrogénation en deux *dihydrocarvéols*, $C^{10}H^{18}O$, alcools isomères des précédents et très voisins surtout des terpilénols. Par déshydratation, ils donnent des terpilènes. Par oxydation, ils forment des acétones, droit ou gauche, les *dihydrocarvones*, $C^{10}H^{16}O$. Ce dernier fait différencie les dihydrocarvéols, alcools secondaires, des terpilénols, alcools tertiaires (M. Wallach).

D. — Alcools $C^nH^{2n-4}O$.

Cette série ne renferme aucun alcool nettement caractérisé.

E. — Alcools benzéniques $C^nH^{2n-6}O$.

Au contraire la série benzénique comprend divers termes importants, qui, avec quelques autres alcools, constituent le groupe des *alcools aromatiques*.

§ 24. — Alcool benzylique.

C^7H^7–OH. C^6H^5–CH^2–OH.

1. M. Cannizzaro a découvert cet alcool en 1853 : il l'a formé synthétiquement au moyen du toluène et au moyen de l'essence d'amandes amères. L'alcool benzylique, *phénylcarbinol* ou [*phenméthylol*], préexiste en petite quantité dans certaines amandes amères, ainsi que dans le baume du Pérou ; l'essence de laurier-cerise en contient une faible proportion ; son éther cinnamique et son éther benzoïque se rencontrent dans le styrax, le baume du Pérou et le baume de Tolu

2. Formations. — Il prend naissance : 1° dans la saponification de l'éther benzylchlorhydrique ou *chlorure de benzyle*, C^6H^5–CH^2–Cl (M. Cannizzaro), lequel résulte de l'action du chlore sur le toluène, opérée à chaud (voy. p. 158) :

$$C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}Cl + H^2O = C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}OH + HCl.$$

C'est à cette saponification que M. Cannizzaro a appliqué pour la première fois la méthode générale consistant à transformer un éther à hydracide, difficilement saponifiable, en un éther à oxacide facilement décomposable par l'eau en présence des alcalis : chauffant l'éther benzylchlorhydrique avec l'acétate de potasse, il a formé l'éther benzylacétique, lequel a fourni l'alcool benzylique par ébullition avec la potasse alcoolique :

$$C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}Cl + C^2H^3O^2\text{–}K = KCl + C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}C^2H^3O^2 ;$$
$$C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}C^2H^3O^2 + KOH = C^2H^3O^2\text{–}K + C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}OH.$$

2° Dans l'hydrogénation de l'aldéhyde correspondant, l'*aldéhyde benzoïque*, C^6H^5–COH (M. Cannizzaro) ; cette hydrogénation se réalise soit par l'hydrogène naissant que fournit l'amalgame de sodium (M. Friedel), soit par l'action de la potasse alcolique sur l'aldéhyde (M. Cannizzaro) :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{2C^6H^5\text{–}COH} + KOH = \underset{\text{Alcool benzylique}}{C^6H^5\text{–}CH^2\text{–}OH} + \underset{\text{Benzoate de potasse}}{C^6H^5\text{–}CO^2K}.$$

3. Préparation. — On le prépare au moyen du chlorure de benzyle, par la méthode de M. Cannizzaro modifiée. Au lieu de transformer l'éther chlorhydrique en éther acétique qui est ensuite saponifié, on fait bouillir pendant quelques heures, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, le chlorure de benzyle avec une solution étendue de carbonate de potassium ; il se forme de l'alcool

benzylique et du chlorure de potassium (M. Meunier). On distille ensuite : l'alcool passe avec la vapeur d'eau; on le sépare, on le sèche et on le rectifie en recueillant ce qui distille au voisinage de 206°.

4. Propriétés. — L'alcool benzylique est un liquide oléagineux, incolore, très réfringent, doué d'une odeur aromatique agréable. Sa densité à 0° est 1,063. Il bout à 206°. L'eau le dissout à peine.

5. Les agents oxydants (acide chromique, acide nitrique dilué, etc.) le changent en *aldéhyde benzoïque*, C^6H^5-COH, puis en *acide benzoïque*, C^6H^5-CO^2H.

Distillé sur la potasse, il donne du benzoate de potasse et du toluène :

$$3\,C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH + KOH = C^6H^5\text{-}CO^2K + 2\,C^6H^5\text{-}CH^3 + 2\,H^2O.$$

6. Éthers. — Les acides forment des *éthers benzyliques*, comparables aux éthers éthyliques, mais dont le point d'ébullition est situé 130° à 140° plus haut.

L'*éther benzylchlorhydrique* ou *chlorure de benzyle* est un des *toluènes monochlorés;* il a été décrit antérieurement (p. 158).

L'*éther benzylacétique*, C^6H^5-CH^2-$C^2H^3O^2$, est liquide et bout à 206°; l'*éther benzyloxalique neutre*, $(C^6H^5\text{-}CH^2)^2$=C^2O^4, cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 80°.

La *cinnaméine*, principe cristallisé du baume de Tolu (Fremy), du baume du Pérou et du styrax, est l'*éther benzylcinnamique*, C^6H^5-CH^2-$C^9H^7O^2$ (M. Scharling). Elle est cristallisée en prismes fusibles à 39° ; son odeur est suave.

7. Les *éthers-oxydes* s'obtiennent en faisant réagir le chlorure de benzyle sur les alcools sodés. L'*éther méthylbenzylique*, CH^3-O-CH^2-C^6H^5, bout à 168°, et l'*éther éthylbenzylique*, C^2H^5-O-CH^2-C^6H^5, à 185°. L'*oxyde de benzyle*, $(C^6H^5\text{-}CH^2)^2$=O, s'obtient en chauffant l'alcool benzylique avec l'acide borique anhydre ; il est huileux et bout vers 310°.

8. Alcools benzyliques substitués. — Les dérivés chlorés du chlorure de benzyle (voy. p. 158), lorsqu'on les saponifie par l'une des méthodes indiquées plus haut, donnent des alcools benzyliques chlorés : l'*alcool parachlorobenzylique*, $C^6H^4Cl_4$-CH^2_1-OH, par exemple, constitue de longues aiguilles fusibles à 66° ; il bout vers 220°.

D'autre part, les dérivés de substitution de l'aldéhyde benzoïque, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, donnent aussi des alcools benzyliques substitués. C'est ainsi que les trois aldéhydes benzoïques mononitrés (ortho, méta, para), AzO^2-C^6H^4-COH, fournissent trois *alcools benzyliques mononitrés*, AzO^2-C^6H^4-CH^2-OH.

9. Homologues. — De même que l'alcool benzylique dérive du toluène, les homologues du toluène peuvent, par les mêmes méthodes, engendrer des homologues de l'alcool benzylique. On connaît ainsi cinq alcools isomères, de composition $C^8H^{10}O$, correspondant aux diméthylbenzines et à l'éthylbenzine.

		Fusion.	Ébullition.
1° Les alcools tolyliques :			
Orthotolylcarbinol.....	CH^3_2-C^6H^4-CH^2_1-OH	34°	223°
Métatolylcarbinol.....	CH^3_3-C^6H^4-CH^2_1-OH	liquide	217°
Paratolylcarbinol.....	CH^3_4-C^6H^4-CH^2_1-OH	59°	217°
2° Les alcools phényléthyliques :			
Phénylméthylcarbinol..	C^6H^5-CH(OH)-CH^3	liquide	203°
Benzylcarbinol.....	C^6H^5-CH^2-CH^2-OH	liquide	212°

Les autres homologues du toluène donnent de même de nombreux homologues de l'alcool benzylique.

F. — **Alcools cinnaméniques** $C^nH^{2n-8}O$.

§ 25. — Alcool cinnamylique.

C^9H^9-OH. C^6H^5-CH=CH-CH^2-OH.

1. Cet alcool aromatique, découvert par Simon, est appelé aussi *alcool cinnamique*, *alcool phénylallylique*, *styrone*, *alcool styrylique* ou [*phenpropénylol*]. Il se forme, quoique avec difficulté, en même temps que du cinnamate de potasse, dans la réaction de la potasse alcoolique sur l'*aldéhyde cinnamique* (essence de cannelle) :

$$2\,C^6H^5\text{-CH=CH-COH} + KOH = C^6H^5\text{-CH=CH-}CH^2\text{-OH} + C^6H^5\text{-CH=CH-}CO^2K.$$

2. Préparation. — On le prépare en saponifiant l'*éther cinnamylcinnamique* par une solution concentrée de potasse. On distille ensuite ; l'alcool cinnamylique passe avec les vapeurs d'eau. On le sépare et on le rectifie.

3. Propriétés. — L'alcool cinnamylique cristallise en longues aiguilles et fond à 33°, en une huile très réfringente. Il bout à 250°. Son odeur rappelle celle de la jacinthe.

4. L'oxygène de l'air, aidé du concours du noir de platine, le change en *aldéhyde cinnamique*, C^6H^5-CH=CH-COH, puis en *acide cinnamique*, C^6H^5-CH=CH-CO^2H. Oxydé plus énergiquement, avec l'acide nitrique par exemple, il fournit de l'*acide acétique* et de l'*aldéhyde benzoïque*, ce dernier se transformant lui-même en acide benzoïque :

$$\underset{\text{Alcool cinnamylique}}{C^6H^5\text{-CH=CH-}CH^2\text{-OH}} + 2\,O = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{C^6H^5\text{-COH}} + \underset{\text{Acide acétique}}{CH^3\text{-}CO^2H}.$$

Oxydé par le permanganate de potasse, il fixe en même temps de l'oxygène et de l'eau pour former un alcool triatomique, la *stycérine* ou *phénylglycérine*, par une réaction assez générale pour les corps à liaison éthylénique :

$$\underset{\text{Alcool cinnamylique}}{C^6H^5\text{-CH=CH-}CH^2\text{-OH}} + H^2O + O = \underset{\text{Stycérine}}{C^6H^5\text{-CH(OH)-CH(OH)-}CH^2\text{-OH}}.$$

5. L'*éther cinnamylcinnamique* ou *styracine* (Bonastre), C^9H^9-$C^9H^7O^2$, existe dans le styrax liquide et dans le baume du Pérou. Pour le préparer, on distille le styrax liquide avec de l'eau, ce qui enlève le styrolène. On agite, à diverses reprises, le résidu froid avec une solution de soude, pour enlever l'acide cinnamique libre. On épuise le résidu par l'alcool froid, qui laisse la styracine. Enfin on fait cristalliser cette dernière dans l'alcool bouillant.

La styracine cristallise en aiguilles fasciées, fusibles à 44°, inodores.

§ 26. — Alcool cholestérique.

$C^{26}H^{43}$-OH.

1. La *cholestérine*, ou alcool cholestérique, est très répandue dans l'économie animale; elle a été découverte par Conradi en 1775 ; d'abord étudiée par Chevreul, elle a été caractérisée comme alcool par M. Berthelot. Elle existe dans beaucoup de liquides normaux ou pathologiques des animaux ; abondante dans la matière nerveuse, elle constitue presque entièrement certains calculs biliaires.

2. Préparation. — On traite les calculs biliaires pulvérisés par l'alcool bouillant additionné d'un peu de potasse, qui saponifie les corps gras accompagnant d'ordi-

naire la cholestérine ; celle-ci cristallise ensuite par refroidissement. De nouvelles cristallisations dans l'alcool fort donnent un produit pur.

3. Propriétés. — Les cristaux ainsi obtenus sont des prismes rectangulaires obliques, très aplatis, d'un aspect brillant et micacé ; ils contiennent 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 100°. Sèche, la cholestérine fond à 145°,5. Elle bout vers 360°, mais ne peut, sans décomposition, être distillée sous la pression normale. Peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, elle se dissout dans 9 parties d'alcool ordinaire bouillant. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -(36{,}61 + 0{,}249\,p)$, en solution chloroformique à p pour 100.

Par certaines réactions, et notamment par la formation directe de dérivés nitrosubstitués quand on la soumet à l'action de l'acide nitrique, la cholestérine se rapproche des dérivés aromatiques ; par d'autres, elle est analogue aux alcools de la série grasse. MM. Latschinoff et Walitzky la rattachent au groupe des dérivés hydro-aromatiques.

La cholestérine forme des éthers avec les acides. Les conditions de son éthérification directe l'assimilent aux alcools tertiaires.

Quand on ajoute de l'acide sulfurique à sa solution chloroformique, celle-ci se colore en rouge sang, et l'acide présente une fluorescence verte.

4. Isomères. — On connaît quatre isomères de la cholestérine.

1° L'*isocholestérine* existe avec de la cholestérine dans le suint dont la laine du mouton est imprégnée (M. Hartmann) ; c'est une substance cristallisant en fines aiguilles, fusibles à 137°, par refroidissement de ses dissolutions dans l'éther ou l'acétone ; sa solution alcoolique se prend, par refroidissement, en une masse gélatineuse. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = +60°$.

2° La *phytostérine* est une chlolestérine végétale ; elle se trouve dans la plupart des matières grasses retirées des semences des végétaux supérieurs (M. Benecke). Elle diffère de la cholestérine par son point de fusion, 135°, ainsi que par son pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -34°,4$.

3° La *paracholestérine* a été retirée par MM. Reinke et Rodewald de l'*Æthalium septicum*, cryptogame qui se développe dans les fosses de tanneries. Elle fond à 134°-135° et est lévogyre : $\alpha_D = -28°$.

4° L'*ergostérine*, découverte par M. Tanret dans l'ergot de seigle, se rencontre dans la plupart des végétaux inférieurs (M. Gérard). Elle est caractérisée par son altérabilité à l'air et par ses constantes physiques : point de fusion, 154° ; action fortement lévogyre, $\alpha_D = -114°$.

G. — Alcools $C^nH^{2n-14}O$.

§ 27. — Diphénylcarbinol.

$C^{13}H^{11}-OH$ ou $(C^6H^5)^2=CH-OH$.

1. Cet alcool secondaire, nommé aussi *benzhydrol*, résulte de l'hydrogénation d'un acétone, le *benzophénone* ou *diphénylcétone*, $(C^6H^5)^2=CO$ (M. Linnemann). On le produit en traitant le benzophénone par le zinc en présence d'une solution alcoolique de potasse.

2. Propriétés. — Il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 68° ; il bout à

298°. Une ébullition prolongée le déshydrate en donnant l'*éther-oxyde* correspondant, $(C^{13}H^{11})^2=O$; celui-ci est cristallisé et fusible à 109°.

3. Homologues. — Divers acétones homologues du benzophénone donnent, comme lui, des alcools ; ceux-ci sont homologues du diphénylcarbinol.

Le *phénylbenzylcarbinol*, $C^6H^5-CH^2-CH(OH)-C^6H^5$, par exemple, se produit ainsi au moyen de la *désoxybenzoïne*, $C^6H^5-CH^2-CO-C^6H^5$; il est en fines aiguilles fusibles à 42°, très solubles dans l'eau. On l'appelle encore *hydrate de toluylène*.

Le *ditolylcarbinol*, $(CH^3-C^6H^4)^2=CH-OH$, ou *diméthylbenzhydrol*, dérive encore de même de la *ditolylcétone*, $(CH^3-C^6H^4)^2=CO$. Etc.

H. — Alcools $C^nH^{2n-16}O$.

§ 28. — Hydro-anthranol.

$C^{14}H^{11}-OH$. $\qquad C^6H^4\begin{<}{CH(OH)}{CH^2}\end{>}C^6H^4$.

1. Cet alcool secondaire (M. Perger) prend naissance quand on réduit, par la poussière de zinc en liqueur ammoniacale, l'*anthraquinône*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^4$, ou *diphénylènedicétone*, composé produit par oxydation de l'anthracène (voy. p. 186). On l'isole en agitant, avec du pétrole léger, le produit de la réaction.

2. Il est cristallisé en aiguilles, fusible à 76°, soluble dans l'eau bouillante. Il se dédouble aisément, même sous l'action de l'eau à 100°, en eau et anthracène :

$$C^{14}H^{11}-OH = C^{14}H^{10} + H^2O.$$

3. Homologue. — L'*alcool fluorénique*, $C^{13}H^9-OH$ ou $(C^6H^4)^2=CH-OH$ (M. Barbier), résulte de l'hydrogénation d'un aldéhyde secondaire, la *diphénylènecétone*, $(C^6H^4)^2=CO$ (voy. p. 188). Il cristallise en tables hexagonales, fusibles à 153°.

I. — Alcools $C^nH^{2n-18}O$.

§ 29. — Anthranol.

$C^{14}H^9-OH$. $\qquad C^6H^4\begin{<}{C(OH)}{CH}\end{>}C^6H^4$.

L'anthranol est un alcool tertiaire qui se forme quand on réduit l'*anthraquinone*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^4$, par l'acide iodhydrique chauffé en présence du phosphore (M. Liebermann). Il constitue des aiguilles brillantes, fusibles à 163° en s'altérant. Sa solution alcoolique présente une fluorescence bleue. Sa solution dans les alcalis absorbe l'oxygène de l'air ; il est changé ainsi en anthraquinone.

J. — Alcools $C^nH^{2n-22}O$.

Les alcools de la douzième série actuellement connus sont des alcools secondaires obtenus par l'hydrogénation d'aldéhydes secondaires aromatiques. Ils sont peu importants.

La treizième série renferme des alcools qui présentent, au contraire, un certain intérêt, à cause de leurs relations avec des matières colorantes fort usitées et notamment avec la rosaniline.

§ 30. — Triphénylcarbinol.

$C^{19}H^{15}$–OH. $(C^6H^5)^3{\equiv}C$–OH.

1. Formations. — Cet alcool tertiaire, découvert par M. Hemilian, prend naissance : 1° En oxydant le *triphénylméthane*, $(C^6H^5)^3{\equiv}CH$ (voy. p. 171), par l'acide chromique ou par l'eau bromée.

2° En faisant agir l'eau sur le *triphénylméthane bromé*, lequel joue le rôle d'éther bromhydrique du triphénylcarbinol :

$$(C^6H^5)^3{\equiv}C\text{–}Br + H^2O = (C^6H^5)^3{\equiv}C\text{–}OH + HBr.$$

2. Préparation. — On le prépare au moyen de la première des réactions précédentes, en oxydant à l'ébullition, par l'acide chromique, le carbure dissous dans 5 fois son poids d'acide acétique cristallisable ; on précipite le produit par l'eau et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

3. Propriétés. — Il constitue des prismes rhomboïdaux, fusibles à 159°. Il distille sans altération vers 360°. L'alcool, l'éther et la benzine le dissolvent. C'est un corps extrêmement stable.

Ses éthers se saponifient aisément : l'*éther chlorhydrique*, par exemple, qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le triphénylcarbinol, se saponifie déjà par ébullition avec l'eau.

4. Le *triphénylcarbinol trinitré*, $(C^6H^4\text{-}AzO^2)^3{\equiv}C\text{–}OH$, s'obtient en oxydant le triphénylméthane trinitré, $(C^6H^4\text{-}AzO^2)^3{\equiv}CH$, par l'acide chromique. C'est un corps cristallisé, fusible à 171°, soluble dans la benzine et l'acide acétique cristallisable. Les réducteurs, en particulier la poussière de zinc en présence de l'acide acétique, le changent en une triamine, la *pararosaniline* ou *triamino-triphénylcarbinol*, homologue inférieur de la rosaniline (MM. E. et O. Fischer) :

$$\underset{\text{Triphénylcarbinol trinitré}}{(C^6H^4\text{-}AzO^2)^3{\equiv}C\text{–}OH} + 9\,H^2 = \underset{\text{Pararosaniline}}{(C^6H^4\text{-}AzH^2)^3{\equiv}C\text{–}OH} + 6\,H^2O.$$

Ces transformations rattachent nettement la pararosaniline au triphénylméthane :

$$\underset{\text{Triphénylméthane}}{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\text{–}C\text{–}H\\C^6H^5\end{matrix}} + O = \underset{\text{Triphénylcarbinol}}{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\text{–}C\text{–}OH\\C^6H^5\end{matrix}};$$

$$\underset{\text{Triphénylméthane trinitré}}{\begin{matrix}AzO^2\text{–}C^6H^4\\AzO^2\text{–}C^6H^4\text{–}C\text{–}H\\AzO^2\text{–}C^6H^4\end{matrix}} + O = \underset{\text{Triphénylcarbinol trinitré}}{\begin{matrix}AzO^2\text{–}C^6H^4\\AzO^2\text{–}C^6H^4\text{–}C\text{–}OH\\AzO^2\text{–}C^6H^4\end{matrix}};$$

$$\underset{\text{Triphénylcarbinol trinitré}}{\begin{matrix}AzO^2\text{–}C^6H^4\\AzO^2\text{–}C^6H^4\text{–}C\text{–}OH\\AzO^2\text{–}C^6H^4\end{matrix}} + 9\,H^2 = \underset{\text{Pararosaniline}}{\begin{matrix}AzH^2\text{–}C^6H^4\\AzH^2\text{–}C^6H^4\text{–}C\text{–}OH\\AzH^2\text{–}C^6H^4\end{matrix}} + 6\,H^2O.$$

Une belle matière colorante, le *vert malachite*, est un dérivé du triphénylcarbinol. Il en sera parlé ailleurs.

§ 31. — Tolyldiphénylcarbinol.

$C^{20}H^{17}-OH$. $(C^6H^5)^2=C(CH^3-C^6H^4)-OH$.

1. Cet alcool tertiaire présente, avec le *tolyldiphénylméthane* (voy. p. 171), les mêmes relations que l'alcool précédent avec le triphénylméthane. Il a été découvert et étudié par MM. E. et O. Fischer.

2. Il se produit en oxydant par l'acide chromique le *tolyldiphénylméthane*, $C^{20}H^{18}$ ou $(C^6H^5)^2=CH-C^6H^4-CH^3$, tenu en dissolution dans l'acide acétique cristallisable bouillant; on le purifie par cristallisation dans le pétrole léger.

3. Il cristallise en prismes hexagonaux, fusibles à 150°, et distille sans s'altérer. Peu soluble dans le pétrole froid, il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La *rosaniline* ou *triamino-tolyldiphénylcarbinol*, $(C^6H^4-AzH^2)^2=C(OH)-C^6H^3(AzH^2)-CH^3$, base dont les sels et certains dérivés constituent de très belles matières colorantes qui seront étudiées ailleurs, présente, avec le tolyldiphénylcarbinol, les mêmes relations que celles indiquées ci-dessus entre son homologue inférieur, la pararosaniline, et le triphénylcarbinol :

$$\underset{\text{Tolyldiphénylméthane}}{(C^6H^5)^2=CH-C^6H^4-CH^3} + O = \underset{\text{Tolyldiphénylcarbinol}}{(C^6H^5)^2=C(OH)-C^6H^4-CH^3};$$

$$\underset{\text{Tolyldiphénylcarbinol trinitré}}{(AzO^2-C^6H^4)(AzO^2-C^6H^4)(AzO^2-C^6H^3(CH^3))C-OH} + 9\,H^2 = \underset{\text{Rosaniline}}{(AzH^2-C^6H^4)(AzH^2-C^6H^4)(AzH^2-C^6H^3(CH^3))C-OH} + 6\,H^2O.$$

CHAPITRE VII

ALCOOLS POLYATOMIQUES EN GÉNÉRAL

§ 1er. — Définition.

1. La théorie des corps gras neutres, la théorie des sucres et celle de leurs dérivés reposent aujourd'hui sur la notion des alcools polyatomiques; l'intérêt qui s'attache à celle-ci est donc considérable. Ce nom et cette notion ont été introduits dans la science, en 1854, par M. Berthelot, à l'occasion de la synthèse des corps gras neutres, c'est-à-dire des éthers de la glycérine, et étendus aussitôt par lui à la mannite et aux principes sucrés. Wurtz a découvert, deux ans après, les glycols et donné une nouvelle extension à la théorie.

2. Rappelons d'abord ce que signifient les expressions *alcool* et *alcool polyatomique*.

Un *alcool*, avons-nous dit (p. 215), est susceptible de s'unir aux acides, avec élimination d'eau, pour former des combinaisons neutres appelées *éthers*. L'alcool ordinaire et les corps analogues s'unissent aux acides monobasiques dans une seule proportion et à molécules égales. Tel est le caractère essentiel d'un *alcool monoatomique* ou *alcool monovalent*.

Au contraire, un *alcool polyatomique* ou *alcool polyvalent* s'unit aux acides monobasiques, suivant plusieurs rapports, pour donner plusieurs composés neutres. La glycérine, par exemple, s'unit avec 1, 2, 3 molécules d'acide acétique en formant trois combinaisons neutres, trois éthers acétiques. C'est là un fait général, une relation commune entre la glycérine et tous les acides monobasiques. Pour l'exprimer, nous disons que la glycérine est un *alcool triatomique* ou un *alcool trivalent*, c'est-à-dire qu'une seule molécule de glycérine peut jouer dans les réactions le même rôle que 3 molécules d'un alcool monoatomique, d'alcool ordinaire par exemple : *elle représente 3 molécules d'un alcool monoatomique, intimement unies et inséparables*, ou, autrement dit, *elle possède trois fonctions alcooliques dépendant d'une seule molécule hydrocarburée*. Tout le système de ses réactions est compris dans cette définition.

3. Énumérons, en effet, les conséquences qui en découlent.

1° Les réactions que présente un alcool monoatomique sont présentées également par un alcool polyatomique.

L'alcool ordinaire se combine : *a*) aux acides monobasiques, à molécules égales, pour former des éthers composés, tels que l'éther acétique :

$$C^2H^5\text{-}OH + C^2H^3O^2\text{-}H = C^2H^5\text{-}C^2H^3O^2 + H^2O;$$

b) A 1 molécule d'un autre alcool, pour former un éther mixte, tel que l'éther éthylméthylique :

$$C^2H^5\text{-}OH + CH^3\text{-}OH = C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + H^2O;$$

c) A 1 molécule d'ammoniaque, pour former un alcali, l'éthylamine :

$$C^2H^5\text{-}OH + AzH^3 = C^2H^5\text{-}AzH^2 + H^2O.$$

Un alcool triatomique, la glycérine par exemple, $C^3H^8O^3$ ou $C^3H^7O^2\text{-}OH$, se combine de même :

a) Aux acides monobasiques, à molécules égales, pour former des éthers composés, soit un éther acétique :

$$C^3H^7O^2\text{-}OH + C^2H^3O^2\text{-}H = C^3H^7O^2\text{-}C^2H^3O^2 + H^2O;$$

b) A 1 molécule d'un autre alcool, pour former un éther mixte, un éther éthylique, par exemple :

$$C^3H^7O^2\text{-}OH + C^2H^5\text{-}OH = C^3H^7O^2\text{-}O\text{-}C^2H^3 + H^2O;$$

c) A 1 molécule d'ammoniaque, pour former un alcali, la glycéramine :

$$C^3H^7O^2\text{-}OH + AzH^3 = C^3H^7O^2\text{-}AzH^2 + H^2O.$$

L'alcool ordinaire peut aussi perdre 1 molécule d'eau, ou bien de l'oxygène, ou bien encore de l'hydrogène ; il peut enfin à la fois perdre de l'hydrogène et gagner de l'oxygène, le tout suivant des relations de formules simples. Un alcool triatomique comme la glycérine sera susceptible des mêmes phénomènes de déshydratation, de réduction, de déshydrogénation, d'oxygénation, précisément suivant les mêmes relations de formules.

Toutes ces réactions d'un alcool triatomique, semblables à celles d'un alcool monoatomique, peuvent être attribuées à la mise en activité d'une seule des trois fonctions d'alcool accumulées, en quelque sorte, par l'alcool triatomique : une seule entre en réaction, les deux autres demeurant inactives.

Voilà le premier système des corps dérivés d'un alcool triatomique.

2° Un second système de dérivés est produit par les transformations représentant la somme de deux réactions, qui seraient exercées sur 2 molécules distinctes, mais inséparables, d'un alcool monoatomique.

Le système équivalent formé par l'alcool triatomique pris pour exemple peut d'ailleurs éprouver deux fois la même réaction, s'unir avec 2 molécules du même acide monobasique, ou du même alcool, etc., s'oxyder, se réduire, se déshydrater, suivant une réaction deux fois répétée.

Il peut, au contraire, éprouver simultanément deux réactions distinctes : par exemple, le système s'unit à deux acides distincts ; ou bien il s'unit d'une part avec un acide, et d'autre part il s'oxyde, se réduit, se déshydrate, etc. Dans tous les cas, on doit concevoir que le système ainsi modifié dérive de deux fonctions alcooliques de l'alcool triatomique, la troisième n'ayant éprouvé aucun changement.

3° Enfin le dernier système des réactions d'un alcool triatomique peut être assimilé à celles qu'éprouveraient à la fois 3 molécules d'un alcool monoatomique, intimement unies et inséparables.

Tantôt les trois fonctions alcooliques de l'alcool triatomique pourront donner simultanément la même réaction, l'union à un même acide, à un même alcool, etc. Tantôt deux d'entre elles produiront une même réaction, et la troisième une réaction dissemblable. Tantôt enfin toutes les trois donneront trois réactions différentes : elles formeront des éthers avec trois acides distincts, ou avec trois alcools distincts ; deux produiront des éthers composés, l'autre un éther oxyde : l'une sera éthérifiée par un acide, la deuxième par un alcool,

tandis que la troisième fonction alcoolique sera transformée par une oxydation, une déshydratation, etc.

En définitive, c'est par la superposition des réactions connues d'un alcool monoatomique, ces réactions s'appliquant soit à 1 seule molécule de cet alcool, soit à 2, soit à 3 molécules, que nous pourrons prévoir toutes les réactions des alcools triatomiques. C'est là une notion très nette, et qu'il est facile d'exprimer avec clarté dans le langage ordinaire, indépendamment de tout système de notation.

4. D'après cela, un alcool polyatomique est un composé organique dont une molécule possède simultanément plusieurs fonctions alcooliques, la fonction alcoolique étant définie comme pour les alcools monoatomiques.

Ces fonctions alcooliques, coexistantes dans une même molécule, peuvent d'ailleurs être individuellement *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, la distinction entre ces trois sortes de fonctions étant identique à celle établie plus haut pour les alcools monoatomiques.

5. Formules. — On formulera les alcools polyatomiques conformément aux règles suivies jusqu'ici pour les alcools monoatomiques. On fera donc dériver les formules de ces alcools de celles des carbures, par l'échange d'un atome d'hydrogène H contre un groupe hydroxyle -OH, échange répété un nombre de fois égal à celui des fonctions alcooliques :

Glycol, alcool diatomique..... $C^2H^4\equiv(OH)^2$ ou $OH-CH^2-CH^2-OH$,

Glycérine, alcool triatomique..... $C^3H^5\equiv(OH)^3$ ou $CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)$,

Érythrite, alcool tétratomique..... $C^4H^6\equiv(OH)^4$ ou $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)$, etc.

Quant aux fonctions alcooliques *primaires*, *secondaires* et *tertiaires*, on les distingue ainsi qu'il a été dit pour les alcools monoatomiques.

Comme on ne connaît pas d'alcool polyatomique possédant un nombre de fonctions alcooliques supérieur à celui des atomes de carbone qu'il contient, on admet que, dans les formules des alcools polyatomiques, plusieurs hydroxyles ne peuvent être reliés à un même atome de carbone. En concordance avec l'observation précédente, le premier terme de chaque série d'alcools diatomiques, triatomiques, tétratomiques, etc., est l'alcool contenant un nombre d'atomes de carbone égal au nombre des fonctions alcooliques qu'il présente.

6. Nomenclature. — La nomenclature de Genève désigne les alcools polyatomiques de la même façon que les alcools monoatomiques, mais en intercalant, entre le nom du carbure générateur et la terminaison *ol*, les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc., indiquant le nombre des fonctions alcooliques. Le glycol ordinaire, alcool diatomique dérivé de l'éthane, est ainsi l'*éthanediol ;* la mannite, alcool hexatomique dérivé de l'hexane, est ainsi l'*hexanehexol ;* etc.

Suivant un usage plus ancien, on désigne d'ordinaire les alcools d'atomicité élevée par des mots que termine la désinence *ite*.

7. Conditions thermiques de formation. — Voici les relations thermiques qui caractérisent en général la formation des alcools polyatomiques.

Un carbure d'hydrogène gazeux, de la série forménique ou d'une série cyclique, en fixant mO pour former un alcool m atomique $C^nH^{2p}O^m$, dégage en moyenne $45 \times m$ Calories ; cette valeur répond à la substitution de mH

par mOH. Cependant la première de ces substitutions dégage un peu plus de chaleur que la deuxième, et celle-ci que la troisième : par exemple, avec C^3H^8, on a observé les valeurs successives : + 48 Calories, + 44 Calories et + 39 Calories.

On a encore la relation suivante : entre un alcool $C^nH^{2p}O^m$ et un alcool $C^{n+1}H^{2p+2}O^{m+1}$, tous deux liquides, la différence des chaleurs de formation par les éléments est en moyenne + 52 Calories : ce qui répond à une fixation de CH^2O, produisant une fonction alcoolique de plus.

§ 2. — Fonctions mixtes.

1. L'existence des alcools polyatomiques a pour conséquence celle des composés organiques à fonctions mixtes, c'est-à-dire l'existence des composés qui accumulent dans leur molécule plusieurs fonctions chimiques différentes. La théorie des fonctions mixtes comporte des conséquences très générales et très importantes ; elle a été établie de 1857 à 1860 par M. Berthelot ; nous allons en exposer les principes.

2. Soit l'alcool éthylique, CH^3-CH^2-OH. Par oxydation, nous l'avons vu, il perd H^2 et fixe O pour engendrer l'acide acétique, CH^3-CO^2H, la fonction alcoolique étant transformée en une fonction acide. Appliquons la même réaction à un alcool polyatomique, soit au glycol éthylénique, OH-CH^2-CH^2-OH, alcool diatomique, en la faisant porter seulement sur l'une des deux fonctions alcooliques. Cette dernière étant changée par oxydation en fonction acide, nous obtiendrons l'acide glycolique, OH-CH^2-CO^2H, dans lequel la seconde fonction alcoolique subsiste intacte. L'acide glycolique, ainsi engendré, présente à la fois les propriétés d'un acide monobasique, comme l'acide acétique, et celles d'un alcool monoatomique, comme l'alcool éthylique ; c'est un composé à fonctions mixtes ; c'est un acide-alcool.

Chacune des deux fonctions qu'il accumule donnant lieu à une série de transformations caractéristiques, ces fonctions pourront, simultanément ou séparément, se transformer en d'autres fonctions, ce qui engendrera de nouveaux dérivés à fonctions mixtes.

En tant qu'acide, l'acide glycolique peut former des éthers composés, des sels, des amides ou des nitriles, par exemple ; la fonction alcoolique demeurant toujours intacte dans ces réactions diverses, les produits obtenus seront des éthers composés-alcools, des sels-alcools, des amides-alcools ou des nitriles-alcools, tous corps à fonctions mixtes :

Glycol éthylénique.....	OH-CH^2-CH^2-OH	(Alcool diatomique)
Acide glycolique.....	OH-CH^2-CO^2H	(Alcool-acide)
	OH-CH^2-CO^2-C^2H^5	(Alcool-éther composé)
	OH-CH^2-CO^2-M	(Alcool-sel)
	OH-CH^2-CO-AzH^2	(Alcool-amide)
	OH-CH^2-C≡Az	(Alcool-nitrile)

Comme alcool, l'acide glycolique peut former des éthers composés, des éthers mixtes, un aldéhyde ou des alcalis organiques, par exemple ; la fonction acide demeurant intacte dans ces réactions diverses, qui portent exclusivement sur la fonction alcoolique, les composés formés seront des acides-éthers composés, des

acides-éthers mixtes, un acide-aldéhyde ou un acide-alcali, c'est-à-dire des corps à fonctions mixtes :

Glycol éthylénique.....	$OH-CH^2-CH^2-OH$	(Alcool diatomique)
Acide glycolique.....	$OH-CH^2-CO^2H$	(Alcool-acide)
	$AzO^3-CH^2-CO^2H$	(Éther composé-acide)
	$C^2H^5-O-CH^2-CO^2H$	(Éther mixte-acide)
	$COH-CO^2H$	(Aldéhyde-acide)
	$AzH^2-CH^2-CO^2H$	(Alcali-acide)

Enfin les deux ordres de réactions précédemment énumérées sont susceptibles d'être effectuées simultanément sur une même molécule et de donner naissance encore à de nouveaux arrangements de fonctions mixtes.

En résumé et d'une manière générale, on peut ainsi obtenir des corps doués de deux fonctions à la fois, au moyen des alcools diatomiques.

On conçoit de même la possibilité de superposer trois fonctions différentes en faisant subir des réactions différentes aux trois fonctions d'un alcool triatomique. A mesure que l'on opérera de même sur des alcools d'atomicités croissantes, le nombre des fonctions mixtes appartenant à chaque molécule ira aussi en augmentant. Comme on connaît aujourd'hui jusqu'à des alcools nonatomiques, on voit que le nombre, la variété et aussi la complication des dérivés à fonctions mixtes, que la théorie permet de prévoir, sont énormes.

3. D'autre part, ces conséquences de la connaissance des alcools polyatomiques apparaissent plus importantes encore si l'on ajoute qu'une foule de principes naturels complexes sont venus se ranger dans les cadres ainsi tracés par la théorie. Celle-ci, on le voit, a contribué d'une manière remarquable à l'édification des classifications en chimie organique.

Tels sont les principes généraux qui président à la formation des fonctions mixtes.

4. Alcools a fonctions mixtes. — Énumérons maintenant les fonctions elles-mêmes d'une façon plus précise, mais en nous bornant aux composés présentant au moins une fonction alcoolique, les alcools devant nous arrêter plus spécialement ici. Nous distinguerons :

1° Les *alcools-éthers*. — Ils résultent de l'éthérification partielle d'un alcool polyatomique par un nombre de molécules d'acides ou d'alcools, insuffisant pour le saturer. Le corps résultant sera encore susceptible d'éprouver au moins l'une des réactions d'un alcool monoatomique.

Tels sont l'éther monoacétique et l'éther diacétique d'un alcool triatomique tel que la glycérine :

$CH^2-CH-CH^2$	$CH^2-CH-CH^2$	$CH^2-CH-CH^2$
$OH\ OH\ OH$	$OH\ OH\ C^2H^3O^2$	$C^2H^3O^2\ OH\ C^2H^3O^2$
Glycérine	Éther monoacétique	Éther diacétique

Le premier reste alcool diatomique, et le second alcool monoatomique. De même, le glycol ordinaire, alcool diatomique, $OH-CH^2-CH^2-OH$, éthérifié par 1 molécule d'acide chlorhydrique, donne un alcool-éther chlorhydrique, le glycol monochlorhydrique, $OH-CH^2-CH^2-Cl$.

2° Les *alcools-aldéhydes*. — Ils résultent de même de la transformation en fonctions aldéhydiques d'une partie seulement des fonctions alcooliques d'un alcool polyatomique, une ou plusieurs des fonctions alcooliques de ce dernier

restant intactes et susceptibles de fournir toutes les réactions caractéristiques des alcools.

C'est ainsi, par exemple, que la glycérine, $OH-CH^2-CH(OH)-CH^2-OH$, soumise à une oxydation ménagée, subit pour une de ses fonctions alcooliques primaires une réaction semblable à celle qui transforme en aldéhyde ordinaire l'alcool éthylique et donne l'aldéhyde glycérique, $OH-CH^2-CH(OH)-COH$; ce dernier composé est un aldéhyde qui présente en même temps deux fonctions alcooliques, une primaire et une secondaire ; il est susceptible, par conséquent, de subir toutes les transformations caractéristiques de ces fonctions alcooliques. Si l'oxydation de la glycérine porte sur la fonction alcoolique secondaire, il se produit l'acétone glycérique, $OH-CH^2-CO-CH^2-OH$, aldéhyde secondaire qui conserve deux fonctions alcooliques primaires et peut dès lors fournir toutes les réactions caractéristiques de ces fonctions. Etc.

3° Les *alcools-acides*. — Ces corps à fonctions mixtes dérivent des alcools polyatomiques par transformation d'une partie de leurs fonctions d'alcools en fonctions d'acides, par une réaction semblable à celle dans laquelle l'alcool éthylique est changé en acide acétique, une ou plusieurs fonctions alcooliques restant intactes.

Le glycol ordinaire, $OH-CH^2-CH^2-OH$, soumis à l'oxydation ménagée, donne ainsi l'acide glycolique, $OH-CH-CO^2H$, qui est à la fois acide monobasique et alcool monoatomique.

4° Les *alcools-alcalis*. — La combinaison d'une ou de plusieurs molécules d'ammoniaque à un alcool polyatomique, avec élimination d'un nombre égal de molécules d'eau, lorsqu'elle ne porte pas sur la totalité des fonctions alcooliques de l'alcool polyatomique, engendre des alcools-alcalis. Le glycol ordinaire, $OH-CH^2-CH^2-OH$, en s'unissant à une seule molécule d'ammoniaque, produit, avec 1 molécule d'eau, un alcool-alcali, $OH-CH^2-CH^2-AzH^2$; celui-ci se conduit à la fois comme un alcool monoatomique et comme un alcali monoacide.

5. Ordre suivi. — Nous laisserons provisoirement de côté les alcools à fonctions mixtes ; nous nous occuperons d'eux à la suite des corps possédant celle de leurs fonctions qui aura été étudiée en dernier lieu : les alcools-aldéhydes, par exemple, seront étudiés après les aldéhydes, les alcools-alcalis après les alcalis, etc. Nous nous attacherons exclusivement, quant à présent, aux alcools polyatomiques à fonction simple.

§ 3. — Classification.

Les alcools polyatomiques à fonction simple se partagent en *classes*, d'après leurs atomicités.

On distinguera donc : 1° les alcools diatomiques ; 2° les alcools triatomiques ; 3° les alcools tétratomiques, etc.

Les classes se partagent en *familles*, d'après la formule des corps, c'est-à-dire d'après le rapport existant entre les nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène inscrits dans cette formule, ainsi qu'il a été fait pour les alcools monoatomiques.

Le tableau suivant indique les principaux alcools polyatomiques composant les diverses familles.

I. — Première classe : Alcools diatomiques, $C^nH^m=(OH)^2$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^2$.

Glycol éthylénique ..... $C^2H^6O^2$ ou $C^2H^4=(OH)^2$,
Glycols propyléniques (2 isomères)..... $C^3H^8O^2$ ou $C^3H^6=(OH)^2$,
» butyléniques (6 isomères)..... $C^4H^{10}O^2$ ou $C^4H^8=(OH)^2$,
» amyléniques (9 isomères)..... $C^5H^{12}O^2$ ou $C^5H^{10}=(OH)^2$,
» hexyléniques (6 isomères)..... $C^6H^{14}O^2$ ou $C^6H^{12}=(OH)^2$,
.....
Glycols octyléniques (4 isomères)..... $C^8H^{18}O^2$ ou $C^8H^{16}=(OH)^2$,
.....
Glycol coccérylique..... $C^{30}H^{62}O^2$ ou $C^{30}H^{60}=(OH)^2$.

Deuxième famille : $C^nH^{2n}O^2$.

Glycol allylénique..... $C^3H^6O^2$ ou $C^3H^4=(OH)^2$,
Glycols crotonyléniques..... $C^4H^8O^2$ ou $C^4H^6=(OH)^2$,
.....
Quinite (2 isomères)..... $C^6H^{12}O^2$ ou $C^6H^{10}=(OH)^2$,
.....
Terpine, glycol menthénique et isomères.... $C^{10}H^{20}O^2$ ou $C^{10}H^{18}=(OH)^2$.

Troisième famille : $C^nH^{2n-2}O^2$.

Glycol divinylique (2 isomères)..... $C^6H^{10}O^2$ ou $C^6H^8=(OH)^2$,
.....
Glycols camphéniques..... $C^{10}H^{18}O^2$ ou $C^{10}H^{16}=(OH)^2$,
.....

Cinquième famille : $C^nH^{2n-6}O^2$.

Glycol phtalique (4 isomères)..... $C^8H^{10}O^2$ ou $C^8H^8=(OH)^2$,
» mésitylénique (3 isomères)..... $C^9H^{12}O^2$ ou $C^9H^{10}=(OH)^2$,
» phénylbutylénique..... $C^{10}H^{14}O^2$ ou $C^{10}H^{12}=(OH)^2$,
.....

Neuvième famille : $C^nH^{2n-14}O^2$.

Hydrobenzoïne (2 isomères)..... $C^{14}H^{14}O^2$ ou $C^{14}H^{12}=(OH)^2$,
Acétophénonepinacone..... $C^{16}H^{18}O^2$ ou $C^{16}H^{16}=(OH)^2$,
.....

Onzième famille : $C^nH^{2n-18}O^2$.

Oxanthranol (2 isomères)..... $C^{14}H^{10}O^2$ ou $C^{14}H^8=(OH)^2$,
.....

Dix-septième famille : $C^nH^{2n-30}O^2$.

Glycol dinaphtylénique..... $C^{22}H^{14}O^2$ ou $C^{22}H^{12}=(OH)^2$,
.....
Benzopinacone..... $C^{26}H^{22}O^2$ ou $C^{26}H^{20}=(OH)^2$.

II. — Deuxième classe : Alcools triatomiques, $C^nH^m=(OH)^3$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^3$.

Glycérine..... $C^3H^8O^3$ ou $C^3H^5=(OH)^3$,
Buténylglycérine et 1 isomère..... $C^4H^{10}O^3$ ou $C^4H^7=(OH)^3$,
Penténylglycérine et 4 isomères..... $C^5H^{12}O^3$ ou $C^5H^9=(OH)^3$,

Hexénylglycérine et 2 isomères..... $C^6H^{14}O^3$ ou $C^6H^{11}\equiv(OH)^3$,

.....

Octénylglycérine..... $C^8H^{18}O^3$ ou $C^8H^{15}\equiv(OH)^3$.

Deuxième famille : $C^nH^{2n}O^3$.

Phloroglucite..... $C^6H^{12}O^3$ ou $C^6H^9\equiv(OH)^3$,

Trihydroxyheptadiène..... $C^7H^{14}O^3$ ou $C^7H^{11}\equiv(OH)^3$.

Cinquième famille : $C^nH^{2n-6}O^3$.

Alcool benzénylique..... $C^7H^8O^3$ ou $C^7H^5\equiv(OH)^3$.

.....

Stycérine et 1 isomère..... $C^9H^{12}O^3$ ou $C^9H^9\equiv(OH)^3$.

III. — **Troisième classe : Alcools tétratomiques,** $C^nH^m\equiv(OH)^4$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}\equiv O^4$.

Érythrite..... $C^4H^{10}O^4$ ou $C^4H^6\equiv(OH)^4$,

Pentaérythrite..... $C^5H^{12}O^4$ ou $C^5H^8\equiv(OH)^4$,

Hexylérythrite (2 isomères)..... $C^6H^{14}O^4$ ou $C^6H^{10}\equiv(OH)^4$,

.....

Octylérythrite (2 isomères)..... $C^8H^{18}O^4$ ou $C^8H^{14}\equiv(OH)^4$,

Deuxième famille : $C^nH^{2n}\equiv O^4$.

Limonétrite..... $C^{10}H^{20}O^4$ ou $C^{10}H^{16}\equiv(OH)^4$.

IV. — **Quatrième classe : Alcools pentatomiques,** $C^nH^m(OH)^5$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^5$.

Arabite, xylite, adonite..... $C^5H^{12}O^5$ ou $C^5H^7(OH)^5$,

Rhamnite..... $C^6H^{14}O^5$ ou $C^6H^9(OH)^5$.

Deuxième famille : $C^nH^{2n}O^5$.

Quercite..... $C^6H^{12}O^5$ ou $C^6H^7(OH)^5$.

V. — **Cinquième classe : Alcools hexatomiques,** $C^nH^m(OH)^6$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^6$.

Mannite, dulcite, sorbite et isomères..... $C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^8(OH)^6$,

Rhamnohexite..... $C^7H^{16}O^6$ ou $C^7H^{10}(OH)^6$.

Deuxième famille : $C^nH^{2n}O^6$.

Inosite, phénose et isomères..... $C^6H^{12}O^6$ ou $C^6H^6(OH)^6$.

VI. — **Sixième classe : Alcools heptatomiques,** $C^nH^m(OH)^7$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^7$.

Mannoheptites et glucoheptites..... $C^7H^{16}O^7$ ou $C^7H^9(OH)^7$.

VII. — **Septième classe : Alcools octatomiques,** $C^nH^m(OH)^8$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^8$.

Manno-octites et gluco-octites..... $C^8H^{18}O^8$ ou $C^8H^{10}(OH)^8$.

VIII. — **Huitième classe : Alcools nonatomiques,** $C^nH^m(OH)^9$.

Première famille : $C^nH^{2n+2}O^9$.

Mannononites et gluconononites..... $C^9H^{20}O^9$ ou $C^9H^{11}(OH)^9$.

CHAPITRE VIII

ALCOOLS DIATOMIQUES

§ 1er. — Méthodes de formation et propriétés générales.

1. Les alcools diatomiques ou *glycols*, découverts par Wurtz en 1856, sont primaires, secondaires ou tertiaires; certains même appartiennent à deux classes différentes, sont à la fois primaires et secondaires, primaires et tertiaires, ou enfin secondaires et tertiaires :

$CH^2(OH)-CH^2(OH)$	$CH^3-CH(OH)-CH(OH)-CH^3$	$(CH^3)^2=C(OH)-C(OH)=(CH^3)^2$.
Glycol primaire	Glycol secondaire	Glycol tertiaire
$CH^3-CH(OH)-CH^2(OH)$	$(CH^3)^2=C(OH)-CH^2(OH)$	$(CH^3)^2=C(OH)-CH(OH)-CH^3$.
Glycol primaire-secondaire	Glycol primaire-tertiaire	Glycol secondaire-tertiaire

Les différentes classes de glycols présentent au point de vue de l'éthérification des différences analogues à celles signalées pour les alcools monoatomiques.

2. Formation. — Les glycols peuvent être obtenus en partant des *carbures éthyléniques*.

1° Par fixation des éléments halogènes sur ces carbures, ce qui donne un éther à hydracide de l'alcool diatomique, l'éther fournissant ensuite l'alcool par saponification indirecte (Wurtz) ou directe, au moyen des alcalis :

$$CH^2=CH^2 + Br^2 = Br-CH^2-CH^2-Br;$$

$$Br-CH-CH-Br + 2\,C^2H^3O^2-Ag = C^2H^3O^2-CH^2-CH^2-C^2H^3O^2 + 2\,AgBr;$$

$$C^2H^3O^2-CH^2-CH^2-C^2H^3O^2 + 2\,KOH = OH-CH^2-CH^2-OH + 2\,C^2H^3O^2-K.$$

2° Par fixation de l'acide hypochloreux sur ces mêmes carbures, ce qui forme un éther monochlorhydrique de l'alcool diatomique, éther décomposable ultérieurement par les alcalis (Carius) :

$$CH^2=CH^2 + ClOH = OH-CH^2-CH^2-Cl.$$

3° Par fixation d'un anhydride mixte de l'acide hypochloreux, de l'anhydride acétique et hypochloreux par exemple, ce qui forme un éther acétique et chlorhydrique (Schützenberger) :

$$CH^2=CH^2 + C^2H^3O^2-Cl = C^2H^3O^2-CH^2-CH^2-Cl.$$

3. On peut encore partir d'un *carbure plus éloigné de la saturation* et fixer sur lui 2 molécules d'hydracide, ce qui donne l'éther diatomique d'un glycol (M. Berthelot). L'acétylène donne ainsi l'iodure d'éthylène ou éther di-iodhydrique du glycol éthylénique, $OH-CH^2-CH^2-OH$:

$$CH\equiv CH + 2\,HI = I-CH^2-CH^2-I.$$

Le térébenthène produit de même le dichlorhydrate de térébenthène, qui est l'éther dichlorhydrique d'un glycol correspondant, la terpine, $C^{10}H^{18}=(OH)^2$:

$$C^{10}H^{16} + 2\,HCl = C^{10}H^{18}=Cl^2.$$

4. Les *carbures éthyléniques*, oxydés à froid par le permanganate de potasse, fixent à la fois de l'oxygène et les éléments de l'eau pour donner le glycol correspondant (M. Wagner); l'isobutylène ainsi traité fournit le glycol isobutylénique :

(Isobutylène) $(CH^3)^2=C=CH^2 + O + H^2O = (CH^3)^2=C(OH)-CH^2-OH.$

5. Les *aldéhydes diatomiques*, à 2 atomes d'oxygène, soumis à l'action des agents d'hydrogénation, se changent en alcools diatomiques. L'aldéhyde oxalique ou glyoxal, COH-COH, donne ainsi le glycol éthylénique :

$$COH\text{-}COH + 2H^2 = OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

6. Certains *glycols secondaires* prennent naissance dans l'hydrogénation d'aldéhydes monoatomiques de la forme $C^nH^{2n}O$, soit qu'on traite ces aldéhydes par l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium, soit qu'on les soumette à l'action de la potasse alcoolique. L'aldéhyde isobutyrique, par exemple, donne ainsi le glycol di-isopropyléthylénique :

$$1°\ 2(CH^3)^2{=}CH\text{-}COH + H^2 = (CH^3)^2{=}CH\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH{=}(CH^3)^2 ;$$

$$2°\ 3(CH^3)^2{=}CH\text{-}COH + KOH = (CH^3)^2{=}CH\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH{=}(CH^3)^2 + (CH^3)^2{=}CH\text{-}CO^2K.$$

La même action hydrogénante, appliquée à 2 molécules différentes d'aldéhydes monoatomiques, donne de même un glycol ; il en est ainsi avec l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde isobutyrique, qui produisent le glycol méthylisopropyléthylénique :

$$CH^3\text{-}COH + (CH^3)^2{=}CH\text{-}COH + H^2 = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH{=}(CH^3)^2.$$

7. Les *glycols ditertiaires*, dont les formules contiennent deux groupements $R^2{=}C(OH)$-, portent le nom générique de *pinacones*. Ils prennent naissance, avec d'autres produits, dans l'hydrogénation des acétones, $R^2{=}CO$, par l'amalgame de sodium et l'eau :

$$2R^2{=}CO + H^2 = R^2{=}C(OH)\text{-}C(OH){=}R^2 ;$$

$$2(CH^3)^2{=}CO + H^2 = (CH^3)^2{=}C(OH)\text{-}C(OH){=}(CH^3)^2.$$

§ 2. — Glycol éthylénique.

$C^2H^4{=}(OH)^2$. $OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$.

1. Formations. — Le glycol éthylénique, appelé aussi *glycol ordinaire* ou [*éthanediol*], a été découvert et étudié par Wurtz en 1856, à la suite des travaux de M. Berthelot sur la glycérine. Il prend naissance dans les réactions suivantes :

1° Par saponification directe ou indirecte de son éther dibromhydrique ou dichlorhydrique, le bromure ou le chlorure d'éthylène (Wurtz) :

$$C^2H^4{=}Br^2 + 2H^2O = C^2H^4{=}(OH)^2 + 2HBr.$$

2° Par oxydation et hydratation simultanée de l'éthylène, sous l'action d'une solution froide et alcaline de permanganate de potasse (M. Wagner), ou encore au moyen de l'eau oxygénée :

$$CH^2{=}CH^2 + O + H^2O = OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH ;$$

$$CH^2{=}CH^2 + H^2O^2 = OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

3° Par dédoublement, au sein de sa dissolution aqueuse bouillante, d'un principe d'origine animale, la *choline* ou hydrate d'oxyde d'oxéthyle-triméthylammonium, ce qui donne du glycol et de la triméthylamine (Wurtz) :

(Choline) $OH\text{-}C^2H^4\text{-}Az(CH^3)^3\text{-}OH = C^2H^4{=}(OH)^2 + Az{=}(CH^3)^3$ (Triméthylamine).

4° Par saponification au moyen des alcalis de son éther monochlorhydrique ou de son éther acéto-chlorhydrique, lesquels prennent naissance dans l'action sur l'éthylène (voy. p. 336), le premier de l'acide hypochloreux (Carius), le second de l'anhydride acéto-chlorhydrique (Schützenberger).

2. Préparation. — Wurtz obtenait le glycol par saponification indirecte du *bromure d'éthylène*, en transformant d'abord cet éther dibromhydrique en éther diacétique. Il est préférable de le traiter directement par une solution aqueuse

et bouillante de carbonate de potasse (MM. Hüfner et Zeller). On fait bouillir pendant une dizaine d'heures, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, 188 grammes de bromure d'éthylène avec 138 grammes de carbonate de potasse dissous dans 1 litre d'eau ; quand le bromure d'éthylène insoluble a disparu, on concentre au bain-marie, on précipite le bromure de potassium par l'alcool absolu qu'on additionne ensuite d'éther, on sature la liqueur par le gaz carbonique pour décomposer un peu de glycol potassé qui a pris naissance, on filtre et on distille la liqueur. Le glycol passe au-dessus de 180°.

3. Propriétés. — Le glycol est un liquide sirupeux, incolore, inodore, à saveur sucrée, de densité 1,125 à 0°. Il bout à 197°,5. Il se solidifie par le froid en donnant des cristaux fusibles à + 11°,5. Il se mêle en toutes proportions à l'eau et à l'alcool ; il est à peine soluble dans l'éther. Il dissout la potasse, le chlorure de sodium, le bichlorure de mercure, mais non les sulfates.

Sa formation, à partir des éléments, dégage 111,7 Calories.

Sa vapeur, dirigée dans un tube porté au rouge, se détruit en donnant surtout de l'acétylène et de l'eau, avec leurs dérivés pyrogénés :

$$C^2H^4(OH)^2 = C^2H^2 + 2H^2O.$$

4. Hydrogène. — A froid, l'acide iodhydrique change le glycol en son éther di-iodhydrique ; vers 200°, il donne avec lui de l'éther éthyliodhydrique, lequel à 280° est changé par le réactif hydrogénant en éthane :

$$C^2H^4(OH)^2 + 2HI = C^2H^4I^2 + 2H^2O ;$$
$$C^2H^4I^2 + HI = C^2H^5I + 2I ;$$
$$C^2H^5I + HI = C^2H^6 + 2I.$$

Ces réactions sont les types généraux de l'action de l'hydrogène sur un alcool diatomique (M. Berthelot).

L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium et l'eau, agissant sur l'éther monochlorhydrique du glycol, donne l'*alcool éthylique* (Lourenço) :

$$Cl\text{-}C^2H^4\text{-}OH + H^2 = C^2H^5\text{-}OH + HCl.$$

5. Oxygène. — 1° Exposé à l'air, en présence du noir de platine, le glycol mélangé d'eau s'oxyde rapidement et se change en un acide-alcool, l'*acide glycolique*, $OH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ (Wurtz) :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + 2O = OH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + H^2O.$$

2° Une oxydation plus énergique, telle que la réaction de l'acide nitrique ou celle de l'hydrate de potasse en fusion, change en fonctions acides les deux fonctions alcooliques du glycol et donne un acide bibasique, l'*acide oxalique*, $CO^2H\text{-}CO^2H$ (Wurtz) :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + 4O = CO^2H\text{-}CO^2H + 2H^2O.$$

3° Une oxydation ménagée, réalisée avec l'acide nitrique, permet, en outre, d'obtenir trois composés présentant une ou deux fonctions d'aldéhydes : 1° un aldéhyde-alcool, l'*aldéhyde glycolique*, $OH\text{-}CH^2\text{-}COH$; 2° un aldéhyde diatomique, l'*aldéhyde oxalique* ou glyoxal, $COH\text{-}COH$; 3° un aldéhyde-acide, l'*acide glyoxylique*, $COH\text{-}CO^2H$ (M. Debus) :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + O = OH\text{-}CH^2\text{-}COH + H^2O ;$$
$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + 2O = COH\text{-}COH + 2H^2O ;$$
$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + 3O = COH\text{-}CO^2H + 2H^2O.$$

Tous les composés précédents sont engendrés en vertu des mêmes réactions qui changent un alcool monoatomique en aldéhyde et en acide correspondants.

4° L'électrolyse du glycol additionné d'un peu d'acide sulfurique donne, avec quelques-uns des produits précédents, de l'acide formique et un polymère de l'aldéhyde formique, le *trioxyméthylène*, $C^3H^6O^3$ ou $(CH^2O)^3$ (M. Renard).

6. Métaux. — Le sodium se dissout dans le glycol en formant deux composés cristallisés : le *glycol monosodé*, $OH-C^2H^4-ONa$, quand on opère à froid, et le *glycol disodé*, $C^2H^4=(ONa)^2$, quand on chauffe à 180°.

7. Réactions diverses. — Le glycol chauffé à 200° avec un excès d'eau, en vase clos, se déshydrate et donne l'aldéhyde acétique (M. Nevole) :

$$C^2H^6O^2 = C^2H^4O + H^2O.$$

Chauffé au-dessus de 190°, avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il donne un alcali organique, la *collidine* ou *triméthylpyridine*, $(CH^3)^3{\equiv}C^5H^2{\equiv}Az$.

8. Éthers. — 1° En s'unissant à un acide monobasique, le glycol donne deux éthers composés, engendrés suivant le même mécanisme que les éthers composés des alcools monoatomiques. Un acide monobasique, par exemple, tel que l'acide acétique, donne ainsi un éther-alcool ou un éther diatomique, suivant que la combinaison de 1 molécule diatomique de glycol est effectuée avec 1 molécule ou avec 2 molécules d'acide monobasique :

$OH-C^2H^4-OH + C^2H^3O^2-H = H^2O + OH-C^2H^4-C^2H^3O^2$ (Glycol mono-acétique) ;

$OH-C^2H^4-OH + 2\,C^2H^3O^2-H = 2\,H^2O + C^2H^4=(C^2H^3O^2)^2$ (Glycol di-acétique).

Les 2 molécules acides peuvent d'ailleurs être différentes l'une de l'autre :

$OH-C^2H^4-OH + C^2H^3O^2-H + HCl = 2\,H^2O + C^2H^3O^2-C^2H^4-Cl$ (Glycol acétochlorhydrique).

2° Le glycol se combine de même à un alcool monoatomique pour former deux éthers-oxydes, donnant lieu aux mêmes particularités que les éthers composés. Soient les combinaisons avec l'alcool éthylique :

$OH-C^2H^4-OH + C^2H^5-OH = H^2O + OH-C^2H^4-O-C^2H^5$ (Éther mono-éthylique du glycol) ;

$OH-C^2H^4-OH + 2\,C^2H^5-OH = 2\,H^2O + C^2H^4=(O-C^2H^5)^2$ (Éther di-éthylique du glycol).

3° Le glycol fournit enfin un genre d'éthers que les alcools monoatomiques ne peuvent produire. Il donne lieu à une sorte d'éther-oxyde, résultant de l'éthérification l'une par l'autre de ses deux fonctions alcooliques, c'est-à-dire une sorte d'*éther interne* résultant d'une éthérification opérée dans la molécule elle-même du glycol. Il donne ainsi l'*oxyde d'éthylène*, $C^2H^4=O$ (Wurtz) :

$$C^2H^4=(OH)^2 = C^2H^4=O + H^2O.$$

Tels sont les types auxquels se rapportent les dérivés éthérés du glycol. Nous allons donner les caractères des plus importants parmi ces éthers.

I. — *Éthers composés à acides minéraux.*

1. Glycol monochlorhydrique, $OH-CH^2-CH^2-Cl$. — Ce corps est appelé aussi *monochlorhydrine du glycol*. Wurtz l'a obtenu en traitant à froid d'abord, puis à 100° en vase clos, le glycol par le gaz chlorhydrique.

On le prépare plus aisément en faisant agir à 100° un léger excès de chlorure de soufre sur le glycol ; après réaction, on traite par l'eau, on sépare le soufre libre, on neutralise par le carbonate de potasse, on concentre la liqueur et on distille en recueillant ce qui passe entre 125° et 132° (Carius).

C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, de densité 1,24 à 8°. Il bout à 131°.

Par oxydation, il produit l'*acide acétique monochloré*, CH^2Cl-CO^2H (M. Krivaxin) :

$$OH-CH^2-CH^2-Cl + 2\,O = H^2O + CO^2H-CH^2-Cl.$$

A chaud, la potasse caustique le change en *oxyde d'éthylène*, $C^2H^4{=}O$ (Wurtz) :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Cl + KOH = \underset{\llcorner_____\lrcorner}{CH^2\text{-}CH^2\text{-}O} + KCl + H^2O.$$

Il se combine directement à la triméthylamine $(CH^3)^3{\equiv}Az$, pour donner le chlorure d'un ammonium composé, dont l'oxyde hydraté constitue la *choline*, $(CH^3)^3{\equiv}Az\text{-}C^2H^4\text{-}OH$ (Wurtz) :

$$\begin{matrix} OH \\ | \end{matrix}\!\!OH\text{-}C^2H^4\text{-}Cl + (CH^3)^3{\equiv}Az = \begin{matrix} (CH^3)^3{\equiv}Az\text{-}C^2H^4\text{-}OH. \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

2. Glycol dichlorhydrique, $C^2H^4{=}Cl^2$. — C'est le chlorure d'éthylène qui a été décrit ailleurs (p. 79). Il se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur le glycol.

3. Glycol dinitrique, $C^2H^4{=}(AzO^3)^2$. — Il s'obtient par l'action sur le glycol d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. C'est un liquide mobile, insoluble dans l'eau, de densité 1,484 à 5° ; il détone sous le choc. Il est toxique.

4. Acide glycolsulfurique, $OH\text{-}C^2H^4\text{-}SO^4H$. — Cet éther-acide, appelé aussi *acide éthylénosulfurique*, est monobasique. Il se prépare en chauffant ensemble l'acide sulfurique et le glycol vers 150°. On obtient son sel de baryte comme l'éthylsulfate (Simpson).

5. Acide glycoldisulfurique, $HSO^4\text{-}C^2H^4\text{-}SO^4H$. — On obtient cet éther-acide bibasique en faisant agir à 100° le bromure d'éthylène sur le sulfate d'argent mêlé d'acide sulfurique (M. Berthelot). Après réaction, on élimine l'oxyde d'argent par la baryte. L'eau bouillante le détruit facilement.

II. — *Éthers composés à acides organiques.*

1. Glycol mono-acétique, $OH\text{-}C^2H^4\text{-}C^2H^3O^2$. — Il a été obtenu par M. Atkinson en faisant réagir le bromure d'éthylène sur l'acétate de potasse en solution alcoolique :

$$C^2H^4{=}Br^2 + 2\,C^2H^3O^2\text{-}K + H^2O = C^2H^3O^2\text{-}H + 2\,KBr + OH\text{-}C^2H^4\text{-}C^2H^3O^2.$$

Il résulte aussi de l'action de l'acide acétique sur le glycol.

Il est liquide, incolore, oléagineux, plus dense que l'eau. Il bout à 182°. Il est miscible avec l'eau et avec l'alcool.

2. Glycol di-acétique, $C^2H^4{=}(C^2H^3O^2)^2$. — Wurtz l'a obtenu en faisant réagir l'acétate d'argent sur l'iodure ou le bromure d'éthylène. Il est liquide, incolore, de densité 1,128 à 0° ; il bout à 187°. Miscible à l'alcool et à l'éther, il se dissout dans 7 parties d'eau à 22°.

3. Glycol acéto-chlorhydrique, $Cl\text{-}C^2H^4\text{-}C^2H^3O^2$. — Cet éther résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol acétique. Il prend naissance très directement dans l'action du chlorure acétique sur le glycol :

$$OH\text{-}C^2H^4\text{-}OH + 2\,C^2H^3O\text{-}Cl = Cl\text{-}C^2H^4\text{-}C^2H^3O^2 + C^2H^3O^2\text{-}H + HCl.$$

C'est un liquide incolore, de densité 1,178 à 0°, bouillant à 145°. Sa décomposition par la potasse caustique donne de l'oxyde d'éthylène comme celle du glycol monochlorhydrique :

$$C^2H^3O^2\text{-}C^2H^4\text{-}Cl + 2\,KOH = C^2H^4{=}O + KCl + C^2H^3O^2\text{-}K + H^2O.$$

4. Glycol acéto-butyrique, $C^4H^7O^2\text{-}C^2H^4\text{-}C^2H^3O^2$. — Ce composé s'obtient en faisant agir le butyrate d'argent sur le précédent, d'après une méthode applicable à la production des éthers analogues.

5. Isomères des glycols cyanhydriques. — Lorsqu'on cherche à produire les éthers cyanhydriques du glycol, on obtient des corps qui ne présentent nullement les propriétés des éthers, pas plus d'ailleurs que les dérivés analogues des alcools monoatomiques. Au lieu du glycol monocyanhydrique, on obtient le *nitrile hydracrylique*, $OH-C^2H^4-CAz$, qui se transforme par hydratation en acide hydracrylique, $OH-C^2H^4-CO^2H$, et en ammoniaque (M. Wislicenus) :

$$OH-CH^2-CH^2-CAz + 2H^2O = OH-CH^2-CH^2-CO^2H + AzH^3.$$

Au lieu du glycol dicyanhydrique, on produit le *nitrile succinique*, $CAz-C^2H^4-CAz$, que l'hydratation change en acide succinique, $CO^2H-C^2H^4-CO^2H$ (Simpson) :

$$CAz-CH^2-CH^2-CAz + 4H^2O = CO^2H-CH^2-CH^2-CO^2H + 2AzH^3.$$

Ces composés permettent de réaliser la synthèse de l'acide hydracrylique et celle de l'acide succinique en partant de l'éthylène. Ils seront étudiés aux *nitriles*.

III. — *Éthers-oxydes.*

1. Éther mono-éthylique du glycol, $OH-C^2H^4-O-C^2H^5$. — On le produit par l'action de l'éther éthyliodhydrique sur le glycol monosodé (Wurtz). C'est un liquide presque inodore, de densité 0,926 à 13°, bouillant à 134°.

2. Éther di-éthylique du glycol, $C^2H^4(O-C^2H^5)^2$. — Il s'obtient, comme le précédent, mais avec le glycol disodé (Wurtz). Il constitue un liquide à odeur agréable, mobile, bouillant à 123° ; sa densité à 0° est 0,799.

3. Oxyde d'éthylène, $C^2H^4=O$ ou $\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>O$. — Wurtz a découvert ce composé et l'a préparé en chauffant le glycol monochlorhydrique avec la potasse caustique (voy. p. 340) :

$$OH-CH^2-CH^2-Cl + KOH = \underset{\text{I}_____\text{I}}{CH^2-CH^2-O} + KCl + H^2O.$$

La réaction est vive ; on dessèche les vapeurs en les dirigeant sur du chlorure de calcium, puis on les condense en les refroidissant par un mélange réfrigérant.

L'oxyde d'éthylène est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, de densité 0,984 à 0°. Il bout à 13°,5. Il est miscible avec l'eau, l'éther et l'alcool. Sa chaleur de formation est égale à 17,7 Calories dans l'état gazeux, à 23,8 Calories dans l'état liquide (M. Berthelot).

Isomère de l'aldéhyde ordinaire, il se distingue de celui-ci, parce qu'il ne forme pas de combinaison cristallisée avec l'ammoniaque. Comme l'aldéhyde, il réduit les sels d'argent et s'unit au bisulfite de soude ; mais, dans ce dernier cas, il donne de l'*iséthionate de soude*, $OH-C^2H^4-SO^3-Na$, corps différent de la combinaison aldéhydique isomère.

La principale différence est une différence d'énergie, la transformation de l'oxyde d'éthylène en aldéhyde, dans l'état gazeux, dégageant + 33 Calories ; aussi la déshydratation du glycol, effectuée par des moyens violents, produit-elle du premier coup de l'aldéhyde.

4. L'oxyde d'éthylène est remarquable par le grand nombre de réactions d'addition qu'il produit :

1° L'hydrogène, fourni par l'amalgame de sodium et l'eau, le change en *alcool éthylique :*

$$C^2H^4=O + H^2 = C^2H^5-OH.$$

2° Il fixe l'oxygène, au contact du noir de platine, en donnant l'*acide glycolique* :

$$\underbrace{CH^2\text{–}CH^2\text{–}O} + 2\,O = OH\text{–}CH^2\text{–}CO^2H.$$

3° Chauffé avec l'eau, il régénère le *glycol éthylénique*, par une réaction qui dégage 18,9 Calories, soit à peu près la même quantité de chaleur que la transformation de l'éthylène en alcool :

$$\underbrace{CH^2\text{–}CH^2\text{–}O} + H^2O = OH\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}OH.$$

Toutefois cette réaction est accompagnée de toute une série d'autres réactions dans lesquelles le glycol et l'eau engendrent des composés à poids moléculaires élevés, des *glycols polyéthyléniques*. Ceux-ci résultent de l'union d'un nombre variable de molécules d'oxyde d'éthylène avec 1 molécule d'eau :

$$\underbrace{CH^2\text{–}CH^2\text{–}O} + \underbrace{CH^2\text{–}CH^2\text{–}O} + H^2O = OH\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}O\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}OH\ ;$$

$$3\,\underbrace{CH^2\text{–}CH^2\text{–}O} + 2\,H^2O = OH\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}O\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}O\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}OH, \text{ etc.}$$

Les glycols polyéthyléniques constituent des alcools à fonctions mixtes et sont des éthers-oxydes en même temps que des alcools (Lourenço). Ils prennent également naissance dans l'action du glycol sur l'oxyde d'éthylène :

$$C^2H^4{=}O + C^2H^4{=}(OH)^2 = OH\text{–}C^2H^4\text{–}O\text{–}C^2H^4\text{–}OH\ ;$$

ou encore dans celle du glycol sur le bromure d'éthylène :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène}}{C^2H^4{=}Br^2} + 3\,\underset{\text{Glycol éthylénique}}{C^2H^4{=}(OH)^2} = \underset{\text{Glycol diéthylénique}}{OH\text{–}C^2H^4\text{–}O\text{–}C^2H^4\text{–}OH} + 2\,\underset{\text{Glycol monobromhydrique}}{OH\text{–}C^2H^4\text{–}Br} + H^2O.$$

Un composé tel que celui formé dans les derniers exemples précédents est un éther-oxyde résultant de l'union de 2 molécules de glycol s'éthérifiant réciproquement par une seule de leurs fonctions alcooliques.

4° L'ammoniaque s'unit directement à l'oxyde d'éthylène, suivant plusieurs proportions, en produisant des alcalis. Le plus simple est formé à volumes égaux, l'*oxy-éthylamine* :

$$\underbrace{CH^2\text{–}CH^2\text{–}O} + AzH^3 = AzH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}OH.$$

5° L'acide chlorhydrique se combine à l'oxyde d'éthylène en reproduisant le *glycol monochlorhydrique*, par une réaction inverse de celle qui fournit l'oxyde d'éthylène. Le perchlorure de phosphore le change en *glycol dichlorhydrique* :

$$C^2H^4{=}O + HCl = OH\text{–}C^2H^4\text{–}Cl \text{ (Glycol monochlorhydrique)} ;$$

$$C^2H^4{=}O + PCl^5 = PCl^3O + Cl\text{–}C^2H^4\text{–}Cl \text{ (Glycol dichlorhydrique)}.$$

6° Les acides organiques, en agissant sur l'oxyde d'éthylène, produisent les *éthers du glycol* :

$$C^2H^4{=}O + 2\,C^2H^3O^2\text{–}H = H^2O + C^2H^4{=}(C^2H^3O^2)^2 \text{ (Glycol diacétique)}.$$

7° L'oxyde d'éthylène peut même enlever à certains oxydes métalliques l'acide qui les salifie pour se changer en un éther du glycol ; cela se produit notamment avec le chlorure de magnésium :

$$2\,C^2H^4{=}O + Mg{=}Cl^2 + 2\,H^2O = Mg{=}(OH)^2 + 2\,OH\text{–}C^2H^4\text{–}Cl \text{ (Glycol monochlorhydrique)}.$$

5. Il est remarquable que l'oxyde d'éthylène ne puisse pas être obtenu directement au moyen du glycol. Celui-ci, traité par les agents de déshydratation tels que le chlorure de zinc, se dédouble en *eau* et *aldéhyde acétique*, $CH^3\text{–}COH$, corps isomère de l'oxyde d'éthylène ; en même temps il se produit des polymères de l'aldéhyde et surtout de l'*aldéhyde crotonique*, C^4H^6O ou $CH^3\text{–}CH{=}CH\text{–}COH$, qui dérive d'un polymère de l'aldéhyde par déshydratation.

§ 3. — Glycols propyléniques.

$C^3H^8O^2$. $C^3H^6{=}(OH)^2$.

1. Glycol propylénique normal, OH-CH^2-CH^2-CH^2-OH. — Ce [*propanediol* 1-3] est appelé encore *glycol triméthylénique*, *glycol propylénique* β. Il s'obtient en saponifiant son éther, le bromure de triméthylène, Br-CH^2-CH^2-CH^2-Br, ou *bromure de propylène normal*, isomère du bromure de propylène ordinaire (M. Géromont). Il se forme en proportion importante dans certaines fermentations de la glycérine, opérées en présence du carbonate de chaux (M. Freund).

Il constitue un liquide très épais, bouillant à 214°. Sa densité à 0° est 1,065. Il cristallise par le froid. Il est miscible à l'eau et à l'alcool.

Par oxydation ménagée, il produit un acide-alcool, l'*acide oxypropionique* β ou *acide hydracrylique*, isomère de l'acide lactique :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + 2O = H^2O + OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

Il donne deux éthers chlorhydriques. Le premier, l'*éther monochlorhydrique*, OH-CH^2-CH^2-CH^2-Cl, traité par la potasse solide, forme l'*oxyde de triméthylène*, $(CH^2)^3{=}O$ ou $\underline{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O}$, liquide incolore, mobile, à odeur pénétrante, bouillant à 50°, analogue à l'oxyde d'éthylène.

2. Glycol isopropylénique, CH^3-CH(OH)-CH^2(OH). — C'est le *glycol propylénique* ordinaire ou [*propanediol* 1-2] (Wurtz). Il dérive du *bromure de propylène ordinaire*, CH^3-CHBr-CH^2-Br, et donne par ses transformations des dérivés isopropyliques.

On le prépare en mélangeant 1.300 grammes de glycérine à 95 pour 100 avec 550 grammes de carbonate de soude sec et pulvérulent, chauffant jusqu'à dissolution et soumettant la masse homogène à la distillation sèche (MM. Morlay et Green).

Il est liquide, a une saveur sucrée et se mêle à l'eau et à l'alcool. Il bout à 188°. Sa densité à 0° est 1,1051. C'est un corps inactif par compensation : mélange ou combinaison, il devient lévogyre quand il est partiellement détruit par certains ferments (M. Le Bel).

Oxydé avec précaution, il se change en acide-alcool correspondant, c'est-à-dire en *acide lactique*, CH^3-CH(OH)-CO^2H, isomère de l'acide hydracrylique.

Chauffé avec le chlorure de zinc, il se change par déshydratation en *aldéhyde propionique* (M. Flawitzky) :

$$CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) = H^2O + CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH$$ (Aldéhyde propionique).

L'*oxyde de propylène* qu'il produit, $\underline{CH^3\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}O}$, bout à 188°.

§ 4. — Glycols butyléniques.

$C^4H^{10}O^2$. $C^4H^8{=}(OH)^2$.

1. Glycol butylénique normal, OH-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH. — Appelé aussi *glycol tétraméthylénique* ou [*butanediol* 1-4], cet alcool biprimaire (M. Dekkers) est sirupeux, bout à 204°, a pour densité 1,011. Il s'obtient par transformation de la tétraméthylénamine.

2. Glycol butylénique β, CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^2-OH. — Le [*butanediol* 1-3] se

forme par hydrogénation, au moyen de l'amalgame de sodium et de l'eau, de l'aldéhyde-alcool correspondant, l'*aldol* :

(Aldol) CH^3–$CH(OH)$–CH^2–$COH + H^2 = CH^3$–$CH(OH)$–CH^2–CH^2–OH.

C'est un liquide sirupeux, bouillant à 207°. Par oxydation, il régénère d'abord l'aldol, qui est un dérivé de l'aldéhyde acétique par polymérisation (voy. *Aldol*), puis il donne l'*acide oxybutyrique* β, CH^3–$CH(OH)$–CH^2–CO^2H.

3. Les différents isomères du bromure de butylène engendrent des glycols butyléniques isomériques.

§ 5. — Glycols hexyléniques.

$C^6H^{14}O^2$. $C^6H^{12}=(OH)^2$.

1. Parmi les six glycols hexyléniques connus, le plus intéressant est la pinacone.

2. Pinacone, $(CH^3)^2=C(OH)$–$C(OH)=(CH^3)^2$. — La pinacone, *tétraméthylglycol* ou [*diméthyl*-2-3 *butanediol*-2-3], se forme, en même temps que l'alcool isopropylique (voy. p. 295), dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone aqueux (M. Fittig) :

(Acétone) $2\,(CH^3)^2=CO + H^2 = (CH^3)^2=C(OH)$–$C(OH)=(CH^3)^2$.

Elle résulte ainsi de la condensation et de l'hydrogénation de 2 molécules d'acétone (voy. p. 337).

C'est un glycol bitertiaire, cristallisé en aiguilles fusibles à 38° ; il bout à 172° ; l'alcool froid le dissout abondamment.

3. La pinacone se combine aisément à l'eau pour donner l'*hydrate de pinacone*, $C^6H^{14}O^2 + 6\,H^2O$ (M. Fittig), qui cristallise en tables quadrangulaires, fusibles à 46°,5, sublimables dès la température ordinaire.

Par oxydation, la pinacone régénère l'acétone en produisant de l'eau.

Chauffée avec les acides dilués, la pinacone se change, par perte d'eau, en un dérivé acétonique, la *pinacoline* :

$$\underset{\text{Pinacone}}{(CH^3)^2=C(OH)\text{–}C(OH)=(CH^3)^2} = \underset{\text{Pinacoline}}{(CH^3)^3=C\text{–}CO\text{–}CH^3} + H^2O.$$

4. Pinacones diverses. — La pinacone, qui dérive de l'acétone ou diméthylcétone, CH^3–CO–CH^3, est parfois nommée *diméthylpinacone*. Elle est, en effet, le type auquel on rapporte beaucoup d'autres combinaisons homologues, engendrées de la même manière par les homologues de l'acétone : la *méthyléthylcétone*, CH^3–CO–C^2H^5, engendre ainsi par oxydation la *méthyléthylpinacone*, par exemple :

$$\underset{\text{Méthyléthylcétone}}{2\,\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!CO} + H^2 = \underset{\text{Méthyléthylpinacone}}{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{–}C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}}.$$

Chaque acétone fournit ainsi une pinacone, présentant les propriétés d'un glycol bitertiaire. Tous les corps de ce genre sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se déshydratent, sous l'action des acides dilués et chauds, pour former des cétones, des pinacolines, analogues à la pinacoline citée plus haut.

§ 6. — Glycols à poids moléculaires élevés.

1. La *cire de carnauba* du *Copernicia cerifera* (voy. p. 304) contient un glycol de formule $C^{25}H^{52}O^2$, cristallisé, fusible à 103°,5. Il donne par oxydation un acide bibasique, $C^{25}H^{48}O^4$.

2. La cire qui argente les cochenilles, et qui a été désignée sous le nom de *coccérine*, est l'éther du *glycol coccérylique*, $C^{30}H^{60}=(OH)^2$, lequel s'y trouve combiné à un acide de formule $C^{31}H^{62}O^3$. Le glycol coccérylique lui-même, isolé par saponification de l'éther naturel, est solide et fusible à 104°; par oxydation il donne un acide gras, l'*acide pentadécylique*, $C^{15}H^{30}O^2$.

§ 7. — Quinite.

$C^6H^{10}=(OH)^2$. $\quad OH-CH\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH-OH$.

1. Formation. — La quinite ou *glycol hexaméthylénique*, [*cyclohexanediol*], a été découverte par M. Baeyer qui la rapporte à un *carbure hydrocyclique*, l'hexaméthylène ou *hexahydrobenzine*, $CH^2\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH^2$.

Elle se produit en hydrogénant un acétone diatomique, le *paradicétohexaméthylène*, $CO=(CH^2-CH^2)^2=CO$, lequel provient lui-même de la décomposition de l'*acide succinylsuccinique* par la chaleur:

$$\underset{\text{Acide succinylsuccinique}}{CO\begin{<}CH(CO^2H)-CH^2\\CH^2-CH(CO^2H)\end{>}CO} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Dicétohexaméthylène}}{CO\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CO};$$

$$\underset{\text{Dicétohexaméthylène}}{CO\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CO} + 2\,H^2 = \underset{\text{Quinite}}{OH-CH\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH-OH};$$

on traite le dicétohexaméthylène par l'amalgame de sodium et l'eau, en maintenant la liqueur neutre au moyen d'un courant rapide de gaz carbonique. On purifie le glycol produit en le changeant en éther diacétique aisément cristallisable.

2. Propriétés. — La quinite est fort analogue aux matières sucrées du groupe de la mannite. Elle cristallise en croûtes, fond à 145° et se sublime sans altération ; elle est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Ses propriétés la rapprochent d'une matière sucrée, l'inosite, $C^6H^6(OH)^6$, qui est un alcool hexatomique, correspondant au même carbure, l'hexaméthylène.

La quinite réduit le réactif cupropotassique. Oxydée par l'acide chromique, elle se change en benzoquinone :

$$\underset{\text{Quinite}}{OH-CH\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH-OH} + 4\,O = \underset{\text{Benzoquinone}}{CO\begin{<}CH=CH\\CH=CH\end{>}CO} + 4\,H^2O.$$

L'éther di-iodhydrique de la quinite, réduit par le zinc en poussière et l'acide acétique cristallisable, se change en hexahydrobenzine ou hexaméthylène:

$$I-CH\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH-I + 4\,H = CH^2\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH^2 + 2\,HI.$$

§ 8. — Terpine.

$C^{10}H^{18}=(OH)^2$. $\quad CH^3-C(OH)\begin{<}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{>}CH-C(OH)\begin{<}CH^3\\CH^3\end{>}$.

1. La terpine, nommée aussi *dihydrate de térébenthène*, *hydrate de terpilène* et *glycol térébenthénique*, est un glycol dérivé du terpilène (voy. p. 206), c'est-à-dire d'un *carbure hydrocyclique*.

Elle a été découverte par Büchner.

Récemment, M. Baeyer a obtenu un isomère de la terpine, dont nous indiquerons plus loin les propriétés caractéristiques. Interprétant l'isomérie des deux corps par des considérations stéréochimiques d'asymétrie relative (voy. p. 42), il a donné à la terpine anciennement connue le nom de *cisterpine*, assignant au nouvel isomère le nom de *transterpine*. En fait, dans beaucoup de réactions les deux terpines et leurs dérivés se forment simultanément ou se changent fréquemment les uns dans les autres.

2. Formations. — La terpine ordinaire ou cisterpine résulte : 1° de l'union directe du térébenthène avec l'eau : Büchner a observé sa formation spontanée dans les flacons mal bouchés, où l'on conserve longtemps l'essence de térébenthine humide.

2° On l'obtient plus facilement en abandonnant à lui-même un mélange d'essence de térébenthine, d'alcool et d'acide nitrique (Wiggers). Les terpilènes actifs et l'inactif fournissent aussi de la terpine dans les mêmes circonstances.

3° On forme encore l'hydrate de terpilène en abandonnant son éther dichlorhydrique, le *dichlorhydrate de terpilène*, $C^{10}H^{18}{=}Cl^2$ (voy. ci-dessous), en solution dans l'alcool aqueux (M. Flawitzky).

4° La terpine résulte de la saponification de ses éthers à hydracides, du *cisdibromhydrate de terpilène*, par exemple, qui se forme dans l'action du gaz bromhydrique sur l'*oxyde de terpilène* ou *cinéol* (voy. plus bas), en solution acétique bien refroidie :

$$\text{(Cinéol)}\ C^{10}H^{18}{=}O + 2\,HBr = C^{10}H^{18}{=}Br^2 + H^2O.$$

Le dibromhydrate de terpilène, résultant de l'action du gaz bromhydrique sur le terpilène (voy. p. 209), donne, dans les mêmes circonstances, l'isomère de la terpine, la *transterpine*, d'où le nom de *transdibromhydrate de terpilène*.

5° Au contact des acides dilués, le *terpilénol* (voy. p. 320) et l'*oxyde de terpilène* ou *cinéol* (voy. ci-dessous) s'hydratent en formant de la terpine ;

$$\text{(Terpilénol)}\ C^{10}H^{17}{-}OH + H^2O = C^{10}H^{18}{=}(OH)^2\ \text{(Terpine)} ;$$

$$\text{(Cinéol)}\ C^{10}H^{18}{=}O + H^2O = C^{10}H^{18}{=}(OH)^2\ \text{(Terpine)}.$$

3. Préparation. — On mélange 2 parties d'acide azotique de densité 1,25, 2 parties d'alcool à 85 centièmes et 8 parties d'essence de térébenthine française ou américaine, *récemment rectifiée*, en exposant le tout à l'air, dans un endroit frais. Après quelques jours, des cristaux de terpine apparaissent ; on les sépare quand leur quantité cesse d'augmenter. La liqueur, neutralisée par la soude et abandonnée de nouveau, en fournit une nouvelle quantité. On purifie le produit par des cristallisations dans l'eau bouillante (H. Sainte-Claire Deville, Hempel).

4. Propriétés. — Les cristaux de terpine obtenus dans les circonstances précédentes contiennent 1 molécule d'eau de cristallisation, $C^{10}H^{18}{=}(OH)^2 + H^2O$, qu'ils perdent à 100°. Ils constituent l'*hydrate de terpine*. Ces cristaux fondent à 118° quand on les chauffe rapidement, de l'eau se séparant aussitôt ; sèche, la terpine fond à 105° et bout à 258°.

La terpine est sans action sur la lumière polarisée. Elle se dissout dans 200 parties d'eau froide et dans 22 parties d'eau bouillante ; soluble dans l'alcool et dans de nombreux dissolvants, elle est insoluble dans l'éther de pétrole. Exposée à l'air, la terpine absorbe l'humidité pour former son hydrate cristallisé.

Par ébullition en présence de l'eau pure ou acidulée par l'acide sulfurique,

chlorhydrique et mieux oxalique, la terpine se détruit et fournit un produit huileux qui distille avec l'eau ; on a donné à ce produit le nom de *terpinol* (List) : c'est un mélange de terpilénol inactif cristallisable, de terpilène inactif, de terpinène et d'éther de la terpine ou oxyde de terpilène (M. Tilden, M. Tanret, MM. Bouchardat et Voiry).

5. Éthers. — La terpine forme des éthers en se combinant aux acides ou aux alcools. Quelques-uns de ces éthers résultent directement de l'action des acides sur divers carbures camphéniques, $C^{10}H^{16}$. Pour les éthers halogénés, il arrive le plus souvent, avec la terpine, qu'ils se produisent accompagnés des éthers de la transterpine.

6. Terpine dichlorhydrique, $C^{10}H^{18}{=}Cl^2$. — Cet éther dichlorhydrique de la cisterpine est plus connu sous les noms de *dichlorhydrate de térébenthène* ou de *dichlorhydrate de terpilène*.

Il se forme dans l'action de l'acide chlorhydrique gazeux ou liquide sur la terpine (List).

Il prend encore naissance quand on sature de gaz chlorhydrique une solution alcoolique de térébenthène (M. Berthelot). La liqueur exposée à l'air abandonne peu à peu, par évaporation, des cristaux de dichlorhydrate de térébenthène.

Le procédé le plus simple pour l'obtenir consiste à saturer les terpilènes de gaz chlorhydrique. Les essences d'orange et de citron, riches en terpilène actif, se prêtent bien à cette préparation. Il cristallise dans la liqueur refroidie.

Cet éther constitue des tables rhomboïdales, douées d'une odeur fraîche et spéciale, fusibles à 50°. Il est sans action sur la lumière polarisée. L'éther, le chloroforme, la benzine le dissolvent abondamment. La chaleur le décompose.

L'eau bouillante le détruit en donnant de l'acide chlorhydrique, du terpilène, $C^{10}H^{16}$, et du terpilénol inactif, $C^{10}H^{18}O$ (M. Tilden).

Traité par le sodium avec précaution (M. Berthelot), ou par l'aniline à chaud (M. Wallach), il perd 2 HCl et donne le terpilène inactif, $C^{10}H^{16}$.

7. Terpine dibromhydrique, $C^{10}H^{18}{=}Br^2$. — Le *cisdibromhydrate de terpilène* résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur le cinéol, ainsi qu'il a été dit ci-dessus. Il est cristallisé, fusible à 39°, et donne la terpine ordinaire par saponification. Il est fusible à 39°.

8. Terpine mono-acétique, $OH\text{-}C^{10}H^{18}\text{-}C^2H^3O^2$. — Elle résulte de l'action de l'anhydride acétique sur la terpine à 140° (Oppenheim). C'est un liquide distillant vers 150° dans le vide.

9. Oxyde de terpilène, $C^{10}H^{18}{=}O$. — Comme les autres glycols, la terpine fournit, par déshydratation, un éther analogue à l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de terpilène ou *terpane*. Celui-ci, qui a été confondu d'abord avec les terpilénols, a été rencontré dans un assez grand nombre d'essences végétales; il a reçu, en raison de ces origines multiples, des dénominations nombreuses : *eucalyptol* de l'essence d'*Eucalyptus globulus*, *cajeputol* de l'essence de cajeput, *cinéol* de l'essence de semencontra (*Artemisia cina* et autres), etc. Il constitue la majeure partie de cette dernière essence.

Il fait partie du terpinol (voy. ci-dessus) fourni par la terpine soumise à l'action des acides dilués et chauds.

On l'obtient au moyen des essences de semencontra ou d'eucalyptus. On sou-

met ces essences à des distillations fractionnées répétées, en recueillant ce qui passe entre 172° et 178°. On refroidit énergiquement le produit dans un mélange réfrigérant et on essore la masse cristalline obtenue. En liquéfiant les cristaux, puis en répétant la cristallisation et l'essorage, on purifie le produit (MM. Bouchardat et Voiry).

L'oxyde terpilène est un liquide mobile, incolore, dont l'odeur rappelle à la fois la menthe et le camphre ; sa densité à 0° est 0,940. Cristallisé par refroidissement, il fond à + 1°. Il bout à 174°.

Traité par l'anhydride phosphorique, il se dédouble en eau et terpilène ; ce dernier est accompagné de ses polymères.

Le gaz chlorhydrique, à froid, produit avec lui un *chlorhydrate*, $C^{10}H^{18}O,HCl$, peu stable, que l'eau dédouble en ses composants (MM. Hell et Ritter). A chaud, le gaz chlorhydrique le change en terpine dichlorhydrique. L'acide bromhydrique fournit, comme il a été dit, le bromhydrate de cisterpine.

Oxydé par le permanganate de potasse, il donne, entre autres produits, de l'*acide cinéolique*, $C^{10}H^{16}O^5$.

Quand on ajoute peu à peu du brome à sa solution dans 4 volumes d'éther de pétrole, en refroidissant vers 0°, il se précipite un produit d'addition, $C^{10}H^{18}O,Br^2$, qui constitue des aiguilles prismatiques, d'un rouge cinabre, caractéristiques.

10. Transterpine. — En traitant par l'acétate d'argent, le *dibromhydrate de terpilène* (voy. p. 209), fusible à 64° et résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur le terpilène, M. Baeyer a obtenu un éther diacétique ; celui-ci, saponifié par la soude, a donné le glycol correspondant, la transterpine, isomère de la terpine ordinaire.

La transterpine cristallise très aisément. Dans l'éther acétique elle se sépare en tables hexagonales volumineuses. Les cristaux sont anhydres et fondent à 180°. Elle est très soluble dans l'alcool ; l'eau et l'éther la dissolvent peu abondamment. Elle bout à 265°.

Par l'acide bromhydrique, en liqueur acétique, elle régénère son éther, le dibromhydrate de terpilène, fusible à 64°.

Par ébullition avec l'eau, elle donne du terpilénol, comme la terpine ordinaire.

11. Glycol menthénique. — Un autre isomère de la terpine prend naissance quand on oxyde et qu'on hydrate simultanément le menthène par le permanganate de potasse (M. Wagner). Il est cristallisé et fusible à 77° ; il bout vers 130° dans le vide.

§ 9. — Glycol camphénylique et isomères.

$C^{10}H^{16}=(OH)^2$.

1. Glycol camphénylique. — En oxydant le *camphène*, $C^{10}H^{16}$, par le permanganate de potasse, on obtient, par oxydation et hydratation simultanées, le glycol camphénylique (M. Wagner). Il est cristallisé, fusible à 192°. L'action de l'acide chlorhydrique le change en un éther interne, de formule $C^{10}H^{16}=O$.

2. Glycol pinénylique. — Dans les mêmes conditions, le térébenthène ou pinène donne un glycol isomère du précédent (M. Wagner), le glycol pinénylique. Celui-ci est liquide et bout vers 152° dans le vide.

L'eau bouillante chargée d'acide chlorhydrique le change en un produit de déshydratation, le *pinol* ou *sobrerone*, $C^{10}H^{16}=O$. Ce dernier composé présente les propriétés d'un éther-oxyde interne, analogue à l'oxyde de terpilène ou à l'oxyde d'éthylène ; il est optiquement inactif. Le même corps se forme aussi dans l'oxydation des diverses variétés optiques de l'*hydrate de pinol* (voy. ci-dessous). Par oxydation il fournit l'*acide térébique*, $C^7H^{10}O^4$.

Le pinol $C^{10}H^{16}=O$, traité par le brome en liqueur acétique, forme le *dibromure de pinol*, $C^{10}H^{16}OBr^2$, cristallisable en fort beaux prismes rhombiques, fusibles à 94°. Ce dibromure se conduit comme un éther : par saponification, il donne le *glycol pinolique*, $C^{10}H^{16}O=(OH)^2$, composé cristallisé, fusible à 125°.

3. Hydrate de pinol. — Ce nouvel isomère du glycol camphénylique (M. Armstrong) est appelé aussi *sobrérol ;* il existe sous trois états distincts par leur action sur la lumière polarisée. Ces composés se forment quand les divers térébenthènes s'oxydent à l'air sous l'action de la lumière solaire. Le corps inactif prend naissance quand on traite par l'oxyde d'argent humide le *dibromure de terpilénol* (voy. p. 320). Ces glycols sont cristallisés et fondent vers 150°. Le pouvoir rotatoire des corps actifs atteint $\alpha_D = 150°$. Oxydés par le permanganate de potasse, ils donnent l'*acide terpénylique*, $C^8H^{12}O^4$. Chauffés avec l'acide sulfurique, ils se déshydratent en donnant du pinol, $C^{10}H^{16}=O$.

§ 10. — Glycols aromatiques.

1. Nous citerons encore quelques exemples de glycols appartenant à la série aromatique. Ils sont isomères avec des phénols diatomiques dont nous n'avons pas à nous occuper ici. On les représente par des formules dans lesquelles deux hydroxyles remplacent H^2 dans les chaînes latérales des carbures aromatiques.

2. Glycol orthophtalylique, $C^6H^4=(CH^2\text{-}OH)^2_{1.2}$. — On l'appelle aussi *glycol orthoxylylénique* ou *glycol orthotolylénique*. Il a été obtenu en traitant par l'amalgame de sodium le *chlorure phtalique* dissous dans l'acide acétique cristallisable (M. Hessert) :

$$\text{(Chlorure phtalique)}\ C^6H^4=(CO\text{-}Cl)^2 + 8\,H = C^6H^4=(CH^2\text{-}OH)^2 + 2\,HCl.$$

Il est cristallisé et fusible vers 60°. L'eau le dissout. Par oxydation, il donne l'*acide orthophtalique :*

$$C^6H^4=(CH^2\text{-}OH)^2_{1.2} + 4\,O = C^6H^4=(CO^2H)^2_{1.2} + 2\,H^2O.$$

Il dérive de l'*orthodiméthylbenzine* ou *orthoxylène*, $C^6H^4=(CH^3)^2_{1.2}$. L'un des dérivés dibromés de ce carbure est son *éther dibromhydrique*, $C^6H^4=(CH^2\text{-}Br)^2_{1.2}$.

3. Glycol paraphtalylique, $C^6H^4=(CH^2\text{-}OH)^2_{1.4}$. — Ce *glycol paratolylénique* a été obtenu par M. Grimaux en saponifiant l'éther dichlorhydrique correspondant, $C^6H^4=(CH^2\text{-}Cl)^2$, un des dérivés dichlorés du *paraxylène* ou *paradiméthylbenzine*, $C^6H^4=(CH^3)^2_{1.4}$. Il constitue des cristaux fusibles à 113°. L'eau le dissout. Par oxydation, il donne l'*acide paraphtalique*.

4. Glycol métaphtalylique, $C^6H^4=(CH^2\text{-}OH)^2_{1.3}$. — Il se forme, comme le précédent, en partant de la *métadiméthylbenzine*, $C^6H^4=(CH^3)^2_{1.3}$. Il fond à 46°.

5. Glycol styrolénique, $C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH)$. — Ce composé, dit aussi *phénylglycol*, est un isomère des précédents et dérive de l'*éthylbenzine*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. Il s'obtient du *bromure de styrolène*, $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$, comme le glycol éthy-

lénique s'obtient du bromure d'éthylène (M. Zincke). Il est cristallisé, sublimable et fusible à 68°.

6. Hydrobenzoïne, $C^{14}H^{14}O^2$ ou C^6H^5-CH(OH)-CH(OH)-C^6H^5. — Cet alcool, dit aussi *glycol toluylénique*, a été découvert par Zinin ; il résulte de l'hydrogénation de l'*aldéhyde benzoïque*, lorsqu'on traite celui-ci par le zinc et l'acide chlorhydrique en liqueur alcoolique :

(Aldéhyde benzoïque) $2\,C^6H^5\text{-}COH + H^2 = C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$.

Il se forme en même temps de l'alcool benzylique et un isomère, l'*isohydrobenzoïne*.

Ce mode de génération de l'hydrobenzoïne applique à un aldéhyde aromatique une méthode de condensation que nous avons signalée comme générale pour les aldéhydes de la série grasse, et qui forme des glycols disecondaires (p. 353). On remarquera d'ailleurs les analogies qui existent entre la formation de l'hydrobenzoïne et celle des pinacones (voy. p. 353).

L'hydrobenzoïne constitue de grandes tables rhomboïdales, brillantes, anhydres, fusibles à 134°, sublimables. Son isomère, l'isohydrobenzoïne, cristallise en prismes obliques, hydratés. Le premier isomère est beaucoup moins soluble dans l'eau que le second.

L'isomérie de ces deux corps a été rapprochée de celle des acides fumarique et maléique, et expliquée par des considérations stéréochimiques (voy. p. 41) :

Tous deux, par oxydation ménagée, donnent la *benzoïne*, un alcool-acétone, C^6H^5-CH(OH)-CO-C^6H^5.

CHAPITRE IX

ALCOOLS TRIATOMIQUES

§ 1er. — Alcools triatomiques en général.

1. L'étude du plus important, du seul important jusqu'ici parmi les alcools triatomiques, l'étude de la glycérine a été, par les travaux de M. Berthelot, l'origine de nos connaissances sur les alcools polyatomiques et sur les composés à fonctions mixtes ; on a exposé plus haut (p. 328 et suivantes) l'action considérable exercée sur le développement de la chimie organique par les connaissances théoriques qu'elle a apportées. D'autre part, l'histoire de la glycérine est inséparable de celle des corps gras neutres, principes immédiats abondamment répandus dans l'organisme animal ou végétal, et jouant un rôle des plus actifs dans le développement et dans la physiologie des plantes et des animaux. Leur synthèse, effectuée par M. Berthelot, est l'une des premières et des plus importantes qui aient été réalisées dans la chimie des êtres vivants.

L'intérêt qui s'attache à la connaissance des alcools triatomiques, ou plus exactement de leur prototype, la glycérine, n'est donc pas moindre en théorie que dans les applications.

2. En raison du petit nombre des autres alcools triatomiques connus et du faible développement de leur étude, l'histoire de la glycérine est à peu près l'unique source de nos renseignements sur ce groupe de composés. Nous n'avons donc pas à résumer ici les circonstances les plus remarquables de leurs formations et de leurs propriétés. Celles-ci sont d'ailleurs, le plus souvent, telles que les fait prévoir l'extension aux alcools triatomiques des principes exposés pour les alcools diatomiques.

Nous indiquerons cependant un mode de formation, qui est particulier aux alcools triatomiques, mais non sans analogie avec une méthode de production des glycols citée plus haut (p. 337). Ils prennent naissance en partant des alcools non saturés d'hydrogène $C^nH^{2n}O$, par une hydratation et une oxydation opérées simultanément au moyen du permanganate de potasse froid (M. Wagner). C'est ainsi que la glycérine prend naissance aux dépens de l'alcool allylique :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2(OH) + O + H^2O = CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(OH);$$

c'est ainsi encore qu'une penténylglycérine se forme aux dépens du méthylallylcarbinol :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH(OH){-}CH^3 + O + H^2O = CH^3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH^3.$$

Méthylallylcarbinol

3. Classification. — On classe les alcools triatomiques d'après les principes indiqués pour les alcools diatomiques (p. 333).

La liste des principaux alcools triatomiques a été donnée plus haut (p. 334).

§ 2. — Glycérine.

$C^6H^5\equiv(OH)^3$. $OH-CH^2-\underset{OH}{CH}-CH^2-OH$.

1. Historique. — La glycérine a été découverte par Scheele en 1779, dans les produits de la préparation de l'emplâtre simple, et nommée par lui *principe doux des huiles*. Elle a été étudiée d'abord par Chevreul, puis par Pelouze, mais c'est surtout aux travaux de M. Berthelot que l'on doit le développement de son histoire chimique. On la désigne encore sous les noms de *trihydroxypropane* ou de [*propanetriol*].

La glycérine se conduit comme un alcool 2 fois primaire et 1 fois secondaire.

2. Formations. — 1° La glycérine peut être formée synthétiquement au moyen de l'*alcool allylique*. L'éther allyliodhydrique, $CH^2=CH-CH^2-I$, traité par le brome, donne un éther tribromhydrique de la glycérine, la *tribromhydrine* :

$$CH^2=CH-CH^2-I + 3\,Br = I + CH^2Br-CHBr-CH^2Br$$ (Tribromhydrine) ;

celui-ci fournit la glycérine par transformation en éther acétique au moyen de l'acétate d'argent, et saponification de l'éther acétique par les alcalis (Wurtz).

L'alcool allylique, au contact du permanganate de potasse, à froid, fixe de l'eau et de l'oxygène, suivant une réaction générale, et donne la glycérine (M. Wagner) :

$$CH^2=CH-CH^2(OH) + O + H^2O = CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2(OH).$$

2° L'éther trichlorhydrique de la glycérine peut être obtenu par l'action du chlorure d'iode sur le *chlorure de propylène*, $CH^3-CHCl-CH^2Cl$:

$$CH^3-CHCl-CH^2Cl + ClI = CH^2Cl-CHCl-CH^2Cl + HI.$$

Le chlorure de propylène lui-même pouvant être formé avec le propylène provenant de l'alcool isopropylique, lequel est un dérivé de l'acétone et, par suite, de l'acide acétique, cet ensemble de réactions, complété par la saponification de l'éther trichlorhydrique, constitue une synthèse complète de la glycérine (MM. Friedel et Silva).

3° Par voie analytique, la glycérine résulte de la décomposition par l'eau, de la saponification de ses nombreux éthers à acides organiques qui constituent par leur mélange les graisses et les huiles grasses animales et végétales. L'*éther tristéarique*, par exemple, donne ainsi la glycérine et l'acide stéarique, $C^{18}H^{35}O^2-H$:

$$C^6H^5\equiv(C^{18}H^{35}O^2)^3 + 3\,H^2O = C^6H^5\equiv(OH)^3 + 3\,C^{18}H^{35}O^2-H.$$

4° La glycérine prend naissance en petite proportion dans la fermentation alcoolique des matières sucrées (Pasteur). Le vin en contient de 0,98 à 1,67 pour 100.

3. Préparation. — La glycérine s'obtient en décomposant par l'eau ses éthers, les corps gras neutres. Voici quelques détails sur sa préparation et sur sa purification.

Sa production en grand est presque complètement corrélative de la fabrication des bougies stéariques; cette dernière industrie fournit, en effet, comme produit secondaire, les quantités considérables de glycérine employées aujourd'hui.

En général, les fabricants traitent les corps gras par 2 ou 3 pour 100 de leur poids de chaux en présence de l'eau (de Milly) : ils chauffent le mélange dans un

autoclave jusqu'à 172°, et maintiennent cette température pendant quelques heures. Les corps gras sont alors transformés en acides gras, partiellement saturés par la chaux, et en glycérine. Cette dernière est seule en solution dans l'eau. On évapore la liqueur aqueuse séparée des acides gras, et l'on obtient la glycérine brute industrielle.

On produit encore la glycérine en saponifiant les graisses par l'eau non additionnée d'alcali, mais à une température supérieure à 200° (M. Berthelot). Pour cela, on chauffe les corps gras avec de l'eau dans des autoclaves très résistants, jusqu'à la température voulue qui développe une pression de 15 atmosphères, l'arrivée de la vapeur de chauffage agitant énergiquement la masse (M. Hugues). La solution aqueuse de glycérine, séparée des acides gras insolubles, donne la glycérine brute par évaporation.

La saponification sulfurique des corps gras, encore employée dans l'industrie pour préparer les acides des graisses, fournit également une certaine quantité de glycérine ; cependant le produit de cette origine est impur, une assez forte proportion de la glycérine étant attaquée pendant le traitement sulfurique et fournissant des substances diverses (voy. p. 360).

Dans la fabrication des savons, que l'on réalise en traitant par un alcali les corps gras, c'est-à-dire des éthers de la glycérine, la glycérine est mise en liberté. Quand on précipite ensuite le savon par le chlorure de sodium, dans la dissolution duquel il est insoluble, la glycérine reste dans la liqueur. Celle-ci est parfois traitée pour en extraire la glycérine ; toutefois sa composition complexe et, spécialement, la nécessité de séparer les sels solubles de soude et de potasse, rendent le plus souvent le traitement peu avantageux.

La glycérine brute, simplement décolorée et désinfectée par le noir animal, c'est-à-dire telle que la livre souvent le commerce, est encore fort impure: elle renferme notamment une forte proportion de chaux ; celle-ci peut être précipitée par l'acide oxalique dans la liqueur diluée, c'est-à-dire avant la concentration, l'oxalate de chaux étant ensuite enlevé par filtration.

On purifie en grand la glycérine par distillation dans un courant de vapeur d'eau surchauffée et concentration de la solution. Quelques fabricants préfèrent la distiller à l'état de concentration, en faisant intervenir simultanément l'entraînement par la vapeur surchauffée et une forte diminution de pression ; on opère alors la condensation dans plusieurs réfrigérants successifs ; en laissant les premiers s'échauffer de manière que la glycérine s'y condense et non pas l'eau, les derniers mieux refroidis condensent seulement de l'eau chargée de peu de glycérine.

Certaines fabriques purifient, en outre, la glycérine par cristallisation.

Dans les laboratoires on l'obtient facilement pure par distillation dans le vide, en ménageant une très faible rentrée d'air dans l'appareil, afin d'entraîner sa vapeur vers le réfrigérant. Enfin on la fait cristalliser.

4. Propriétés. — La glycérine est une matière neutre, liquide, très sirupeuse, déliquescente ; sa densité, à l'état liquide, est 1,264 à 15° ; sous la pression $0^m,760$, elle bout vers 290° en s'altérant par perte d'eau. Son goût est sucré. Elle est inodore à froid, douée d'une odeur propre à chaud. Purifiée par distillation dans le vide et convenablement refroidie, elle se prend parfois en une masse de

cristaux durs, mais reste le plus généralement en surfusion, même à 20°; elle est alors fort peu fluide. On l'obtient en prismes rhomboïdaux droits, fusibles à 20° et ayant pour densité 1,261, quand on introduit un cristal de glycérine dans la glycérine pure, refroidie seulement à quelques degrés au-dessus de 0°, la viscosité étant alors moindre qu'à une température plus basse; la cristallisation s'opère aisément avec la glycérine distillée dans le vide, quand on a séparé les premières portions volatilisées, qui entraînent l'eau.

Elle se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool absolu. L'éther n'en dissout que des traces. Elle est à peu près insoluble dans les huiles grasses et dans les essences. Elle dissout un grand nombre des sels solubles dans l'eau ou dans l'alcool. Elle attire l'humidité de l'air.

Sa vapeur brûle à l'air avec une flamme très peu éclairante. Sa combustion dégage + 397,2 Calories; sa chaleur de formation est égale à + 161,7 Calories.

§ 3. — Action des réactifs sur la glycérine.

1. Chaleur. — La glycérine, a-t-il été dit, distille vers 290°; mais cette opération ne peut être exécutée que sur de petites quantités de matière, à moins d'opérer dans le vide (c'est-à-dire vers 200°), ou bien encore dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Sous la pression normale, la glycérine se décompose en partie pendant la distillation, perd les éléments de l'eau et donne des éthers moins volatils, tels que la *diglycérine* ou *diglycéride :*

$$2\,C^6H^5{\equiv}(OH)^3 = H^2O + (OH)^2{=}C^6H^5{-}O{-}C^6H^5{=}(OH)^2$$ (Diglycérine),

et des *polyglycérides* plus condensés. Puis, la déshydratation se poursuivant, viennent l'*acroléine* ou aldéhyde allylique, $CH^2{=}CH{-}COH$, et des gaz combustibles :

$$CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(OH) = CH^2{=}CH{-}COH + 2\,H^2O.$$

La formation de ces divers composés devient plus abondante par l'intervention d'un agent de déshydratation.

2. Hydrogène. — En théorie, la glycérine devrait fournir par *réduction* les corps suivants :

$CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(OH) + H^2 = H^2O + CH^3{-}CH(OH){-}CH^2(OH)$ Glycol isopropylique;
$+ 2\,H^2 = 2\,H^2O + CH^3{-}CH^2{-}CH^2(OH)\ldots$ Alc. propyl. normal;
$+ 2\,H^2 = 2\,H^2O + CH^3{-}CH(OH){-}CH^3\ldots.$ Alc. isopropylique;
$+ 3\,H^2 = 3\,H^2O + CH^3{-}CH^2{-}CH^3\ldots\ldots$ Propane.

En fait, la glycérine chauffée à 280° avec l'acide iodhydrique se change entièrement en *propane* (p. 106). Quand on opère à 120° seulement, on obtient l'*éther isopropyliodhydrique*, $CH^3{-}CHI{-}CH^3$, dérivé de l'*alcool isopropylique* (Erlenmeyer). Enfin la monochlorhydrine glycérique, $CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(Cl)$, traitée par l'amalgame de sodium et l'eau, se change en *propylglycol* (Lourenço).

Si la *réduction* est *accompagnée de déshydratation*, d'autres composés prennent naissance :

$CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(OH) + H^2 = 2\,H^2O + CH^2{=}CH{-}CH^2{-}OH\ldots\ldots$ Alcool allylique;
$+ H^2 = 3\,H^2O + CH{\equiv}C{-}CH^3\ldots\ldots\ldots$ Allylène;
$+ 2\,H^2 = 3\,H^2O + CH^2{=}CH{-}CH^3\ldots\ldots\ldots$ Propylène.

En fait, la glycérine, traitée par l'iodure de phosphore (acide iodhydrique naissant), est changée en *éther allyliodhydrique*, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}I$, correspondant à l'*alcool allylique* (voy. p. 306). En déshydratant ce dernier, on obtient l'*allylène*.

D'autre part la glycérine, chauffée avec l'acide oxalique, qui se dédouble en gaz carbonique et acide formique, lequel est un agent réducteur, fournit, par réduction et déshydratation, l'alcool allylique (voy. p. 305).

Enfin l'éther allyliodhydrique, sous l'influence de l'hydrogène naissant (voy. p. 114), se change en *propylène*.

3. Oxygène. — 1° La *glycérine déshydrogénée* par les oxydants doit donner les dérivés aldéhydiques suivants :

$CH^2(OH)$–$CH(OH)$–$CH^2(OH)$,	Glycérine ;
$CH^2(OH)$–$CH(OH)$–COH,	Aldéhyde-alcool diatomique ;
$CH^2(OH)$–CO–$CH^2(OH)$,	Acétone-alcool diatomique ;
COH–$CH(OH)$–COH,	Aldéhyde diatomique-alcool monoatomique ;
$CH^2(OH)$–CO–COH,	Acétone-aldéhyde-alcool monoatomique ;
COH–CO–COH,	Acétone-aldéhyde diatomique.

On a isolé, sous le nom de *glycérose*, un corps présentant les propriétés générales des sucres ; il est constitué par un mélange des deux composés représentés par les premières formules citées, l'*aldéhyde glycérique* et la *dioxyacétone* (M. Grimaux, M. E. Fischer). Les autres composés n'ont pas été isolés.

L'électrolyse de la glycérine aiguisée d'acide sulfurique donne, avec d'autres produits, un isomère de l'aldéhyde glycérique, le *trioxyméthylène*, $(CH^2O)^3$, qui est un polymère de l'aldéhyde formique (M. Renard).

Dans certaines conditions de fermentation, la glycérine fournit une *glucose* fermentescible, qui semble être polymère de l'aldéhyde glycérique (M. Berthelot).

2° La *glycérine déshydrogénée et oxydée simultanément* peut donner des *acides à fonctions mixtes* dont la liste théorique est aisée à dresser. Les premiers parmi les acides-alcools ainsi dérivés, l'*acide glycérique*, $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-CO^2H, et l'*acide tartronique*, CO^2H-$CH^2(OH)$-CO^2H, l'un monobasique et l'autre bibasique, s'obtiennent en oxydant la glycérine par l'acide nitrique (M. Debus) ou par le permanganate de potasse. Les autres termes n'ont pas été produits dans l'oxydation de la glycérine : les oxydants énergiques déterminent, en effet, la destruction profonde de la molécule, avec formation de divers acides (carbonique, formique, acétique, glycolique, glyoxylique et surtout oxalique).

Dans l'oxydation de la glycérine par l'acide nitrique dilué, on observe la formation d'une petite quantité d'*acide tartrique*, engendré par fixation de l'anhydride carbonique sur l'acide glycérique naissant (Heintz) :

$$CH^2(OH)\text{–}CH(OH)\text{–}CO^2H + CO^2 = CO^2H\text{–}CH(OH)\text{–}CH(OH)\text{–}CO^2H.$$

Oxydée par le permanganate de potasse en présence d'un excès de potasse, la glycérine est complètement changée en acide oxalique, $C^2H^2O^4$, et gaz carbonique (MM. Fox et Wanklin), par une réaction assez nette pour être applicable au dosage de la glycérine :

$$C^3H^8O^3 + 6\,O = C^2H^2O^4 + CO^2 + 3\,H^2O.$$

4. Chlore, brome, iode. — L'action de ces corps sur la glycérine est mal connue. Les premiers donnent lieu à des déshydrogénations et à des substitutions, qui se compliquent en raison de la combinaison des hydracides avec les composés organiques formés simultanément. En présence de l'eau, le chlore et le brome donnent surtout des produits d'oxydation.

5. Métaux alcalins et alcalis. — 1° Les métaux alcalins se dissolvent lente-

ment dans la glycérine avec dégagement d'hydrogène et formation de glycérines sodées ou potassées. On obtient mieux la *glycérine monosodée*, $(OH)^2=C^3H^5-ONa$, et la *glycérine monopotassée*, $(OH)^2=C^3H^5-OK$, en mettant en contact la glycérine sèche et les alcoolates éthyliques correspondants, dissous dans l'alcool; il se sépare de beaux cristaux contenant 1 molécule de glycérine monométallique et 1 molécule d'alcool, lesquels chauffés à 120° perdent l'alcool et laissent la glycérine sodée ou potassée (M. M. Letts, M. de Forcrand).

2° Les alcalis proprement dits, les terres alcalines, l'oxyde de plomb se dissolvent dans la glycérine, en formant des composés analogues, lesquels sont cristallisables, mais décomposés par l'eau.

Ce fait, et aussi l'éthérification de la glycérine par certains oxydes-acides, explique la propriété que possède la glycérine d'empêcher la précipitation de plusieurs oxydes métalliques par la potasse dans leurs solutions aqueuses, l'oxyde de cuivre par exemple.

3° A haute température, vers 200°, les hydrates alcalins jouent le rôle d'oxydants.

6. Distillée avec le phosphate d'ammoniaque, la glycérine fournit une *méthylpyridine*, la *picoline* β, $CH^3-C^5H^4Az$ (M. Stœhr), ainsi que la *diméthyldiazine*, $(CH^3)^2=C^4H^2Az^2$.

7. Ferments. — La glycérine est fermentescible, à la manière des matières sucrées, mais moins facilement que celles-ci. Abandonnée en solution étendue, avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, à la température de 40°, pendant quelques semaines, elle se décompose en partie, avec développement d'*alcool ordinaire :*

$$C^3H^8O^3 = C^2H^6O + CO^2 + H^2,$$

d'*acide butyrique*, et probablement d'acide lactique (M. Berthelot).

Le *Bacillus butylicus* la transforme en *alcool butylique normal* (Fitz). Il se produit en même temps de l'alcool ordinaire, de l'alcool propylique normal, du glycol propylénique normal, de l'acide butyrique en abondance, de l'acide lactique, etc.

Les produits varient avec l'espèce du ferment.

8. Caractères analytiques. — Quand on chauffe ensemble, vers 120°, quantités égales de glycérine, de phénol et d'acide sulfurique concentré, qu'après refroidissement on reprend par un peu d'eau, et qu'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, il se développe une coloration rouge carmin (M. Reichel). La présence du sucre masque cette réaction.

§ 4. — Combinaison de la glycérine avec les acides.

1. Les acides se combinent à la glycérine pour former des éthers et de l'eau, par un ensemble de réactions dont on a déjà indiqué plus haut le principe (p. 328); les trois fonctions alcooliques de la glycérine peuvent, d'ailleurs, être éthérifiées par un seul ou par plusieurs acides, et l'éthérification peut ne porter que sur une seule ou sur deux des fonctions alcooliques. De plus, l'une des trois fonctions alcooliques de la glycérine étant une fonction d'alcool secondaire, des isoméries résultent de cette particularité, suivant qu'une éthérification donnée porte sur une fonction primaire ou sur une fonction secondaire; il faut ajouter, toutefois, que les isoméries de ce genre n'ont encore été examinées jusqu'ici que sur un petit nombre d'exemples.

2. Acides monobasiques. — Nous donnerons d'abord les types des formules des éthers de la glycérine, en considérant en premier lieu le cas des acides les plus simples, les *acides monobasiques*, en représentant par A-H un acide monobasique quelconque.

Première série. — Éthers formés par 1 molécule de glycérine et 1 molécule d'acide avec élimination de 1 molécule d'eau :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + A\text{-}H = H^2O + CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(A),$$
$$= H^2O + CH^2(OH)\text{-}CH(A)\text{-}CH^2(OH).$$

Le premier des éthers-alcools ainsi formulés conserve 1 fonction d'alcool primaire et 1 fonction d'alcool secondaire; le second présente 2 fonctions d'alcools primaires.

Deuxième série. — Éthers formés par 1 molécule de glycérine et 2 molécules d'un même acide monobasique, avec élimination de 2 molécules d'eau :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + 2\,A\text{-}H = 2\,H^2O + CH^2(OH)\text{-}CH(A)\text{-}CH^2(A),$$
$$= 2\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(A).$$

Le premier de ces alcools-éthers conserve 1 fonction d'alcool primaire, et le second 1 fonction d'alcool secondaire.

Si les 2 molécules d'acide combinées sont différentes, telles que A-H et A'-H, on a :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + A\text{-}H + A'\text{-}H = 2\,H^2O + CH^2(OH)\text{-}CH(A)\text{-}CH^2(A'),$$
$$= 2\,H^2O + CH^2(OH)\text{-}CH(A')\text{-}CH^2(A),$$
$$= 2\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(A').$$

Troisième série. — Éther formé par 1 molécule de glycérine et 3 molécules d'un même acide monobasique, avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + 3\,A\text{-}H = 3\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(A)\text{-}CH^2(A).$$

Si les 3 molécules acides sont celles de deux acides différents, comme A-H et A'-H, on a :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + 2\,A\text{-}H + A'\text{-}H = 3\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(A)\text{-}CH^2(A'),$$
$$= 3\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(A')\text{-}CH^2(A).$$

Avec 3 molécules acides différentes, A-H, A'-H et A''-H, les arrangements de formule possibles s'établiront comme il suit :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + A\text{-}H + A'\text{-}H + A''\text{-}H = 3\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(A')\text{-}CH^2(A''),$$
$$= 3\,H^2O + CH^2(A')\text{-}CH(A)\text{-}CH^2(A''),$$
$$= 3\,H^2O + CH^2(A)\text{-}CH(A'')\text{-}CH(A').$$

Tous les corps de cette série sont des éthers triatomiques et ne possèdent plus aucune fonction alcoolique.

3. Les éthers précédents, engendrés suivant les règles ordinaires de l'éthérification, ne sont pas les seuls composés que fournisse la glycérine en se combinant aux acides monobasiques.

L'éthérification partielle de la glycérine peut être accompagnée de la *formation d'une quantité d'eau supérieure de 1 molécule à celle que fournit l'éthérification normale.* C'est ainsi que la combinaison de 1 molécule de glycérine avec 1 molécule d'acide chlorhydrique peut être accompagnée de l'élimination de 2 molécules d'eau; elle donne alors l'*épichlorhydrine :*

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + HCl = 2\,H^2O + O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}Cl.$$

C'est ainsi encore que la combinaison de 1 molécule de glycérine avec 2 molécules d'acide chlorhydrique, lorsqu'elle s'effectue avec élimination de 3 molécules d'eau, engendre l'*épidichlorhydrine* ou propylène dichloré-1.3 :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + 2\,HCl = 3\,H^2O + Cl\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}Cl.$$

En réalité, les corps ainsi produits ne sont plus des éthers composés de la glycérine. Le premier, par exemple, est un éther composé de *glycide* (voy. ce mot), qui est un alcool-éther oxyde pour la production duquel deux des fonctions alcooliques de la glycérine se sont éthérifiées réciproquement, par une réaction interne, analogue à celle qui donne l'oxyde d'éthylène avec le glycol (voy. p. 341).

4. Enfin plusieurs molécules de glycérine sont susceptibles de s'unir à une ou plusieurs molécules d'acide monobasique ; il se forme ainsi des *polyglycérides*, dont la complexité est, en quelque sorte, illimitée, et qui sont à la fois des éthers composés et des éthers-oxydes. Les plus simples résultent de l'union, avec élimination de 1 molécule d'eau, de 1 molécule de glycérine et de 1 molécule d'un éther-alcool formé par l'acide avec une autre molécule de glycérine ; par exemple :

$$C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + \underset{\text{A}}{C^3H^5{=}(OH)^2} = H^2O + \underset{\text{A}}{(OH)^2{=}C^3H^5{-}O{-}C^3H^5{-}OH}.$$

Mais un semblable produit, étant encore pourvu de fonctions alcooliques, peut s'unir de même à une autre molécule, soit de glycérine, soit d'éther-alcool, en des composés dont la faculté de combinaison est devenue plus grande encore, et ainsi de suite.

5. Acides bibasiques. — Les combinaisons formées par les acides monobasiques et la glycérine sont les types de tous les autres. Les éthers des acides bibasiques sont constitués d'après des principes analogues.

On formera, par exemple, trois éthers neutres par l'union de 2 molécules de glycérine avec 1, 2, 3 molécules de l'acide bibasique, chaque molécule d'acide éthérifiant une fonction alcoolique dans chaque molécule de glycérine. Dans les composés de ce genre, les molécules d'acide bibasique pourront, d'ailleurs, être identiques entre elles ou différentes ; elles pourront même être remplacées en partie par 2 ou 4 molécules d'acides monobasiques :

$$2\,C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + SO^4H^2 = 2\,H^2O + [(OH)^2{=}C^3H^5{-}]^2{=}SO^4 ;$$
$$2\,C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + 2\,SO^4H^2 = 4\,H^2O + [(OH){-}C^3H^5{=}]^2{\equiv}(SO^4)^2 ;$$
$$2\,C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + 3\,SO^4H^2 = 6\,H^2O + (C^3H^5{\equiv})^2{\overset{=}{=}}(SO^4)^3.$$

On formera un éther-acide par l'union de 1 molécule d'un acide bibasique à 1 molécule de glycérine, avec élimination de 1 molécule d'eau ; le composé résultant sera acide monobasique et alcool diatomique :

$$C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + SO^4H^2 = H^2O + (OH)^2{=}C^3H^5{-}SO^4{-}H.$$

De même, avec 2 molécules d'acide bibasique et 1 molécule de glycérine, il se produira, en même temps que 2 molécules d'eau, un éther qui sera acide bibasique et alcool monoatomique :

$$C^3H^5{\equiv}(OH)^3 + 2\,SO^4H^2 = 2\,H^2O + H{-}SO^4{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C^3H^5}{-}SO^4{-}H.$$

Etc. Le nombre des éthers que l'on peut prévoir ainsi est considérable.

6. Les acides tribasiques, quadribasiques, etc., engendrent des éthers analogues, dont la théorie indique la complication croissante.

§ 5. — Formation des éthers composés de la glycérine.

1. L'éthérification de la glycérine par les acides a été étudiée surtout par M. Berthelot.

Les combinaisons de la glycérine avec les acides s'obtiennent par l'union directe des deux corps ; cette union s'accomplit sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos, à une température plus ou moins élevée. L'union a déjà lieu à froid, mais avec une lenteur extrême. Plus rapide à 100°, elle s'effectue surtout vers 200°.

En présence d'un excès de glycérine et avec un acide monobasique, on obtient principalement les corps de la première série : éther monostéarique ou monobenzoïque, etc. Une nouvelle réaction de ceux-ci sur les acides fournit surtout les corps de la deuxième série. Enfin ces derniers, traités à 200° par un grand excès d'acide, engendrent les corps de la troisième série.

2. Les éthers à hydracides de la glycérine doivent être préparés à une température plus basse, les hydracides changeant la glycérine en composés condensés vers 200°. On les obtient mieux encore par certains réactifs fournissant l'hydracide naissant: le perchlorure de phosphore ou le chlorure de soufre, par exemple, pour l'acide chlorhydrique.

3. Les éthers formés par deux acides se produisent toutes les fois que l'on fait agir sur la glycérine deux acides à la fois. Ainsi l'éther butyrochlorhydrique se produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange de glycérine et d'acide butyrique ; l'éther dibutyrosulfurique, par la réaction du même mélange sur l'acide sulfurique, etc. Les acides chlorhydrique et sulfurique ne peuvent donc pas être employés comme auxiliaires dans la préparation des éthers de la glycérine, ainsi qu'ils l'ont été pour les éthers des alcools proprement dits (p. 254).

4. On obtient également des composés complexes, en faisant agir sur la glycérine les chlorures acides. Par exemple, le chlorure acétique fournit l'éther acétodichlorhydrique :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + 2C^2H^3O\text{-}Cl = CH^2(Cl)\text{-}CH(Cl)\text{-}CH^2(C^2H^3O^2) + C^2H^3O^2\text{-}H + H^2O.$$

5. Entre les éthers des alcools monoatomiques et la glycérine, on peut opérer un double échange, par réaction directe. L'éther éthylbenzoïque et la glycérine produisent ainsi l'éther monobenzoïque de la glycérine et l'alcool éthylique :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + C^2H^5\text{-}C^7H^5O^2 = CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(C^7H^5O^2) + C^2H^5\text{-}OH.$$

Mais la réaction ne va pas jusqu'au bout, parce que l'alcool décompose en sens inverse ce dernier éther (voy. plus loin), avec production d'éther benzoïque et de glycérine: entre les deux actions contraires, il s'établit un équilibre.

§ 6. — Décomposition des éthers composés de la glycérine.

1. Saponification. — Les éthers composés de la glycérine se dédoublent dans les circonstances les plus variées en acide et glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. Soit l'éther tristéarique :

$$C^6H^5\equiv(C^{18}H^{35}O^2)^3 + 3H^2O = C^6H^5\equiv(OH)^3 + 3C^{18}H^{35}O^2\text{-}H.$$

La décomposition peut être effectuée :

1° Par l'eau pure, dès 100° avec les corps gras à acide volatil, et à 220° avec tous les autres;

2° Par les alcalis libres ou carbonatés et par les oxydes métalliques (plomb, zinc, argent, etc.), en présence de l'eau, opération qui, pratiquée depuis longtemps avec les graisses naturelles et les hydrates alcalins, dans la fabrication des savons, porte plus spécialement le nom de *saponification ;* on sait que ce nom a

été appliqué depuis, d'une manière générale, à la destruction des éthers par hydratation. Elle s'effectue peu à peu à 100°, en produisant un sel de l'acide et la glycérine :

$$C^6H^5\equiv(C^{18}H^{35}O^2)^3 + 3\,KOH = C^6H^5\equiv(OH)^3 + 3\,C^{18}H^{35}O^2\text{-}K.$$

Dans le cas des éthers formant les graisses naturelles, c'est le sel formé par l'alcali ou l'oxyde métallique avec l'acide de l'éther, qui porte le nom de *savon*.

2. Les acides sulfurique, chlorhydrique, etc., peuvent déterminer aussi le dédoublement des corps gras neutres. L'acide sulfurique concentré s'unit immédiatement aux huiles; en décomposant par l'eau le produit formé et en chauffant, on obtient les acides gras libres : c'est la *saponification sulfurique* (Fremy). Dans ces conditions la glycérine est changée en éther sulfurique acide, par une action secondaire ; une partie est même décomposée.

3. Le *suc pancréatique* produit en quelques heures et avec netteté la séparation des corps gras neutres en acides gras et glycérine (Cl. Bernard). Une enzyme, la *lipase*, principe albuminoïde contenu dans le sang, effectue le même dédoublement (M. Hanriot).

4. L'alcool éthylique opère, à la longue et à haute température, une décomposition des éthers glycériques, avec formation d'éthers éthyliques, comme il a été dit plus haut; mais cette réaction est limitée par l'action inverse de la glycérine devenue libre (M. Berthelot). En faisant intervenir l'acide chlorhydrique, le déplacement de la glycérine par l'alcool est plus facile (Rochleder).

5. L'action de l'ammoniaque sur les éthers glycériques à acides organiques, tels que les corps gras neutres, est comparable à celle qu'elle exerce sur les éthers éthyliques à acides organiques (voy. p. 257). Il se forme un amide, avec régénération de glycérine ; soit l'éther monobenzoïque, qui donne le benzamide :

$$(OH)^2\equiv C^3H^5\text{-}C^7H^5O^2 + AzH^3 = C^3H^5\equiv(OH)^3 + C^7H^5O\text{-}AzH^2.$$

Quelques mots maintenant sur les réactions des éthers, dans lesquelles la glycérine est détruite : telles sont l'action de la chaleur et celles des agents oxydants ou réducteurs.

6. Chaleur. — Si l'on soumet les éthers de la glycérine à l'action de la chaleur, sous la pression atmosphérique, à partir de 300° à 320° la plupart de ces combinaisons se décomposent, avec formation d'acroléine, C^3H^4O, d'acides gras libres et de divers produits. Ceux-là seuls résistent, qui, étant les plus volatils, peuvent être distillés au-dessous de cette température. Il y a plus : les combinaisons chlorhydriques et bromhydriques ne peuvent guère être portées au-dessus de 250° sans se détruire.

7. Chaleur et alcalis. — Si l'on fait concourir l'action des alcalis avec celle de la chaleur, à une température supérieure à 200°, deux cas sont à considérer. Si l'alcali employé est hydraté, l'éther est saponifié, puis on rentre dans l'action de l'hydrate de potasse sur l'acide d'une part, sur la glycérine de l'autre. Si l'alcali est anhydre, il décompose l'éther glycérique neutre, en formant un sel avec l'acide; quant à la glycérine, elle ne rencontre pas les éléments de l'eau nécessaires à sa formation ; une portion se forme cependant, mais aux dépens du reste, qui éprouve une destruction complète. On a vu (voy. p. 343) que cette destruction, opérée en présence d'un carbonate alcalin, produit le *glycol isopropylénique*, $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH)$.

8. Oxydants et réducteurs. — L'action des agents oxydants sur les éthers glycériques neutres donne les produits d'oxydation des acides générateurs, auxquels viennent s'ajouter les produits les plus simples de l'oxydation de la glycérine, tels que l'acide glycérique, l'acide oxalique, l'acide formique, etc.

Quant aux métamorphoses des éthers glycériques par les réducteurs, elles se réduisent en principe à l'action des mêmes réactifs sur l'acide générateur et sur la glycérine.

9. Nous allons exposer l'histoire des principaux éthers de la glycérine, savoir : les éthers formés par les acides minéraux, les éthers formés par les acides organiques, les éthers formés par les alcools; nous terminerons par quelques données sur les corps gras naturels.

A. — Éthers des acides minéraux.

§ 7. — Éthers chlorhydriques de la glycérine.

I. — *Monochlorhydrines.*

$(OH)^2{=}C^3H^5{-}Cl.$

1. **Monochlorhydrine** α, $CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(Cl)$. — Cet éther monochlorhydrique, nommé aussi *chlorhydrine asymétrique* et [*chloro 1-propanediol*], a été découvert par M. Berthelot.

2. Préparation. — On le prépare en saturant la glycérine de gaz chlorhydrique et maintenant la masse à 100° pendant trente-six heures; on sature l'excès d'acide par le carbonate de potasse et on agite la masse avec l'éther, qui dissout la chlorhydrine. On distille le résidu de l'évaporation de l'éther, en recueillant ce qui passe de 215° à 240°. On redistille à 227° (M. Berthelot). Il est avantageux d'employer de la glycérine contenant une petite proportion d'eau, qui dissout plus d'hydracide; après avoir maintenu le mélange à 100°, on le soumet à la distillation fractionnée dans le vide (M. Hanriot).

Elle se produit quand on chauffe à 120°, avec de l'eau, l'*épichlorhydrine*, c'est-à-dire l'éther interne qu'elle engendre par déshydratation (M. Reboul) :

$$\text{(Épichlorhydrine)}\ \underbrace{O{-}CH^2{-}CH{-}CH^2(Cl)} + H^2O = CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(Cl).$$

3. Propriétés. — La monochlorhydrine est une huile neutre, d'une odeur éthérée, d'un goût sucré puis piquant, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Sa densité est 1,31; elle bout à 227°.

L'oxyde de plomb et l'eau la saponifient lentement à 100°, avec reproduction de glycérine. L'ammoniaque s'y combine pour former le *chlorhydrate de glycéramine*, $(OH)^2{=}C^3H^5{-}AzH^2{=}HCl$ (MM. Berthelot et de Luca). L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, le change en *glycol isopropylénique* (Lourenço) :

$$CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(Cl) + 2H = CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^3 + HCl.$$

4. **Monochlorhydrine** β, $CH^2(OH){-}CH(Cl){-}CH^2(OH)$. — La *monochlorhydrine symétrique* ou [*chloro 2-propanediol*] se forme dans l'action de l'*acide hypochloreux* sur l'*alcool allylique* (M. Reboul) :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2(OH) + ClOH = CH^2(OH){-}CH(Cl){-}CH^2(OH).$$

C'est un liquide de densité 1,328 à 0°, bouillant à 146° dans le vide (M. Hanriot).

II. — *Dichlorhydrines.*

$OH\text{-}C^3H^5{=}Cl^2$.

1. Dichlorhydrine α, $CH^2(Cl)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(Cl)$. — La *dichlorhydrine symétrique* ou [*dichloro* 1-3 *propanol*] a été découverte par M. Berthelot; elle est produite dans l'éthérification directe de la glycérine.

2. Préparation.— Elle s'obtient en saturant de gaz chlorhydrique la glycérine mêlée avec son volume d'acide acétique cristallisable, et en chauffant ensuite le mélange pendant quelque temps. On distille; la dichlorhydrine passe entre 160° et 180°. On la purifie en l'agitant avec une solution alcaline, en la séchant et en la redistillant à 178°.

On la prépare facilement encore en faisant réagir à chaud le chlorure de soufre sur la glycérine (Carius).

La dichlorhydrine symétrique prend naissance dans l'action directe de l'acide chlorhydrique fumant sur l'*épichlorhydrine* (M. Reboul) :

(Épichlorhydrine) $O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH(Cl) + HCl = CH^2(Cl)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(Cl)$.

3. Propriétés. — La dichlorhydrine est liquide, huileuse, miscible à l'éther, soluble dans 50 fois son volume d'eau. Sa densité est 1,396 à 16°; elle bout à 178°.

4. La potasse la décompose en formant d'abord de l'*épichlorhydrine :*

$$CH^2(Cl)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(Cl) + KOH = O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2(Cl) + KCl + H^2O;$$

elle donne ensuite de la glycérine, par une action plus complète.

Oxydée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la dichlorhydrine se change en aldéhyde correspondant (MM. Glütz et Fischer), $CH^2(Cl)\text{-}CO\text{-}CH^2(Cl)$, appelé parfois *acétone dichloré symétrique*, ce qui le rattache à l'acétone ordinaire, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, sans que ses relations avec celui-ci aient été directement établies. Ce dérivé constitue des tables rhomboïdales, fusibles à 43°; il bout à 172°,5.

5. Dichlorhydrine β, $CH^2(Cl)\text{-}CH(Cl)\text{-}CH^2(OH)$. — Cet isomère, *dichlorhydrine asymétrique* ou [*dichloro* 1-2 *propanol* 3], ne résulte pas de l'éthérification de la glycérine. Il se produit par l'addition du chlore à l'*alcool allylique* (M. Tollens) :

(Alcool allylique) $CH^2{=}CH\text{-}CH^2(OH) + Cl^2 = CH^2(Cl)\text{-}CH(Cl)\text{-}CH^2(OH)$.

Il est liquide, bout à 183° et donne par oxydation un *acide dichloropropionique*, $CH^2Cl\text{-}CHCl\text{-}CO^2H$.

6. Épidichlorhydrine, $C^3H^4Cl^2$ ou $CH^2Cl\text{-}CCl{=}CH^2$. — Ce produit de déshydratation de la dichlorhydrine est appelé aussi *épichlorhydrine* α et [*dichloropropylène* 1-2]. Il a été découvert par M. Berthelot et étudié par M. Reboul. Il s'obtient par l'action de la potasse solide sur la trichlorhydrine.

Il est insoluble dans l'eau. Il bout à 94°. Sa densité est 1,236 à 0°.

En se combinant à 100° avec l'acide chlorhydrique fumant, il donne un *propane trichloré*, $CH^2Cl\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$. Le sodium le change en *allylène* et en *propylène*.

7. Un isomère, l'*épidichlorhydrine* β, $CHCl{=}CH\text{-}CH^2Cl$, se forme quand on déshydrate la dichlorhydrine α par l'anhydride phosphorique (MM. Friedel et Silva). C'est un liquide de densité 1,250 à 0°, bouillant à 106°. Il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique fumant comme l'épidichlorhydrine α.

Tous deux sont isomères avec deux autres propylènes dichlorés.

III. — *Trichlorhydrine.*

$C^3H^5{\equiv}Cl^3$. $Cl{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle Cl}{CH}{-}CH^2{-}Cl$.

1. Préparation. — Ce corps est nommé quelquefois [*trichloropropane* 1-2-3]. M. Berthelot, qui l'a découvert, l'a préparé en distillant la dichlorhydrine α avec le perchlorure de phosphore :

$$CH^2(Cl){-}CH(OH){-}CH^2(Cl) + PCl^5 = CH^2(Cl){-}CH(Cl){-}CH^2(Cl) + PCl^3O + HCl.$$

On lave le produit distillé avec de l'eau pure, puis avec de l'eau alcaline; on le dessèche, et on le redistille vers 158°.

La trichlorhydrine se forme par l'action du chlore sur l'*éther allyliodhydrique* (Oppenheim) :

(Éther allyliodhydrique) $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}I + 3\,Cl = CH^2(Cl){-}CH(Cl){-}CH^2(Cl) + I$,

ainsi que dans celle du chlorure d'iode à 160° sur le *chlorure de propylène* (MM. Friedel et Silva) (voy. p. 352).

2. Propriétés. — C'est un liquide neutre, très stable, à odeur de chloroforme ; sa densité est 1,417 à 15° ; il bout à 158°.

3. Chauffée avec l'eau vers 160° ou 170°, pendant trente à quarante heures, la trichlorhydrine reproduit la glycérine et l'acide chlorhydrique.

Distillée sur la potasse, elle se transforme en *épidichlorhydrine :*

$$\underset{\text{Trichlorhydrine}}{CH^2(Cl){-}CH(Cl){-}CH^2(Cl)} + KOH = \underset{\text{Epidichlorhydrine}}{CH^2(Cl){-}C(Cl){=}CH^2} + KCl + H^2O.$$

Traitée par l'acide iodhydrique à 280°, la trichlorhydrine échange tout son chlore contre de l'hydrogène, avec formation de *propane*, C^3H^8 (M. Berthelot).

On peut en éliminer le chlore sans substitution, au moyen du sodium, ce qui fournit le *diallyle*, $C^3H^5{-}C^3H^5$ (MM. Berthelot et de Luca) :

$$CH^2(Cl){-}CH(Cl){-}CH^2(Cl) + 3\,Na = CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2 + 3\,NaCl.$$

4. Isomères. — Elle est isomérique avec d'autres propanes trichlorés.

§ 8. — Éthers bromhydriques de la glycérine.

1. Les bromhydrines correspondent terme pour terme aux chlorhydrines et se produisent par des procédés analogues. Elles ont été obtenues par MM. Berthelot et de Luca.

2. La *monobromhydrine* α, $CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(Br)$, est un liquide neutre, distillant dans le vide vers 180°.

3. La *dibromhydrine* α, $CH^2(Br){-}CH(OH){-}CH^2(Br)$, est liquide et bout à 219°. Sa densité est 2,11 à 18°.

4. La *tribromhydrine*, $CH^2(Br){-}CH(Br){-}CH^2(Br)$, s'obtient par l'action du bromure de phosphore sur le précédent éther, ou bien encore en attaquant l'éther allyliodhydrique par le brome (Wurtz). La tribromhydrine bout à 220°, cristallise par le froid et fond ensuite à + 17°; sa densité est 2,407 à 10°.

§ 9. — Éther trinitrique de la glycérine.

$C^3H^5{\equiv}(AzO^3)^3$. $CH^2(AzO^3){-}CH(AzO^3){-}CH^2(AzO^3)$.

1. Parmi les éthers nitriques, signalons seulement la *trinitrine* ou *nitroglycérine*, très connue par son emploi comme explosif. La nitroglycérine a été

découverte par M. Sobrero; elle a été étudiée par M. Williamson, par Nobel et par M. Berthelot, puis, dans ces derniers temps, par MM. Sarrau, Roux et Vieille.

2. Préparation. — A l'origine, on la préparait par l'action directe, sur la glycérine, de l'acide nitrique mélangé d'acide sulfurique. Ce procédé exposait à des inflammations et à des explosions. Actuellement, on fait agir l'acide azotique, non plus sur la glycérine libre, mais sur sa combinaison sulfurique : on mélange, d'une part, la glycérine avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré, et, d'autre part, l'acide nitrique fumant avec son poids d'acide sulfurique concentré ; on mêle lentement les deux liquides froids et on abandonne la masse à elle-même. La nitroglycérine se sépare peu à peu au fond du vase ; on la décante et on la lave à l'eau (Boutmy et Faucher).

La formation par l'acide nitrique monohydraté et la glycérine dégage + 14,1 Calories (M. Berthelot).

3. Propriétés. — C'est un corps huileux, doué d'une odeur faible ; il est toxique et ses vapeurs occasionnent des maux de tête. Peu soluble dans l'eau, la nitroglycérine est miscible avec l'alcool absolu et l'éther ; sa densité est 1,60. Elle cristallise lentement au voisinage de 0°, et demeure solide jusquà + 8°.

4. A froid, l'eau ne saponifie pas directement la nitroglycérine. A froid aussi, la potasse aqueuse l'attaque lentement ; à chaud, elle donne de la glycérine et du nitrate de potasse.

5. La trinitrine se comporte comme une substance assez stable, quand on ne la soumet pas à l'action de la chaleur ou des actions mécaniques. Sous l'influence d'un choc ou d'une brusque élévation de température, elle détone avec une extrême violence. La chute à terre d'un vase renfermant la nitroglycérine suffit parfois pour en déterminer l'explosion.

De tous les explosifs usités, c'est celui qui fournit le plus grand volume gazeux lors de son explosion. En effet, la trinitrine renferme une quantité d'oxygène supérieure à celle qui est nécessaire pour la changer en eau, gaz carbonique et azote :

$$2\,C^3H^5(AzO^3)^3 = 6\,CO^2 + 5\,H^2O + 6\,Az + O,$$

relation qui n'existe pour presque aucun autre corps ; 1 gramme de nitroglycérine produit ainsi 710 centimètres cubes de gaz (volume réduit à 0° et à $0^m,760$), en développant 1.600 petites calories (MM. Sarrau et Vieille).

6. L'industrie a utilisé les propriétés explosives de la trinitrine, mais l'usage et le transport de ce liquide explosif ont donné lieu à d'effroyables accidents, à cause de sa grande sensibilité aux chocs. On atténue cette sensibilité en mélangeant la nitroglycérine avec des poudres inertes, et spécialement avec certaines variétés de silice, qui en absorbent de très grandes quantités sans que la masse cesse d'être pulvérulente (Nobel). Ce mélange constitue la *dynamite*, laquelle renferme, en général, les deux tiers de son poids de nitroglycérine ; il peut être choqué modérément sans danger, mais il détone par l'explosion d'une amorce ou par un choc énergique.

Dans les *dynamites à base active*, on tire parti de l'excès d'oxygène de la nitroglycérine pour brûler diverses variétés de *cellulose nitrée*, que l'on mélange avec elle. Des mélanges analogues constituent les *poudres sans fumée* en usage dans divers pays.

§ 10. — Éthers sulfuriques et phosphoriques de la glycérine.

1. Parmi les éthers des acides minéraux polybasiques, nous citerons les deux suivants.

2. Acide glycérisulfurique, $(OH)^2=C^3H^5-SO^4-H$. — Cet éther-acide, découvert par Pelouze, est appelé aussi *acide sulfoglycérique*. Pour le préparer, on laisse réagir 1 partie de glycérine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré ; on étend d'eau le mélange refroidi, et on sature par le carbonate de chaux. On sépare par filtration le sulfate de chaux et on concentre la liqueur : le *glycérisulfate de chaux* cristallise, $[(OH)^2=C^3H^5-SO^4]^2=Ca$.

Précipité exactement par l'acide oxalique, le sel de chaux fournit l'acide glycérisulfurique libre. Les glycérisulfates d'argent et de plomb sont solubles dans l'eau. L'acide et les sels sont aisément décomposés par l'eau.

3. Acide glycériphosphorique, $(OH)^2=C^3H^5-PO^4-H^2$. — Cet éther-acide bibasique, appelé aussi *acide phosphoglycérique*, a été découvert par Pelouze.

Pour l'obtenir, on mélange la glycérine avec l'acide phosphorique solide (anhydre ou vitreux). Après refroidissement, on neutralise par la baryte, et on précipite par l'alcool la solution limpide du glycériphosphate de baryte. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, produit l'acide glycériphosphorique. Celui-ci est sirupeux, très soluble dans l'eau qui le décompose rapidement.

Les phosphoglycérates neutres, alcalino-terreux, sont solubles. Le sel de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid.

L'acide phosphoglycérique prend naissance dans le dédoublement, par hydratation, des *lécithines*, principes importants de l'organisme animal et végétal. Ces principes sont les éthers d'un alcool-alcali, la *choline*, $OH-Az(CH^3)^3-CH^2-CH^2-OH$, et de l'acide glycériphosphorique, éthers dans lesquels les fonctions alcooliques de ce dernier sont elles-mêmes éthérifiées par divers acides des graisses naturelles : stéarique, palmitique, oléique, etc. (voy. *Lécithines*) ; soit, par exemple, la *lécithine stéarique et palmitique*, $\begin{matrix} C^{18}H^{35}O^2 \\ C^{16}H^{31}O^2 \end{matrix}\!\!\rangle C^3H^5-PO^4H-CH^2-CH^2-Az(CH^3)^3-OH$.

B. — Éthers des acides organiques.

§ 11. — Éthers acétiques de la glycérine.

1. Monacétine, $(OH)^2=C^3H^5-C^2H^3O^2$. — La monacétine (M. Berthelot) s'obtient en chauffant longtemps un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. On sature le mélange par le carbonate de potasse dissous, puis on l'agite avec de l'éther. Celui-ci, décanté, traité au noir animal et distillé, laisse la monacétine.

La monacétine est liquide, neutre, très soluble dans l'eau, miscible à l'éther. Sa densité est 1,20.

2. Diacétine, $OH-C^3H^5=(C^2H^3O^2)^2$. — La diacétine (M. Berthelot) se produit en chauffant, entre 200° et 275°, l'acide acétique cristallisable en excès avec la glycérine pendant quelques heures. On l'isole comme la monacétine, puis on la distille.

Liquide, neutre, incolore, odorante, douée d'une saveur piquante, elle est mis-

cible avec l'éther, soluble dans la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone. Sa densité est 1,184 à 16°. Elle bout à 280°, sans s'altérer. Elle devient légèrement acide au contact de l'air humide.

3. Triacétine, $C^3H^5\equiv(C^2H^3O^2)^3$. — La triacétine (M. Berthelot) s'obtient en chauffant la diacétine à 250°, pendant quatre heures, avec 15 ou 20 fois son poids d'acide acétique cristallisable. On la purifie comme la monacétine.

C'est un liquide neutre, odorant, bouillant à 268°, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool dilué. Sa densité à 8° est 1,174.

L'huile de fusain (*Evonymus europæus*) renferme une quantité notable de triacétine.

4. Acétodichlorhydrine, $Cl^2\equiv C^3H^5\text{-}C^2H^3O^2$. — Cet éther est un exemple de combinaisons formées par la glycérine avec des acides différents, combinaisons qui ont été étudiées par MM. Berthelot et de Luca. Il est le produit principal de la réaction du chlorure acétique sur la glycérine (voy. p. 359). La réaction est violente, alors même que l'on opère à froid. On distille le produit et l'on isole ce qui passe depuis 180° jusqu'à 260° environ. On lave à l'eau alcaline, on met en contact prolongé avec la potasse caustique solide, et on soumet à la distillation fractionnée en recueillant ce qui passe vers 205°.

L'acétodichlorhydrine est une huile limpide, douée d'une odeur qui rappelle celle de l'éther acétique ; elle est peu soluble dans l'eau. Elle bout à 205°.

A 100°, une solution de baryte la saponifie.

5. Acétochlorhydrine, $Cl\text{-}C^3H^5(OH)\text{-}C^2H^3O^2$. — Ce corps accompagne le précédent dans les produits de l'action du chlorure acétique sur la glycérine (MM. Berthelot et de Luca). C'est un liquide incolore, distillant vers 250°.

6. Diacétochlorhydrine, $(C^2H^3O^2)^2\equiv C^3H^5\text{-}Cl$. — Cet éther résulte de l'action du chlorure acétique sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. C'est un composé neutre, liquide, peu odorant. Il bout vers 245°.

7. Acétochlorhydrobromhydrine, $C^2H^3O^2\text{-}C^3H^5(Cl)\text{-}Br$. — Ce corps s'obtient en traitant la glycérine par un mélange à molécules égales de chlorure acétique et de bromure acétique (MM. Berthelot et de Luca). Il bout vers 228°, sans décomposition sensible.

§ 12. — Éthers butyriques de la glycérine.

1. Par l'application des procédés adoptés pour la préparation des acétines, l'acide butyrique ordinaire donne avec la glycérine trois combinaisons neutres qui ont été isolées par M. Berthelot.

2. Monobutyrine, $(OH)^2\equiv C^3H^5\text{-}C^4H^7O^2$.— C'est un liquide huileux, qui ne tarde pas à acquérir, à l'air humide, une faible réaction acide. Sa densité est 1,088 à 17°.

3. Dibutyrine, $OH\text{-}C^3H^5\equiv(C^4H^7O^2)^2$. — Cet éther est huileux et odorant. Sa densité est 1,081 à 17°. Il distille vers 320° en s'altérant. Exposé à l'air, il prend très vite une réaction acide.

4. Tributyrine, $C^3H^5\equiv(C^4H^7O^2)^3$. — La tributyrine s'obtient en chauffant à 220°, pendant quatre heures, la dibutyrine avec dix ou quinze fois son poids d'acide butyrique. On la purifie comme la monacétine.

C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur peu marquée, de densité 1,056 à 8°. Il est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais insoluble dans l'eau.

La tributyrine s'acidifie promptement à l'air humide. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle fournit de l'éther butyrique et de la glycérine. Elle est identique avec la butyrine naturelle, un des principes immédiats retirés du beurre par Chevreul. Quand le beurre devient rance, sa tributyrine se détruit, et l'odeur désagréable de l'acide butyrique se manifeste.

§ 13. — Éthers valérianiques, lauriques et myristiques de la glycérine.

1. L'acide valérianique ordinaire donne de même trois valérines (M. Berthelot):

1° La *monovalérine*, $(OH)^2{=}C^3H^5{-}C^5H^9O^2$, liquide, de densité 1,100 à 16°;

2° La *divalérine*, $OH{-}C^3H^5{=}(C^5H^9O^2)^2$, liquide, de densité 1,059, solidifiable à — 40°;

3° La *trivalérine*, $C^3H^5{=}(C^5H^9O^2)^3$, huileuse et identique avec la *phocénine* ou valérine naturelle, contenue dans les huiles de dauphin.

2. La *trilaurine*, $C^3H^5{=}(C^{12}H^{23}O^2)^3$, est solide et fusible à 23°. Elle se retire de l'huile des baies de laurier et des fèves pichurim.

3. La *trimyristine*, $C^3H^5{=}(C^{14}H^{27}O^2)^3$, est solide et fusible à 31°. Elle s'extrait du beurre de muscade par le procédé indiqué ci-dessus pour retirer la tripalmitine de l'huile de palme (M. Playfair).

§ 14. — Éthers palmitiques de la glycérine.

1. L'acide palmitique, $C^{16}H^{31}O^2{-}H$, autrement dit acide margarique (voy. *Acide palmitique*), forme avec la glycérine trois composés neutres appelés *palmitines* ou *margarines*. Leurs préparations et leurs propriétés générales sont exactement les mêmes que celles des stéarines (voy. ci-dessous).

2. La *monopalmitine*, $(OH)^2{=}C^3H^5{-}C^{16}H^{31}O^2$, est solide, fond à 58° et se solidifie à 45°.

3. La *dipalmitine*, $OH{-}C^3H^5{=}(C^{16}H^{31}O^2)^2$, est solide, fond à 59° et se solidifie à 46°.

4. La *tripalmitine*, $C^3H^5{=}(C^{16}H^{31}O^2)^3$, a été appelée d'abord *trimargarine* par Chevreul, qui l'a découverte et a reconnu sa présence dans la plupart des graisses ou des huiles.

On l'extrait de l'huile de palme, en exprimant cette huile concrète, en épuisant le tourteau solide par l'alcool bouillant, puis en faisant cristalliser plusieurs fois dans l'éther la partie insoluble dans l'alcool (Pelouze et Boudet).

Ce corps fond à 62° et se solidifie à 46°; il est un peu plus soluble dans les dissolvants que la tristéarine; toutefois il est médiocrement soluble dans l'éther, même bouillant.

La cire du Japon, fournie par le *Stillingia sebifera*, est presque exclusivement formée de tripalmitine (M. Sthamer). Celle-ci se rencontre dans un très grand nombre de corps gras naturels.

5. La *tridaturine*, $C^3H^5{=}(C^{17}H^{33}O^2)^3$, existe dans différentes huiles grasses et notamment dans celles des semences de *Datura stramonium* (M. Gérard).

§ 15. — Éthers stéariques de la glycérine.

L'acide stéarique, $C^{18}H^{35}O^2$-H, forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monostéarine, la distéarine et la tristéarine (M. Berthelot). Cette dernière est identique avec la stéarine naturelle, trouvée par Chevreul dans beaucoup de graisses animales ou végétales.

I. — *Monostéarine.*

$(OH)^2{=}C^3H^5{-}C^{18}H^{35}O^2$. $CH^2(OH){-}CH(OH){-}CH^2(C^{18}H^{35}O^2)$.

1. Préparation. — La monostéarine s'obtient en chauffant à 200° pendant trente-six heures, dans un tube fermé à la lampe, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Après refroidissement, on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine, on la dissout dans l'éther chaud et on agite la liqueur avec de la chaux éteinte qui fixe l'acide stéarique resté libre. La solution éthérée laisse la monostéarine après évaporation.

2. Propriétés. — La monostéarine est neutre, incolore, très peu soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'éther bouillant ; elle cristallise en très petites aiguilles biréfringentes, groupées d'ordinaire en grains arrondis. Elle fond à 61° et se solidifie à 60°, en une masse semblable à la cire.

3. L'oxyde de plomb et les alcalis la saponifient à 100°. Traitée, à 100° et en vase clos, par l'acide chlorhydrique concentré, elle se dédouble en glycérine et acide stéarique. L'acide acétique mêlé d'alcool ne décompose pas la monostéarine à 100°, même après vingt-six heures de réaction ; tandis qu'il dédouble en partie les palmitines.

II. — *Distéarine.*

$OH{-}C^3H^5{=}(C^{18}H^{35}O^2)^2$. $CH^2(C^{18}H^{35}O^2){-}CH(OH){-}CH^2(C^{18}H^{35}O^2)$.

La distéarine s'obtient en chauffant l'acide stéarique avec la monostéarine, ou la tristéarine avec la glycérine. Dans le premier cas, on élimine l'acide libre par la chaux et on purifie la distéarine par des cristallisations dans l'éther. C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles microscopiques. Elle fond à 58° et se solidifie à 55°.

III. — *Tristéarine.*

$C^3H^5{=}(C^{18}H^{35}O^2)^3$. $CH^2(C^{18}H^{35}O^2){-}CH\,(C^{18}H^{35}O^2){-}CH^2(C^{18}H^{35}O^2)$.

1. Préparation. — La tristéarine s'obtient synthétiquement en chauffant la monostéarine à 270° pendant trois heures, dans un tube scellé, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide stéarique. La combinaison ne se produit pas par simple fusion. Ce corps, purifié par la chaux et l'éther, comme il a été dit pour les autres stéarines, est neutre et identique à la stéarine naturelle.

Le suif et la graisse de mouton renferment des quantités importantes de tristéarine. Pour l'extraire du suif, on dissout à chaud celui-ci dans son volume d'éther ; par refroidissement, la liqueur se prend en masse. On exprime le produit doucement d'abord, puis à la presse. On répète le traitement à l'éther et l'expression jusqu'à ce que le point de fusion du produit ne varie plus (Le Canu). Toutefois, même après trente-deux cristallisations, on n'obtient pas ainsi la stéarine naturelle dans un état de pureté absolue.

2. Propriétés. — La tristéarine fond à 71° et se solidifie à 55°. Elle est peu soluble dans l'éther, même bouillant, et moins encore dans l'alcool.

3. La *triarachine*, $C^3H^5\equiv(C^{20}H^{39}O^2)^3$, est fusible à 75°, c'est-à-dire moins fusible que la stéarine ; elle existe dans l'huile d'arachide et aussi dans le beurre.

4. La *tribénine*, $C^3H^5\equiv(C^{22}H^{43}O^2)^3$, existe dans l'huile de ben (*Moringa aptera*) et dans l'huile de navette (*Brassica asperifolia oleifera*).

§ 16. — Éthers oléiques de la glycérine.

Les trois combinaisons neutres de la glycérine avec l'acide oléique ont été préparées synthétiquement par M. Berthelot. Chevreul avait reconnu antérieurement la présence de la trioléine dans un grand nombre de corps gras, notamment dans la partie liquide des huiles.

I. — *Monoléine.*

$(OH)^2\equiv C^3H^5-(C^{18}H^{33}O^2)$. $CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2(C^{18}H^{33}O^2)$.

1. Préparation. — La monoléine s'obtient comme la monostéarine, en chauffant à 200° un mélange d'acide oléique pur et de glycérine en excès. On doit opérer dans le gaz carbonique, l'air oxydant l'acide oléique et l'oléine.

2. Propriétés. — La monoléine est un liquide neutre, huileux, jaunâtre, inodore, de densité 0,947 à 21°. Elle se fige lentement entre 15° et 20°, en produisant une masse molle, cristalline. Elle peut être distillée dans le vide.

II. — *Dioléine.*

$(OH)-C^3H^5\equiv(C^{18}H^{33}O^2)^2$. $CH^2(C^{18}H^{33}O^2)-CH(OH)-CH^2(C^{18}H^{33}O^2)$.

La dioléine s'obtient en chauffant la monoléine pendant quelques heures à 250°, avec cinq à six fois son poids d'acide oléique. C'est un liquide neutre, de densité 0,921 à 21°, cristallisant entre 10° et 15°.

III. — *Trioléine.*

$C^3H^5\equiv(C^{18}H^{33}O^2)^3$. $CH^2(C^{18}H^{33}O^2)-CH(C^{18}H^{33}O^2)-CH^2(C^{18}H^{33}O^2)$.

1. Préparation. — Ce corps se prépare et se purifie comme la tristéarine, mais en évitant l'oxydation du produit par l'air.

Ce principe constitue la plus grande partie des huiles grasses, non siccatives, qui se concrètent le moins facilement par le froid, les huiles d'olive et d'amande par exemple ; il est beaucoup moins abondant dans les graisses solides.

2. Propriétés. — La trioléine demeure liquide à 10° et même au-dessous. Sa densité est 0,92 à 0°. Elle est inodore, insipide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, miscible avec l'éther et le sulfure de carbone. Elle distille dans le vide.

Chauffée fortement, elle se détruit avec production d'acroléine, d'acides gras volatils, d'acide sébacique et de carbures gazeux. En brûlant, 1 gramme de trioléine dégage + 9 Calories, soit, pour 1 molécule, 8,718 Calories.

A froid, les solutions alcalines caustiques la saponifient moins rapidement que la palmitine ou la stéarine.

3. L'oléine, exposée à l'air, s'oxyde peu à peu, devient acide et prend une

odeur rance. Elle ne se solidifie par oxydation à l'air qu'avec lenteur ; autrement dit, elle est faiblement *siccative*. Les huiles qui renferment surtout de l'oléine sont elles-mêmes peu siccatives à l'air.

4. Élaïdine. — L'oléine, mise en contact avec la vapeur nitreuse, ou avec le nitrate acide de mercure, se change en un composé isomérique, l'*élaïdine*, substance cristalline, fusible à 38°, moins soluble dans les dissolvants que l'oléine (Poutet). L'élaïdine est un éther glycérique de l'*acide élaïdique*, acide cristallisé, isomère de l'acide oléique (Boudet).

§ 17. — Éthers composés divers de la glycérine.

1. Les corps gras naturels renferment encore, à côté des précédents, lesquels sont les plus importants, d'autres éthers de la glycérine formés par des acides qui, comme l'acide oléique, n'appartiennent pas à la série des acides $C^nH^{2n}O^2$.

Nous ajouterons encore quelques renseignements sur ces composés.

2. Trilinoline, $C^3H^5\equiv(C^{18}H^{31}O^2)^3$. — L'*acide linolique*, $C^{18}H^{32}O^2$, qui contient 2 H de moins que l'acide oléique, forme cet éther que l'on rencontre, avec la trilinolénine et l'isotrilinolénine, dans beaucoup d'huiles siccatives, et, en abondance, dans l'huile des semences du grand soleil. Ses propriétés sont analogues à celles des deux éthers suivants.

3. Trilinolénine et **tri-isolinolénine,** $C^3H^5\equiv(C^{18}H^{29}O^2)^3$. — Les éthers glycériques de deux acides isomères, l'*acide linolénique* et l'*acide isolinolénique*, $C^{18}H^{30}O^2$, qui sont moins riches encore en hydrogène que l'acide linolique et, par conséquent, que l'acide oléique, forment, pour la plus grande partie, les huiles siccatives. Ces acides sont eux-mêmes très oxydables à l'air ; ils communiquent leur propriété aux linoléines qu'ils constituent. Les propriétés siccatives des éthers, comme celles des acides générateurs, sont corrélatives d'une fixation de l'oxygène de l'air et d'un dégagement de gaz carbonique ; elles sont singulièrement développées par la présence de traces d'oxyde de plomb, de bioxyde de manganèse et aussi de borate de manganèse. On les utilise constamment dans la peinture à l'huile ; la plupart des *siccatifs* usités aujourd'hui contiennent des composés du manganèse.

4. Tri-érucine, $C^3H^5\equiv(C^{22}H^{41}O^2)^3$. — Cet éther se rencontre dans les huiles de moutarde, de navette (*Brassica asperifolia oleifera*) et de grains de raisin. La tri-érucine est solide, fusible à 31°.

La *tribrassidine* est un isomère de l'éther précédent, l'acide brassidique étant lui-même isomère avec l'acide érucique. Elle accompagne la triérucine dans l'huile de navette. Elle se forme aux dépens de la triérucine mise en contact avec la vapeur nitreuse, et présente avec elle des relations semblables à celles de l'élaïdine avec l'oléine (voy. plus haut). Elle fond à 47°.

5. Triricinoline, $C^3H^5\equiv(C^{18}H^{33}O^3)^3$. — L'*acide ricinolique*, $C^{18}H^{34}O^3$, est un acide oxyoléique ; il diffère de l'acide oléique par 1 atome d'oxygène en plus ; il forme avec la glycérine la triricinoline. Celle-ci est une huile épaisse, qui existe dans l'huile de ricin et lui communique ses propriétés spéciales, par exemple sa solubilité dans l'alcool. Sous l'influence des hydrates alcalins, à chaud, elle donne, comme l'acide ricinolique, de l'*alcool caprylique* (voy. p. 301), de la *méthylhexylcétone*, $CH^3\text{-}CO\text{-}C^6H^{13}$, et de l'*acide sébacique*, $C^{10}H^{18}O^4$.

§ 18. — Corps gras naturels.

1. Les corps gras naturels se séparent facilement des autres principes qu'ils accompagnent dans l'organisme animal ou végétal, à cause de leur insolubilité dans l'eau et de leur facile fusibilité ; ils sont d'ailleurs contenus dans des cellules particulières. Les substances ainsi isolées ne sont pas des espèces uniques, mais des mélanges, en proportions variées, de divers principes immédiats, tels que la stéarine, la palmitine, l'oléine, la butyrine, etc. Ce fait si important a été établi, dès 1815, par Chevreul. Le même savant a également fait connaître la composition et le dédoublement par les alcalis de chacun de ces composés. Ses travaux ont été l'origine de l'industrie qui fournit à la fois la glycérine et les acides employés à la fabrication des bougies. En 1854, M. Berthelot, comme conséquence de sa découverte du rôle d'alcool triatomique joué par la glycérine dans les réactions, a fait connaître la nature exacte de ces principes neutres, dont le mélange constitue les corps gras naturels. En outre, il a réalisé leur synthèse.

2. Les corps gras naturels, désignés suivant leur consistance et leur origine sous les noms d'*huiles*, de *beurres*, de *graisses*, sont, en général, formés par le mélange des corps gras neutres que nous venons d'énumérer, associés avec quelques autres analogues. Ainsi s'explique la variété indéfinie des corps gras naturels, un nombre limité d'espèces chimiques définies, douées de propriétés fixes, donnant les mélanges les plus divers. Les éthers de la glycérine les plus importants ayant été décrits plus haut, on croit utile de résumer brièvement ici les propriétés des plus utilisés ou des plus remarquables parmi les corps gras végétaux ou animaux.

3. Extraction. — Les huiles végétales sont obtenues par expression des graines ou des fruits qui les renferment. On opère d'abord à froid sur la matière broyée, placée dans des sacs superposés et séparés par des plaques métalliques, ce qui fournit l'huile la plus pure ; on exprime ensuite entre des plaques chaudes. Enfin on fait bouillir quelquefois les tourteaux avec de l'eau.

Les graisses animales sont séparées par voie de fusion et d'expression du tissu cellulaire qui les contient ; parfois on facilite cette séparation en les chauffant avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, lequel désagrège les membranes.

Dans les laboratoires, on extrait les corps gras au moyen de l'éther ou du sulfure de carbone, que l'on chasse ensuite par distillation. L'extraction au sulfure de carbone se pratique d'ailleurs aussi dans l'industrie.

Les huiles destinées à l'éclairage doivent être *épurées* en les battant avec 2 ou 5 centièmes d'acide sulfurique concentré. L'acide se combine aux matières mucilagineuses demeurées en suspension. Après vingt-quatre heures de contact, on ajoute au mélange 2/3 de son volume d'eau à 75°, et l'on agite. Par le repos, les composés sulfuriques se séparent avec l'acide et l'eau.

4. Réactions. — L'action de la chaleur sur les corps gras, celle des alcalis, celle des acides ont été signalées précédemment (p. 359 et 360). On parlera des savons à l'occasion des acides gras. Mais il est nécessaire de dire ici quelques mots de l'action de l'air sur les huiles.

Les huiles grasses, exposées à l'air, s'altèrent peu à peu en absorbant l'oxygène : les caractères de cette réaction sont bien différents suivant la nature des

huiles. Tantôt les huiles s'épaississent et se changent en une masse transparente, jaune, un peu élastique, ayant l'apparence d'un vernis : ce sont les *huiles siccatives*. Leur altération est accélérée par la présence de certaines substances (voy. p. 370). Leur oxydabilité est due surtout, comme il a été dit plus haut, à la trilinoline, à la trilinolénine et à la tri-isolinolénine qu'elles contiennent. Ces deux derniers corps abondent dans les huiles très siccatives de lin, de noix, de chènevis, etc.

Au contraire, les *huiles grasses* ou *non siccatives* demeurent à peu près liquides en s'oxydant : elles rancissent alors et dégagent du gaz carbonique et divers acides gras odorants, mais ne donnent pas de vernis : de ce genre sont les huiles riches surtout en oléine, telles que celles d'olive, d'amandes douces, de faîne, de noisette, etc.

5. Principaux corps gras d'origine végétale. — Quelques mots maintenant sur les huiles végétales les plus répandues.

Huile d'amandes douces. — Extraite des semences de l'*Amygdalus vulgaris;* très fluide, inodore, insipide, de densité 0,918 à 15°; elle se fige à — 25°. Elle contient presque uniquement de la trioléine.

Huile d'arachide. — Extraite des semences de l'*Arachis hypogæa;* contient la triarachine ; se solidifie à — 3°.

Huile de colza. — Extraite des semences du *Brassica campestris oleifera;* densité 0,913 à 15° ; sert à l'éclairage, après épuration à l'acide sulfurique (voy. p. 371).

Huile de croton. — Extraite des semences de *Croton tiglium;* contient un éther de l'acide crotonique et de la glycérine; vésicante et très toxique.

Huile de lin. — Extraite des semences du lin (*Linum usitatissimum*) ; densité 0,939 à 12° ; se concrète à — 16° ; est formée presque exclusivement de trilinoléine et de tri-isolinolénine, avec un peu de trilinoline ; elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid et dans 5 parties d'alcool bouillant. C'est le type des huiles siccatives.

Huile de navette. — Extraite des semences du *Brassica asperifolia oleifera;* densité 0,914 à 15° ; se solidifie à — 6°. La triérucine la constitue pour la plus grande partie.

Huile d'œillette. — Extraite des semences de divers pavots (*Papaver somniferum nigrum*, *P. setigerum*) ; densité 0,925 à 15° ; se solidifie à — 18° ; se dissout dans 25 parties d'alcool froid et 6 parties d'alcool bouillant.

Huile d'olive. — Extraite des fruits de l'*Olea europæa;* densité 0,919 à 12° ; se fige un peu au-dessous de 0° ; contient environ les 3/4 de son poids d'oléine.

Huile de palme. — Extraite des fruits de l'*Elœis guineensis;* solide, colorée en jaune orangé ; fond entre 27° et 35°. Elle contient de la trilaurine, de la trimyristine et surtout de la tripalmitine.

Huile de ricin. — Extraite des semences du *Ricinus communis;* incolore et visqueuse ; densité 0,926 à 12°. Elle se dissout aisément dans son volume d'alcool absolu. Elle renferme 1/3 de son poids environ de triricinoline qui lui communique des réactions spéciales.

Beurre de muscade. — Extrait des noix muscades; fusible entre 41° et 51° ; soluble dans l'alcool chaud; incomplètement saponifiable par la potasse ; renferme de la trimyristine.

Beurre de cacao. — Extrait des semences de cacao ; fusible vers 30° ; soluble à chaud dans l'alcool.

6. Principaux corps gras d'origine animale. — La composition des graisses animales est, en général, peu différente de celles des huiles végétales. Quelques-unes se distinguent cependant par la présence des éthers de certains acides gras à poids moléculaires peu élevés. Les graisses fournies par un même animal ont une composition et des propriétés différentes suivant l'organe qui les a fournies. Les graisses de ruminants sont relativement peu fusibles.

Graisse humaine. — La graisse de l'homme est surtout riche en palmitine. Cependant elle contient assez d'oléine pour rester encore fluide vers 15°. Elle est colorée en jaune.

Graisse de bœuf. — Le *suif* de bœuf fond entre 41° et 50° ; il contient de la stéarine et de la palmitine avec 1/4 environ d'oléine. Les parties les plus fusibles constituent les mélanges vendus sous le nom de *margarine* comme graisses alimentaires.

Suif de mouton. — Fusible entre 41° et 52°,5, il doit son odeur à un éther formé par l'*acide hircique* et la glycérine.

Graisse de porc. — Cette graisse est fusible entre 42°,5 et 48° ; elle renferme 60 0/0 d'oléine et 40 0/0 de stéarine et de palmitine.

Graisse de cheval. — Liquide à la température ordinaire.

Beurre de vache. — Le beurre contient 30 parties d'oléine, 60 parties de palmitine et 2 parties de butyrine, avec des traces de caproïne, de caprine, d'arachine et de myristine ; se concrète vers 26°,5.

Huile de baleine. — Elle contient l'éther glycérique d'un homologue de l'acide oléique, l'*acide dæglique*, $C^{19}H^{36}O^2$. Elle se concrète à 0°. Sa densité est 0,927 à 20°.

Huile de dauphin. — L'huile de dauphin contient de la trivalérine. Elle est soluble dans l'alcool. Sa densité à 20° est 0,918.

Huile de foie de morue. — On l'extrait du foie de divers poissons du genre *Gadus*. Elle est soluble dans l'alcool. Sa densité à 17° est 0,924. Elle contient des traces d'iode et des bases organiques complexes. Mélangée à l'acide sulfurique concentré, elle donne un liquide rouge carmin, devenant peu à peu cachou.

Graisse d'oie. — Fusible entre 24° et 26°, cette graisse contient des éthers butyriques et caproïques de la glycérine.

C. — Éthers-oxydes de la glycérine.

§ 19. — Combinaisons de la glycérine avec les autres alcools.

1. La glycérine donne, avec les autres alcools, des éthers mixtes, des éthers-oxydes. Nous en citerons quelques exemples.

2. **Monoéthyline**, $(OH)^2{=}C^3H^5{-}O{-}C^2H^5$. — La monoéthyline (M. Reboul) se forme par l'action de la monochlorhydrine sur l'éthylate de soude :

$$(OH)^2{=}C^3H^5{-}Cl + C^2H^5{-}ONa = (OH)^2{=}C^3H^5{-}O{-}C^2H^5 + NaCl.$$

C'est un liquide oléagineux, soluble dans l'eau, dont le carbonate de potasse le sépare. Elle bout entre 225° et 230°.

3. **Diéthyline**, $OH{-}C^3H^5{=}(O{-}C^2H^5)^2$. — La diéthyline se prépare en chauffant la glycérine, avec l'éther bromhydrique et la potasse en excès, dans un tube

scellé, à 100°, pendant quatre-vingts heures. Le produit se sépare en deux couches; la plus légère contient la diéthyline. On la distille en recueillant à part ce qui passe vers 191° (M. Berthelot).

La diéthyline se forme encore dans l'action de l'alcool sodé sur la dichlorhydrine (M. Reboul):

$$OH\text{-}C^3H^5{=}Cl^2 + 2\,C^2H^5\text{-}ONa = OH\text{-}C^3H^5{=}(O\text{-}C^2H^5)^2 + 2\,NaCl.$$

Elle constitue une huile limpide et incolore, assez mobile, de densité 0,92, insoluble dans l'eau. Elle bout à 191°.

4. Triéthyline, $C^3H^5{=}(O\text{-}C^2H^5)^3$. — Cet éther-oxyde résulte de l'action d'une molécule de trichlorhydrine sur 3 molécules d'éthylate de soude (MM. Reboul et Lourenço). C'est un liquide éthéré, bouillant à 185°.

5. Triallyline, $C^3H^5{=}(O\text{-}C^3H^5)^3$. — La triallyline se prépare en chauffant à 100°, en vases clos, un mélange de potasse, de glycérine et d'éther allyliodhydrique (M. Berthelot). C'est un liquide oléagineux, à odeur vireuse et désagréable, soluble dans l'éther, bouillant vers 232°.

§ 20. — Éthers-oxydes dérivés de la glycérine seule.

1. Polyglycérides. — De même que les autres alcools, la glycérine peut s'unir à elle-même, avec élimination d'eau, pour former des éthers-oxydes:

$$\underset{\text{Glycérine}}{2\,C^3H^5{=}(OH)^3} = H^2O + \underset{\text{Diglycérine}}{(OH)^2{=}C^3H^5\text{-}O\text{-}C^3H^5{=}(OH)^2}.$$

Toutefois, en raison des fonctions alcooliques accumulées dans le produit de l'éthérification, celui-ci peut s'unir de même à de nouvelles molécules de glycérine, avec élimination d'autant de molécules d'eau:

$$\underset{\text{Diglycérine}}{(OH)^2{=}C^3H^5\text{-}O\text{-}C^3H^5{=}(OH)^2} + C^3H^5{=}(OH)^3 = H^2O + \underset{\text{Triglycérine}}{(OH)^2{=}C^3H^5\text{-}O\text{-}C^3H^5(OH)\text{-}O\text{-}C^3H^5{=}(OH)^2}.$$

Et cela indéfiniment. De là sont susceptibles de résulter, en nombre illimité, des *polyglycérides*.

Le plus simple de ces composés prend naissance quand on chauffe la glycérine avec la monochlorhydrine:

$$C^3H^5{=}(OH)^3 + (OH)^2{=}C^3H^5\text{-}Cl = (OH)^2{=}C^3H^5\text{-}O\text{-}C^3H^5{=}(OH)^2 + HCl,$$

ainsi que par l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique sec sur la glycérine à 100°. La *diglycérine* ou *pyroglycérine* est un liquide épais, bouillant dans le vide vers 230°, peu soluble dans l'eau froide (Lourenço).

Elle est accompagnée d'un peu de *triglycérine*, laquelle constitue un liquide fort épais, bouillant vers 280° dans le vide (Lourenço).

2. Éther glycérique. — La combinaison entre 2 molécules de glycérine peut encore s'effectuer par deux ou par trois fonctions alcooliques simultanément. C'est ainsi que l'éther glycérique dérive de 2 molécules de glycérine, unies avec élimination de 3 molécules d'eau:

$$\begin{array}{l} 2\,CH^2\text{–}CH\text{–}CH^2 \\ \quad\;\; | \quad\; | \quad\; | \\ \quad\;\; OH \;\; OH \;\; OH \end{array} = 3\,H^2O + \begin{array}{l} CH^2\text{–}CH\text{–}CH^2. \\ \quad\;\; | \quad\; | \quad\; | \\ \quad\;\; O \quad\; O \quad\; O \\ \quad\;\; | \quad\; | \quad\; | \\ CH^2\text{–}CH\text{–}CH^2 \end{array}$$

L'éther glycérique résulte de l'action de la potasse sur la tri-iodhydrine (MM. Berthelot et de Luca); il se forme aussi quand on distille la glycérine avec certains agents déshydratants. C'est un liquide de densité 1,16 à 16°, bouillant

à 172°, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Il se combine à l'eau bouillante en régénérant la glycérine.

3. Glycide, $O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}OH$. — Enfin une même molécule de glycérine peut donner lieu à l'éthérification réciproque de deux de ses fonctions alcooliques, par une réaction interne, semblable à celle qui engendre l'oxyde d'éthylène avec le glycol (voy. p. 341) :

$$\begin{matrix} CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ | \quad | \quad | \\ OH \; OH \; OH \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2. \\ \diagdown O \diagup \quad | \\ \quad\quad OH \end{matrix}$$

Le composé ainsi engendré est le glycide, qui a été découvert par M. von Gegerfeld. Le glycide est donc un alcool en même temps qu'un éther-oxyde. L'*épichlorhydrine glycérique* est son éther chlorhydrique (voy. ci-dessous).

On obtient le glycide en changeant cet éther chlorhydrique, l'épichlorhydrine, en éther acétique, par ébullition avec l'acétate de potasse. On décompose ensuite l'éther acétique, dissous dans l'éther ordinaire, par la soude caustique en poudre.

C'est un liquide mobile, miscible à l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 162°. L'eau s'y combine pour régénérer la glycérine.

4. Épichlorhydrine, C^3H^5OCl ou $O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}Cl$. — Ce produit de déshydratation de la monochlorhydrine est nommé aussi [*oxychloropropane*]. Il a été découvert par M. Berthelot et étudié par M. Reboul. On a dit plus haut que c'est à la fois un éther monochlorhydrique et un éther-oxyde; cette seconde fonction est engendrée par la réaction interne, par l'éthérification réciproque, des deux fonctions alcooliques de la même molécule de monochlorhydrine :

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(Cl) = H^2O + O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2(Cl).$$

L'épichlorhydrine est donc, ainsi qu'il a été dit, l'éther chlorhydrique du *glycide*, $O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}OH$.

On prépare l'épichlorhydrine en chauffant doucement la dichlorhydrine α avec une solution concentrée de potasse (voy. p. 362); on rectifie et l'on isole le produit, en recueillant ce qui distille vers 120°.

L'épichlorhydrine est un liquide mobile, éthéré, de densité 1,194 à 11°; elle bout à 117°. Soluble dans 19 parties d'eau froide, elle est miscible avec l'alcool et l'éther.

La potasse la transforme lentement à 100° en glycérine et chlorure de potassium.

L'épichlorhydrine s'unit à l'eau, pour engendrer la *monochlorhydrine* α. Combinée directement à l'acide chlorhydrique, elle donne la *dichlorhydrine* α :

$$O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2(Cl) + HCl = CH^2(Cl)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(Cl).$$

Réduite par l'amalgame de sodium et l'eau, elle produit l'*alcool isopropylique* :

$$O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2(Cl) + 4\,H = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 + HCl.$$

5. Épibromhydrine, $O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2(Br)$. — L'éther bromhydrique du glycide est analogue à l'épichlorhydrine. Ce composé bout à 138°; sa densité est 1,615 à 14°.

§ 21. — Phloroglucite.

$C^6H^{12}O^3$ ou $C^6H^9{\equiv}(OH)^3$. $CH(OH)\begin{matrix}\nearrow CH^2\text{–}CH(OH)\searrow\\ \searrow CH^2\text{–}CH(OH)\nearrow\end{matrix}CH^2$.

Ce composé, appelé aussi *trioxyhexaméthylène* ou [*cyclohexanetriol*], a été découvert par M. Wislicenus en hydrogénant un phénol triatomique, la *phloroglucine*, par l'amalgame de sodium et l'eau :

(Phloroglucine) $C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{1.3.5} + 6\,H = C^6H^9{\equiv}(OH)^3{}_{1.3.5}$.

Cette génération le fait considérer comme une glycérine hydrocyclique, dérivée de l'*hexahydrobenzène*, C^6H^{12}.

La phloroglucite cristallise, avec 2 molécules d'eau, en rhomboèdres voisins du cube, qui fondent à 115° en perdant de l'eau. Sèche, elle fond à 184° et distille à haute température sans s'altérer. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool. On a préparé ses éthers benzoïques et acétiques.

CHAPITRE X

ALCOOLS POLYATOMIQUES D'ATOMICITÉ ÉLEVÉE

A. — Alcools tétratomiques.

§ 1. — Érythrite.

$C^4H^6{\equiv}(OH)^4$. $CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH)$.

1. Le plus simple des alcools tétratomiques est l'érythrite, appelée aussi *érythromannite*, *phycite*, *érythroglucine*, [*butanetétrol*]. Il a été découvert par Stenhouse; sa fonction a été caractérisée par M. Berthelot. Il est connu surtout par les travaux de M. de Luynes.

2. Formations. — La synthèse de l'érythrite a été réalisée par M. Griner en partant de l'*érythrène* ou *divinyle*, $CH^2{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$ (p. 125). Celui-ci se combine au brome, à très basse température, pour donner un *bibromure d'érythrène*, $C^4H^6{=}Br^2$, solide, très volatil, que l'acétate d'argent change en éther diacétique correspondant, $C^4H^6{=}(C^2H^3O^2)^2$, c'est-à-dire dans l'éther diacétique d'un glycol non saturé d'hydrogène. L'éther diacétique fixe facilement le brome pour former l'*éther diacétodibromhydrique de l'érythrite*, $Br^2{=}C^4H^6{=}(C^2H^3O^2)^2$, lequel donne l'alcool lui-même par saponification :

$$CH^2{=}CH\text{-}CH{=}CH^2 + 2\,Br = CH^2{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br\,;$$

$$CH^2{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br + 2\,C^2H^3O^2Ag = 2\,AgBr + CH^2{=}CH\text{-}CH\,(C^2H^3O^2)\text{-}CH^2\,(C^2H^3O^2)\,;$$

$$CH^2{=}CH\text{-}CH(C^2H^3H^2)\text{-}CH^2\,(C^2H^3O^2) + Br^2 = CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH(C^2H^3O^2)\text{-}CH^2\,(C^2H^3O^2)\,;$$

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH\,(C^2H^3O^2)\text{-}CH^2\,(C^2H^3O^2) + 4\,H^2O = CH^2\,(OH)\text{-}CH\,(OH)\text{-}CH\,(OH)\text{-}CH^2\,(OH) + 2\,HBr + 2\,C^2H^4O^2.$$

L'érythrite résulte de la saponification de l'*érythrite diorsellique*, $(OH)^2{=}C^4H^6{=}(C^8H^7O^4)^2$, éther de l'érythrite contenu dans les lichens tinctoriaux (*Roccella montagnei*, *R. tinctoria*, *R. fuciformis*), ainsi que dans diverses algues et particulièrement dans le *Protococcus vulgaris*.

3. Préparation. — On épuise à froid les lichens à orseille par un lait de chaux, on filtre, on fait passer aussitôt dans la liqueur un courant de gaz carbonique, qui précipite l'érythrite diorsellique. On recueille le précipité et, sans le sécher, on le décompose à 150° par la chaux éteinte, dans une chaudière close et résistante (fig. 57). Il se forme d'abord de l'érythrite et de l'*acide orsellique*:

$$\underset{\text{Érythrite diorsellique}}{(OH)^2{=}C^4H^6{=}(C^8H^7O^4)^2} + 2\,H^2O = \underset{\text{Érythrite}}{C^4H^6{\equiv}(OH)^4} + 2\,\underset{\text{Acide orsellique}}{C^8H^8O^4}.$$

Mais, dans les conditions de l'expérience, l'acide orsellique est lui-même décomposé en *orcine* et gaz carbonique:

$$\underset{\text{(Acide orsellique)}}{C^8H^8O^4} = CO^2 + \underset{\text{(Orcine)}}{C^7H^8O^2}.$$

On filtre la liqueur tiède, on la sature de gaz carbonique qui précipite la chaux, on filtre encore et on laisse refroidir. L'orcine cristallise la première. On évapore les eaux mères, ce qui fournit un mélange d'orcine et d'érythrite. On reprend

celui-ci par l'éther ou la benzine, qui dissout l'orcine et laisse l'érythrite. On purifie l'érythrite par des cristallisations dans l'eau alcoolisée au cinquième.

4. Propriétés. — L'érythrite cristallise en beaux prismes à base carrée ; douée de la saveur sucrée qui caractérise les alcools polyatomiques, elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa densité est 1,59. Elle fond à 126° et bout vers 330°.

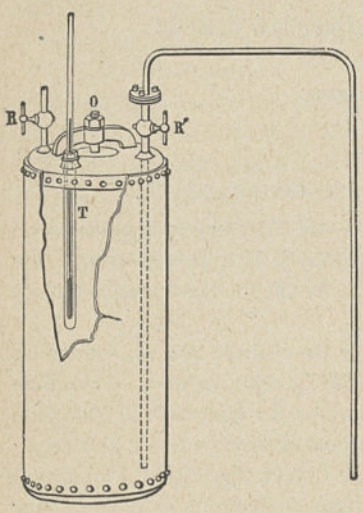


Fig. 57. — Autoclave de M. de Luynes pour la préparation de l'érythrite.

L'érythrite est dépourvue de pouvoir rotatoire. Sa formule contenant 2 atomes de carbone asymétriques, $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH^2(OH)$, on a supposé que cette substance est un inactif par compensation intramoléculaire.

5. Réactions. — A chaud, l'acide iodhydrique la réduit et la change en *éther isobutyliodhydrique*, CH^3-CH^2-CHI-CH^3 (M. de Luynes). Oxydée doucement par l'acide nitrique, elle donne l'*aldéhyde érythrique* ou *érythrose*, $(OH)^3{\equiv}C^3H^4$-COH, substance analogue aux glucoses (MM. Fischer et Tafel).

Une oxydation plus avancée produit l'*acide érythrique*, $(OH)^3{\equiv}C^3H^4$-CO^2H, et des produits de destruction parmi lesquels figure de l'acide tartrique inactif (M. de Luynes).

Sous l'action de l'acide formique, à 230°, l'érythrite se transforme en un glycol non saturé, $C^4H^6{=}(OH)^2$, en érythrène, C^4H^6, et en oxyde d'érythrène, C^4H^6O (Henninger).

Les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable. Elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal. Elles ne réduisent point le tartrate cupropotassique, même après avoir bouilli avec les acides dilués.

6. Éthers. — L'érythrite s'unit aux acides dans les mêmes circonstances que la glycérine, en formant des éthers qui se rattachent aux mêmes types généraux de formules que les éthers de la glycérine, sauf les variantes qui correspondent au caractère tétratomique du nouvel alcool. Les propriétés de ces éthers présentent d'ailleurs quelques analogies avec celles des éthers de la glycérine.

7. L'*érythrite diorsellique*, $(OH)^2{=}C^4H^6{=}(C^8H^7O^4)^2$, est le plus important. Appelé autrefois *érythrine* ou *acide érythrique*, ce principe existe, comme il a été dit, dans la plupart des lichens tinctoriaux ; il joue un rôle essentiel dans la formation de la matière colorante que ces lichens servent à fabriquer. Il a été découvert par Heeren et étudié principalement par M. de Luynes.

On l'extrait en traitant à froid le lichen par un lait de chaux ; on filtre et l'on précipite aussitôt par le gaz carbonique. Le précipité est exprimé, puis repris par l'alcool chaud qui dissout l'érythrine et laisse le carbonate de chaux. On

décolore le liquide par le noir animal, on filtre et l'on ajoute de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il se forme un trouble permanent. L'érythrite diorsellique se dépose pendant le refroidissement.

Elle se présente en masses blanches, mamelonnées, solubles dans 240 parties d'eau bouillante. Elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Elle cristallise avec 1,5 molécule d'eau qu'elle perd à 100°. Elle fond à 127°.

Sous l'influence des bases, ou même de l'eau bouillante, elle se dédouble en *érythrite monorsellique* et *acide orsellique* :

$$(OH)^2{=}C^4H^6{=}(C^8H^7O^4)^2 + H^2O = (OH)^3{=}C^4H^6{-}C^8H^7O^4 + C^8H^7O^4.$$

L'*érythrite monorsellique* ou *picroérythrine* cristallise en aiguilles à 3 molécules d'eau ; elle est fusible à 150°, soluble dans l'eau et l'alcool, douée d'une saveur fort amère. L'eau de baryte la décompose en érythrite et acide orsellique. Ce dernier acide se résout presque en même temps en *orcine* et gaz carbonique.

8. Un lichen voisin de ceux qui fournissent les éthers précédents, le *Roccella fuciformis*, contient un homologue de l'érythrine, la *β-érythrine* : $C^8H^7O^4{-}C^4H^6(OH)^2{-}C^9H^9O^4$. C'est un éther formé par l'érythrite avec 1 molécule d'acide orsellique et 1 molécule de l'homologue supérieur immédiat de ce dernier acide, l'*acide β-orsellique*, $C^9H^{10}O^4$. Pendant la saponification de cet éther, l'acide β-orsellique se dédouble, comme l'acide orsellique, sous l'influence de la chaleur, mais en donnant, avec de l'anhydride carbonique, un homologue supérieur de l'orcine, la *β-orcine*, $C^8H^{10}O^2$ (M. Menschutkin).

§ 2. — Autres alcools tétratomiques.

1. Pentaérythrite, $C^5H^8{\equiv}(OH^4)$ ou $C{\equiv}(CH^2{-}OH)^4$. — Cet alcool (MM. Tollens et Wigand) a été envisagé comme un dérivé tétrahydroxylé du tétraméthylméthane. Il prend naissance au sein de l'eau dans l'action lente, exercée à froid, de la chaux sur un mélange d'aldéhyde formique et d'aldéhyde acétique :

$$3\,H{-}COH + CH^3{-}COH + H^2 = \begin{matrix} OH{-}CH^2 \\ OH{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH^2{-}OH \\ CH^2{-}OH. \end{matrix}$$

L'hydrogène nécessaire à la réaction est fourni par l'action de la chaux sur une partie des aldéhydes, qui se changent en formiate et acétate :

$$2\,CH^2O + Ca{=}(OH)^2 = (CHO^2)^2{=}Ca + 4\,H\,;$$
$$2\,C^2H^4O + Ca{=}(OH)^2 = (C^2H^3O^2)^2{=}Ca + 4\,H.$$

La pentaérythrite cristallise en grands prismes fusibles vers 250°. Elle est soluble dans 18 parties d'eau froide. Les acides l'éthérifient en donnant les éthers multipliés d'un alcool tétratomique.

2. Hexylérythrite, $C^6H^{10}{\equiv}(OH)^4$. — Deux isomères se forment (M. Wagner) quand on traite le *diallyle*, C^6H^{10}, carbure diéthylénique, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$, par le permanganate de potasse (voy. p. 337 et p. 351).

3. Limonétrite, $C^{10}H^{16}{\equiv}(OH)^4$. — Cet alcool tétratomique a été obtenu par la même méthode que le précédent, c'est-à-dire en traitant le terpilène par le permanganate de potasse (M. Wagner). Il cristallise en aiguilles incolores, brillantes ; il fond à 192° ; très soluble dans l'eau, il présente une saveur sucrée.

B. — Alcools pentatomiques.

§ 3. — Arabite, xylite et adonite.

$C^5H^{12}O^5$. $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)$.

1. Pentites. — On désigne souvent aujourd'hui, sous le nom de *pentites*, les alcools pentatomiques formés par les carbures saturés normaux. Les pentites dont il s'agit ici dérivent du pentane normal: elles sont des *pentoxypentanes* ou [*pentanepentols*]. Ces trois alcools ont, en effet, la même composition et les mêmes fonctions; les travaux de M. Fischer ont établi entre eux et les alcools hexatomiques normaux des relations qui permettent de passer des uns aux autres et indiquent qu'il s'agit dans les deux cas de composés de même nature. On a été conduit ainsi à appliquer aux pentites ce qu'a appris l'étude plus développée des alcools hexatomiques et de leurs dérivés.

2. Formules. — L'arabite présentant le pouvoir rotatoire, et la formule commune écrite ci-dessus comportant 2 atomes de carbone asymétriques C, le deuxième et le quatrième, M. Fischer a développé sur la constitution de ces corps, dans l'hypothèse stéréochimique, des considérations qui ont conduit aux formules et à la nomenclature actuellement usitées.

Conformément à une hypothèse émise autrefois par Pasteur sur les structures respectives des corps lévogyres et dextrogyres, les formules par lesquelles on représente deux isomères optiques, le gauche et le droit, c'est-à-dire les formules que l'on admet être une projection sur le plan du papier de l'édifice moléculaire imaginé dans l'espace, doivent être écrites de manière à former chacune l'image renversée de l'autre. Or, dans l'hypothèse de deux carbones asymétriques (voy. p. 38), les arrangements possibles de la formule précédente, commune aux pentites, sont les suivants:

I. $OH-CH^2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2-OH$ Arabite-*l*;

II. $OH-CH^2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH^2-OH$ Arabite-*d*;

III. $OH-CH^2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2-OH$ Xylite;

IV. $OH-CH^2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2-OH$ Adonite.

Les formules I et II, dont les images vues dans un miroir ne sont pas identiques à elles-mêmes, représenteraient des corps actifs. Les figures III et IV, dont les images vues dans un miroir sont identiques à elles-mêmes, représenteraient des corps *inactifs par compensation intramoléculaire*, autrement dit, ce que Pasteur a appelé des corps *inactifs par nature*, non dédoublables. On sait qu'il existe en outre, dans certains cas, des corps *inactifs par compensation*, des *racémiques*, résultant de l'union de 2 molécules d'activités égales et contraires,

dédoublables en corps actifs par séparation des 2 molécules qui les constituent; dans le présent exemple, un composé de ce dernier genre, un racémique, serait formé par la combinaison des 2 molécules représentées dans les formules I et II.

En discutant les formules précédentes, au point de vue des arrangements et permutations destinés à les transformer pour représenter les nombreux dérivés des corps dont il s'agit, en tenant compte aussi des analogies avec les alcools hexatomiques, M. Fischer a attribué la formule I à l'arabite qui est active, la formule III à la xylite, et la formule IV à l'adonite.

3. Dérivés. — Les formules précédentes comportent 2 fonctions alcooliques primaires et 3 fonctions alcooliques secondaires. Si, par oxydation, on change en fonction aldéhydique 1 fonction d'alcool primaire, on obtient un alcool tétratomique mono-aldéhyde, une *aldose* ou plus précisément une *aldopentose*, dans la formule de laquelle un troisième atome de carbone, celui du milieu, est devenu asymétrique, $CH^3(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-COH. On explique ainsi la formation de plusieurs aldopentoses stéréo-isomériques aux dépens d'une même pentite. A la xylite, par exemple (formule III), correspondent deux aldoses ou xyloses :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}COH \quad \text{et} \quad COH\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}CH^2\text{-}OH,$$

Le nombre des aldopentoses est théoriquement double de celui des pentites génératrices. On ne connaît pas dans cette série de dérivés à fonction d'aldéhyde secondaire, résultant de la transformation par oxydation de la fonction alcoolique secondaire.

Les acides monobasiques-alcools tétratomiques, engendrés en transformant par oxydation la fonction aldéhydique des aldopentoses en fonction acide, c'est-à-dire une des fonctions d'alcool primaire des pentites en fonction acide, correspondent à la formule générale $CH^3(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-CO^2H. Celle-ci est susceptible des mêmes arrangements que la formule des aldopentoses ; elle comporte dès lors le même nombre d'isoméries pour ces acides que pour les aldopentoses.

D'autre part, si l'on oxyde davantage les pentanepentols, de manière à changer en fonctions acides leurs deux fonctions d'alcools primaires, on forme des acides bibasiques, les *acides trioxyglutariques*, CO^2H-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-CO^2H, dans la formule commune desquels l'atome de carbone du milieu a cessé d'être asymétrique. Un même acide trioxyglutarique doit correspondre, dans cette théorie, à chaque pentite ainsi qu'aux deux aldoses et aux deux acides monobasiques que celle-ci fournit: le nombre des acides trioxyglutariques est égal à celui des pentites qui les produisent.

On reviendra sur ces interprétations à propos des aldéhydes et aussi des acides.

4. **Arabite.** — Ce composé, appelé plus précisément *arabite gauche* ou *arabite-l*, se forme quand on réduit par l'hydrogène une matière sucrée, qui est son aldose, l'arabinose gauche (voy. ci-dessus). On traite par l'amalgame de sodium une solution aqueuse d'arabinose, qu'on maintient neutre par des additions d'acide sulfurique dilué ; on la précipite ensuite en ajoutant de l'alcool à la liqueur fortement concentrée (M. Kiliani).

L'arabite cristallise de l'alcool chaud en petites aiguilles groupées en sphères. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'eau, et présente une saveur sucrée. Elle fond à 102° et est faiblement lévogyre.

5. Xylite. — Le second isomère a été obtenu par M. Bertrand en hydrogénant une matière sucrée, la *xylose-l*, qui est son aldose. L'hydrogénation se pratique en liqueur alcaline, par l'amalgame de sodium.

La xylite est sirupeuse et a une saveur sucrée. Elle est optiquement inactive, ainsi qu'il a été dit plus haut. L'acide iodhydrique la change en un pentane iodé, CH^3-CH^2-CH^2-CHI-CH^3, qui est l'éther iodhydrique du méthylpropylcarbinol, CH^3-CH^2-CH^2-$CH(OH)$-CH^3 (M. Bertrand).

6. Adonite. — Cette pentite, appelée aussi *ribite* et *adonidodulcite*, est la seule du groupe que l'on ait rencontrée dans la nature. Elle a été extraite de l'*Adonis vernalis*, par M. Merck et étudiée par M. E. Fischer. Celui-ci l'a produite également en réduisant par l'hydrogène des matières sucrées, les *riboses*, qui sont ses aldoses.

Elle ressemble beaucoup à l'arabite et fond comme elle à 102°. Elle constitue de gros prismes limpides, très solubles dans l'eau. Elle distille vers 280° en s'altérant.

7. Lyxite. — Cet isomère a été obtenu par M. Bertrand dans l'hydrogénation de la *lyxose*, pentose produite artificiellement par des transformations de la xylose (voy. *Lyxose*). Elle est sirupeuse.

§ 4. — Rhamnite.

$C^6H^{14}O^5$. CH^3-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH^2(OH)$.

1. La rhamnite, *méthylpentite*, *pentoxyhexane* ou [*hexanepentol*], a été obtenue par MM. E. Fischer et Piloty en réduisant par l'hydrogène naissant la rhamnose, CH^3-$[CH(OH)]^4$-COH, c'est-à-dire l'aldose correspondante ; on opère cette réduction par l'amalgame de sodium et l'eau, en neutralisant la liqueur par l'acide sulfurique. Après concentration et addition d'alcool, la rhamnite cristallise. On la purifie par cristallisation dans l'acétone.

2. La rhamnite forme des cristaux tricliniques, fusibles à 121°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther. Elle distille en s'altérant. Tandis que la plupart des alcools polyatomiques actifs n'ont qu'un pouvoir rotatoire faible, la rhamnite est assez fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 10°,7$.

3. Oxydée, elle donne l'aldéhyde correspondant, la rhamnose, puis les produits d'oxydation de celle-ci.

§ 5. — Quercite.

$C^5H^{12}O^5$ ou $C^6H^7(OH)^5$. $CH^2\begin{matrix}\swarrow CH(OH)\text{-}CH(OH) \\ \searrow CH(OH)\text{-}CH(OH)\end{matrix}\searrow CH(OH)$.

1. La quercite est un principe sucré, contenu dans le gland et dans les jeunes pousses du chêne. Elle a été découverte par Braconnot et caractérisée comme alcool par M. Berthelot. M. Prunier a reconnu dans la quercite le premier exemple d'un sucre dérivé d'un carbure aromatique ; ses travaux conduisent à envisager la quercite comme un alcool pentatomique engendré par un carbure hydrocyclique, ainsi que le montre la formule ci-dessus.

2. Préparation. — On fait fermenter l'extrait aqueux de glands de chêne, on

précipite la liqueur par l'acétate basique de plomb en léger excès, on filtre, on enlève le plomb de la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et on évapore au bain-marie. La quercite cristallise par refroidissement du produit concentré. On la purifie par des cristallisations dans l'alcool faible (M. Prunier).

3. Propriétés. — Elle forme de beaux prismes rhomboïdaux obliques, hémièdres, inaltérables à l'air, durs et croquant sous la dent, légèrement sucrés, fort solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool absolu. Sa densité à + 13° est 1,584. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = + 24°,17$. Elle fond à 223°.

4. A partir de 235°, la quercite perd de l'eau; elle se transforme d'abord en un *éther-oxyde de la quercite*, $(OH)^4{\equiv}C^6H^7\text{-}O\text{-}C^6H^7{\equiv}(OH)^4$; puis en un éther dérivé d'une seule molécule de quercite par déshydratation, analogue à l'oxyde d'éthylène (voy. p. 341), la *quercitane*, $C^6H^{10}O^4$ ou $(OH)^3{\equiv}C^6H^7{=}O$; et enfin vers 280° en *hydroquinone*, $C^6H^4{=}(OH)^2$:

$$C^6H^7(OH)^5 = C^6H^4{=}(OH)^2 + 3\,H^2O.$$

Ce dernier dédoublement rattache nettement la quercite aux composés benzéniques. L'action de l'acide iodhydrique à 127° confirme ce résultat; elle transforme la quercite en benzine et en dérivés oxygénés de la benzine (M. Prunier) :

$$C^6H^{12}O^5 + 2\,H^2 = C^6H^6 + 5\,H^2O.$$

De même encore les hydrates alcalins, vers 200°, l'attaquent en donnant de l'hydroquinone et des corps qui en dérivent, du pyrogallol, de l'acide oxalique et de l'acide malonique.

Oxydée par l'acide nitrique, elle donne de l'*acide mucique*, $(OH)^4{\equiv}C^4H^4\text{-}(CO^2H)^2$, en petite quantité, et de l'*acide trioxyglutarique*, $(OH)^3{\equiv}C^3H^3\text{-}(CO^2H)^2$ (MM. Kiliani et Scheibler). La quercite ne réduit pas le tartrate cupropotassique.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés ne la carbonisent point à froid, comme cela arrive avec les matières sucrées non aromatiques.

5. Éthers. — La quercite, chauffée vers 200° ou 250° avec l'acide stéarique ou benzoïque, s'y combine et forme des éthers neutres, comparables aux corps gras. L'existence d'un éther pentacétique, pentabutyrique ou pentachlorhydrique établit sa fonction d'alcool pentatomique. Elle s'unit aux acides sulfurique et nitrique, dès la température ordinaire, et à l'acide tartrique, à 100°.

C. — Alcools hexatomiques.

§ 6. — Alcools hexatomiques et hexites.

1. Les alcools hexatomiques sont les générateurs des matières sucrées les plus utiles : la glucose, la lévulose, le sucre de canne, le sucre de lait, le maltose, etc. L'amidon, les dextrines, les celluloses et beaucoup d'autres corps analogues, qui jouent un rôle capital dans la physiologie végétale et animale, se rattachent également aux alcools hexatomiques d'une manière étroite. Cette double relation donne à la connaissance des alcools hexatomiques un intérêt considérable.

2. La nature d'alcool hexatomique des principes dont il s'agit a été établie par M. Berthelot, qui a montré aussi leurs relations avec les matières sucrées proprement dites. Récemment, nos connaissances sur les alcools hexatomiques et

sur les sucres, ainsi que sur les acides qu'ils engendrent, ont été considérablement étendues par les travaux de M. Émile Fischer; ce savant a reproduit synthétiquement la plupart des principes naturels de ce groupe et relié l'ensemble des faits connus par la découverte de nombreux composés artificiels.

3. Hexites. — On désigne sous le nom d'*hexites* les alcools hexatomiques à fonction simple, dérivés des carbures saturés normaux. A l'exception d'un seul, la rhamnohexite, tous ont la même composition, $C^6H^{14}O^6$, et peuvent être représentés par une formule commune $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH^2(OH)$. Ce sont des *hexaoxyhexanes*, *hexanehexites* ou [*hexanehexanols*].

Par oxydation ménagée, ils donnent des monoaldéhydes qui constituent des matières sucrées comme la glucose, la lévulose, la galactose, etc. Ces aldéhydes sont de deux sortes : 1° des aldéhydes primaires provenant de la transformation d'une fonction d'alcool primaire, c'est-à-dire des *aldoses* ou plus spécialement des *aldohexoses;* 2° des aldéhydes secondaires ou cétones provenant de la transformation d'une fonction d'alcool secondaire, c'est-à-dire des *cétoses* ou plus spécialement des *cétohexoses :*

Aldohexoses..... $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-COH ;

Cétohexoses..... $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-CO-$CH^2(OH)$.

Par une oxydation plus avancée, les hexites engendrent de nombreux dérivés dans lesquels coexistent des fonctions alcooliques, aldéhydiques, acétoniques ou acides, avec des arrangements très multipliés. Elles engendrent notamment des acides monobasiques, par transformation de l'une des fonctions alcooliques primaires,

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H,$$

et des acides bibasiques par transformation des deux fonctions alcooliques primaires :

$$CO^2H\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H.$$

4. Formules. — Un certain nombre d'hexites et de dérivés d'oxydation des hexites possèdent le pouvoir rotatoire ; certains d'entre eux présentent trois à trois les relations ordinaires d'un corps droit avec son analogue gauche et avec la combinaison inactive par compensation qu'il forme en s'unissant avec lui à molécules égales. Leur étude a été développée récemment par M. E. Fischer en employant les théories et les désignations dont il a été parlé plus haut dans le cas plus simple des alcools pentatomiques. Nous devons donc indiquer ici comment les mêmes hypothèses ont été appliquées aux alcools hexatomiques.

La formule qui vient d'être citée pour les hexanehexites comporte 4 atomes de carbone asymétriques (voy. p. 38 et p. 380), soient les 4 atomes de carbone C dont dépendent les fonctions d'alcools secondaires, alors que la formule des pentites n'en comportait que 2. Avec les conventions de la théorie, M. van t'Hoff admet pour une semblable formule dix arrangements possibles dans l'espace; ces arrangements sont représentés par les dix formules suivantes :

$$(1)\quad OH\text{-}CH^2\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}CH^2\text{-}OH \quad \text{(Sorbite-}d\text{)},$$

$$(2)\quad OH\text{-}CH^2\text{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}\text{-}CH^2\text{-}OH \quad \text{(Sorbite-}l\text{)},$$

(3) $OH-CH^2-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Mannite-*d*),

(4) $OH-CH^2-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Mannite-*l*),

(5) $OH-CH^2-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Dulcite),

(6) $OH-CH^2-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Talite-*d*),

(7) $OH-CH^2-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Talite-*g*),

(8) $OH-CH^2-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Idite-*d*),

(9) $OH-CH^2-\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (Idite-*l*),

(10) $OH-CH^2-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH^2-OH$ (.....).

Les formules (1) et (2), (3) et (4), (6) et (7), (8) et (9), qui sont deux à deux l'image renversée l'une de l'autre, représenteraient deux corps actifs correspondants, le droit et le gauche. Les formules (5) et (10), qui montrent chacune dans un miroir une image identique à elle-même, représenteraient des corps inactifs par nature, ou, comme on les appelle quelquefois actuellement, des *inactifs par compensation intramoléculaire*, ces formules comportant comme les autres deux carbones asymétriques. Pour établir une certaine concordance entre la formule adoptée pour chaque hexite d'une part, ses propriétés et ses réactions d'autre part, M. E. Fischer a attribué les formules (3) et (4) à la mannite droite et à la mannite gauche, (1) et (2) à la sorbite droite et à la sorbite gauche, (6) et (7) à la talite droite et à la talite gauche, (8) et (9) à l'idite droite et à l'idite gauche ; quant à la dulcite qui est inactive par nature, il lui a assigné la formule 5. Il n'est pas question ici de formule pour la mannite racémique ou mannite inactive par compensation, celle-ci étant formée par l'union à molécules égales de la mannite droite (3) et de la mannite gauche (4).

5. Dérivés. — L'ordre adopté nous conduisant à séparer les hexites de leurs produits d'oxydation, malgré les relations étroites existant entre ces deux groupes de corps, nous ajouterons ici, par anticipation, quelques mots au sujet de ces derniers; cela simplifiera notre exposé.

Les hexites donnent, par une oxydation ménagée, transformant une de leurs fonctions alcooliques en fonction aldéhydique, deux sortes de composés, suivant que la fonction alcoolique détruite était primaire ou secondaire. Ainsi

qu'il a été dit déjà, ces composés peuvent être représentés par les deux formules générales suivantes :

Aldohexoses (A) $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COH$;

Cétohexoses (B) $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO-CH^2(OH)$.

Les 4 atomes de carbone médians étant asymétriques, il est aisé de voir que le nombre des arrangements atomiques, possibles dans l'espace, sera considérable, sans qu'on s'écarte cependant des conventions adoptées. Aux dix formules d'hexites correspondent seize formules d'aldohexoses. C'est ainsi qu'à la formule (3), celle de la mannite droite, correspond une seule formule d'aldohexose, celle de la mannose droite, l'arrangement étant le même quel que soit le groupement $-CH^2(OH)$ qui se trouve oxydé :

$$COH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH^2-OH,$$

alors qu'à la formule (5), celle de la dulcite, correspondent deux formules d'aldohexoses, que l'on attribue aux deux galactoses, la droite et la gauche, dérivées de la dulcite :

$$OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH,$$

Galactose droite

$$COH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH.$$

Galactose gauche

Les formules 1, 2, 5, 6, 7 et 10 des hexites se trouvent ainsi doublées pour les aldoses; en réalité on connaît douze aldohexoses dérivées des hexane-hexites.

Conformément à ce qui a été dit pour les pentites (p. 381), les acides monobasiques correspondant aux hexites, $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO^2H$, comportent le même nombre d'isoméries que les aldohexoses, tandis que les acides bibasiques, $CO^2H-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO^2H$, doivent être théoriquement en même nombre que les hexites.

Quant aux cétohexoses, qui ne sont encore connues qu'en nombre limité, on leur attribue à toutes une formule telle que (B), dans laquelle la fonction d'alcool secondaire transformée est rattachée au premier ou au quatrième carbone asymétrique, cette désignation étant toujours basée sur des conventions et des relations semblables à celles indiquées plus haut. Ainsi qu'on le verra plus loin, leurs relations avec les alcools hexatomiques correspondants donnent lieu à des faits un peu plus complexes que pour les aldoses.

6. Relations entre les pouvoirs rotatoires des corps actifs. — Dans les transformations d'un alcool hexatomique en ses dérivés, il arrive, comme cela s'observe d'ailleurs pour des corps actifs de fonctions diverses, qu'un composé dextrogyre fournisse un dérivé lévogyre, ou réciproquement. Cela n'est pas sans compliquer quelque peu l'étude des corps actifs en général et celle des matières sucrées en particulier. Rappelons, pour éviter les confusions, qu'on désigne nominativement les corps par la direction de la déviation qu'ils impriment au plan de la lumière polarisée; d'autre part, d'après M. Fischer, on ajoute à leur nom une lettre italique indiquant la nature de l'action exercée sur la lumière polarisée, non par eux-mêmes, mais par l'ensemble des corps composant la série à laquelle ils appartiennent : *-l* indiquera une série lévogyre, *-d* dextrogyre,

-i inactive par nature, *-r* racémique ou inactive par compensation, sans que ces signes fournissent une indication quelconque relativement à la valeur ou à la direction du pouvoir rotatoire propre au corps considéré.

§ 7. — Mannites.

$C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^8(OH)^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)$.

On connaît trois mannites : la mannite droite, la mannite gauche et la mannite racémique.

I. — *Mannite droite.*

Voy. formule (3), p. 385.

1. C'est la *mannite ordinaire;* on l'appelle aussi *mannite-d.* Elle a été découverte par Proust en 1806 ; sa fonction d'alcool hexatomique a été reconnue par M. Berthelot. Assez répandue dans les végétaux les plus divers, elle abonde dans certains champignons ; elle constitue, pour la plus grande partie, la *manne de frêne,* matière concrète provenant de l'évaporation à l'air de la sève sortant des incisions pratiquées à l'écorce de diverses espèces de frênes.

2. Formations. — Elle se forme régulièrement dans l'hydrogénation, par l'amalgame de sodium et l'eau, de l'aldose et de la cétose qui lui correspondent, c'est-à-dire de la *mannose* et de la *lévulose* ou *fructose-d* (M. Linnemann, MM. E. Fischer et Hirschberger) :

$$\underset{\text{Mannose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH} + H^2 = \underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)};$$

$$\underset{\text{Lévulose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH)} + H^2 = \underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CH(OH)-CH^2(OH)}.$$

La synthèse de la mannose et celle de la lévulose (voy. ces mots) ayant été réalisée, ces réactions constituent des synthèses de la mannite.

Dans l'hydrogénation de la lévulose, il y a simultanément production de *sorbite* (voy. *Lévulose* et *Sorbite*). La glucose, aldose de la sorbite-*d*, donne aussi un peu de mannite dans les mêmes circonstances, mais cette transformation est indirecte et due à des réactions secondaires (M. G. Bouchardat).

Fig. 58. — *Micrococcus viscosus* (Pasteur).

C'est vraisemblablement encore par hydrogénation des mêmes produits que la mannite prend naissance sous l'action de divers ferments organisés, et en particulier du *Micrococcus viscosus* (fig. 58), agent de la *fermentation visqueuse* du sucre de canne (Pasteur) : il se forme ainsi, avec 100 de sucre, 51,1 de mannite et 43,5 d'une matière gommeuse (*viscose*) qui rend la liqueur épaisse et filante ; sous l'action du même microcoque, le sucre interverti, la glucose, le maltose, ne donnent pas de viscose, mais bien de la mannite. Ces fermentations productrices de mannite se développent en liqueur acide.

3. Préparation. — On prépare la mannite en traitant par l'eau la manne de frêne. On dissout la manne dans la moitié de son poids d'eau distillée, à l'ébullition, et on filtre à travers une chausse de laine. La liqueur refroidie se prend en une masse de cristaux. On exprime le tout, on délaie les cristaux dans un peu d'eau froide et on les exprime de nouveau ; enfin on les purifie par cristallisation dans l'eau chaude, avec traitement au noir animal.

4. Propriétés. — La mannite constitue des prismes rhomboïdaux droits, souvent très fins, doués d'un éclat soyeux, fréquemment rayonnés. Elle est faiblement sucrée. Sa densité est 1.521 à 13°. Ses solutions présentent un pouvoir rotatoire à gauche très faible ($\alpha_D = -0°,15$), que les alcalis accentuent ; par addition de borax, elles deviennent fortement dextrogyres.

Elle se dissout à 18° dans 6 fois 1/2 son poids d'eau, et à 15° dans 80 fois son poids d'alcool (D = 0,898) ; elle ne se dissout que dans 1.400 fois son poids d'alcool absolu. Elle est insoluble dans l'éther.

5. Action de la chaleur. — Chauffée, la mannite fond à 166° en un liquide incolore, lequel cristallise par refroidissement ; elle peut demeurer surfondue jusqu'à 140°. Maintenue fondue pendant quelque temps, elle se sublime en très petite quantité, puis elle entre en ébullition vers 200° et se change partiellement en *mannitane*, $(OH)^4{\equiv}C^6H^8{=}O$ en perdant H^2O. Vers 280°, la transformation en mannitane devient active. Au delà, la matière se boursoufle et se décompose, en laissant un résidu charbonneux.

Quand on chauffe la mannite dans le vide, elle perd $2\,H^2O$, et il distille de l'*isomannide*, $C^6H^{10}O^4$ (M. Fauconnier).

6. Hydrogène. — Distillée avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, la mannite se change en un *éther hexyliodhydrique secondaire* (MM. Wanklin et Erlenmeyer) :

$$CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CH^2(OH) + 11\,HI = CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CHI\text{–}CH^2\text{–}CH^3 + 6\,H^2O + 5\,I^2.$$

A 280°, le même réactif le change en *hexane*, C^6H^{14}.

7. Oxygène. — En présence de la mousse de platine, la solution de mannite absorbe l'oxygène gazeux (Gorup-Bezanez) ; l'oxydation est plus aisée sous l'action de divers oxydants, notamment de l'acide nitrique ou du permanganate de potasse ; suivant que l'action a été modérée ou accentuée, on obtient :

1° L'aldose et la cétose correspondantes, c'est-à-dire la *mannose-d* (M. E. Fischer) et la *lévulose-d* (M. Dafert) :

$$\underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CH^2(OH)} + O = \underset{\text{Mannose}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}COH} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CH^2(OH)} + O = \underset{\text{Lévulose}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO\text{–}CH^2(OH)} + H^2O.$$

Le mélange des deux corps, obtenu directement, avait été nommé d'abord *mannitose*.

2° L'*acide mannonique-d* monobasique, $C^6H^{12}O^7$, qui résulte directement d'une oxydation de la mannose (MM. E. Fischer et Hirschberger) :

$$\underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CH^2(OH)} + 2\,O = \underset{\text{Acide mannonique}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CO^2H} + H^2O.$$

3° L'*acide mannosaccharique-d* bibasique, $C^6H^{10}O^8$, résultant d'une oxydation portant sur les deux fonctions d'alcool primaire (MM. E. Fischer et Wirthle) :

$$\underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CH^2(OH)} + 4\,O = \underset{\text{Acide mannosaccharique}}{CO^2H\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}CO^2H} + 2\,H^2O.$$

4° Divers produits engendrés par des réactions plus complexes, notamment l'acide oxalique et l'acide érythrique.

La mannite ne réduit pas le réactif cupropotassique, non plus que les sels de mercure ou l'azotate d'argent, mais elle réduit l'acétate d'argent à l'ébullition.

8. Alcalis. — La mannite se combine avec les bases alcalines, les oxydes terreux et l'oxyde de plomb. Sa solution aqueuse concentrée dissout la chaux en quantité notable; le composé calcique, formé à froid, se précipite à l'ébullition et se redissout lentement pendant le refroidissement. La solution aqueuse concentrée de mannite est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal.

La potasse ne l'altère pas à 100°; mais, si l'on élève beaucoup plus haut la température, cet hydrate agit comme oxydant et on obtient un mélange de formiate, CHO^2K, d'acétate, $C^2H^3O^2K$, de propionate, $C^3H^5O^2K$, d'oxalate, $C^2O^4K^2$, avec un dégagement de vapeurs d'acétone, C^3H^6O, et d'hydrogène.

La mannite empêche certains oxydes-acides d'être précipités de leurs sels par les alcalis, l'oxyde ferrique par exemple.

9. Ferments. — La mannite, abandonnée pendant quelques semaines à la température de 40°, avec de la craie et du fromage blanc, ou du tissu pancréatique, ou de l'albumine, ou toute autre matière azotée analogue, fermente sous l'action de microbes particuliers et fournit une grande quantité (jusqu'à 33 pour 100) d'*alcool*, avec dégagement de gaz carbonique et d'hydrogène (M. Berthelot). En même temps se développent, en moindre proportion, de l'acide lactique, de l'acide butyrique et de l'acide acétique.

La levure de bière n'agit pas sur la mannite. Le *Bacillus butylicus* la transforme en alcool ordinaire et alcool butylique normal ; il donne en même temps divers acides : butyrique lactique, acétique, caproïque et succinique (Fitz). Le *Bacillus aceti*, ferment du vinaigre, la change en lévulose, par oxydation à l'air (voy. p. 388). Divers autres microbes décomposent encore la mannite.

10. Éthers composés. — Les éthers-sels de la mannite ont été étudiés principalement par M. G. Bouchardat. Ils sont formés pour la plupart conformément aux règles ordinaires de l'éthérification des alcools polyatomiques; toutefois, dans un assez grand nombre de cas, l'éthérification de la mannite par un acide est accompagnée d'une élimination d'eau supérieure à l'élimination normale, et elle donne alors naissance, non pas à un éther proprement dit de la mannite, mais à un éther de la mannitane (voy. p. 390), régénérant la mannitane par saponification.

Nous citerons ici quelques exemples d'éthers-sels de la mannite.

La *mannite monochlorhydrique*, $(OH)^5{\equiv}C^6H^8{-}Cl$, s'obtient par saponification partielle de l'éther dichlorhydrique au moyen de l'eau bouillante. Elle est incristallisable.

La *mannite dichlorhydrique*, $(OH)^4{\equiv}C^6H^8{=}Cl^2$, se produit en chauffant à 100° la mannite avec l'acide chlorhydrique concentré. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 174°. Son pouvoir rotatoire est : $\alpha_D = -3°,75$.

La *mannite dibromhydrique*, $(OH)^4{\equiv}C^6H^8{=}Br^2$, est analogue au précédent éther et fusible à 178°.

La *mannite hexanitrique*, $C^6H^8(AzO^3)^6$, découverte par MM. Domonte et Ménard, a été étudiée par Strecker. On la prépare (MM. Domonte et Ménard) en délayant

1 partie de mannite dans le mélange froid de 4 parties 1/2 d'acide nitrique et 10 parties d'acide sulfurique ; après un quart d'heure de contact, on délaie dans beaucoup d'eau, qui précipite la mannite hexanitrique. On purifie le produit par cristallisation dans l'éther ou dans l'alcool.

La mannite hexanitrique constitue des aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 70°. Chauffée lentement, elle se détruit instantanément, avec production d'une flamme livide et dégagement de vapeurs nitreuses. Chauffée brusquement ou soumise au choc, elle détone avec énergie.

La *mannite diacétique*, $(OH)^4{\equiv}C^6H^8{=}(C^2H^3O^2)^2$, s'obtient au moyen de l'acide acétique anhydre, vers 100°. La *mannite hexacétique*, $C^6H^8(C^2H^3O^2)^6$, résulte de l'action d'un excès d'anhydride acétique sur la mannite à 180° ; elle forme des cristaux volumineux, fusibles à 119° ; son pouvoir rotatoire est : $\alpha_D = + 18°$.

11. Acétals. — En liqueurs chargées de 50 pour 100 d'acide sulfurique, ou en dissolution dans l'acide chlorhydrique, la mannite se combine directement aux aldéhydes, par simple agitation ; il se forme ainsi des combinaisons analogues aux acétals, de l'eau étant éliminée ; ces combinaisons sont d'ordinaire peu solubles et cristallisables (M. Meunier) :

$$\underset{\text{Mannite}}{C^6H^{14}O^6} + 3\,\underset{\text{Benzaldéhyde}}{COH\text{-}C^6H^5} = 3\,H^2O + \underset{\text{Acétal benzylidénique de la mannite}}{C^6H^8O^6{\equiv}(CH\text{-}C^6H^5)^3}.$$

L'acétaldéhyde donne ainsi l'*acétal triéthylidénique de la mannite*, $C^6H^8O^6{\equiv}(CH\text{-}CH^3)^3$, ou *triacétalmannite*, cristallisé en fines aiguilles fusibles à 174°, bouillant à 285°, insoluble dans l'eau froide.

L'*acétal tribenzylidénique de la mannite*, $C^6H^8O^6{\equiv}(CH\text{-}C^6H^5)^3$, ou *tribenzalmannite* se produit avec une facilité particulière. Il est en aiguilles fines et fond à 207°. Il est fort peu soluble dans l'eau. Chauffé à l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en régénérant l'aldéhyde benzoïque et la mannite ; la réaction est facilitée par la présence d'un peu d'aldéhyde benzoïque. Ces propriétés peuvent être utilisées pour retirer la mannite d'un mélange complexe.

12. Mannitane, $C^6H^{12}O^5$ ou $(OH)^4{\equiv}C^6H^8{=}O$. — C'est le plus simple des dérivés de déshydratation de la mannite ; il a été découvert par M. Berthelot.

La mannitane s'obtient en chauffant la mannite à 200°, ou bien en la chauffant à 100° avec l'acide chlorhydrique concentré.

La mannitane est l'un des éthers-oxydes internes dont un alcool hexatomique tel que la mannite permet de prévoir l'existence, par exemple,

$$CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH\text{-}CH}\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH).$$

On l'obtient souvent aussi dans la saponification des combinaisons mannitiques.

La mannitane cristallise lentement de sa solution sirupeuse, en tables hexagonales, fusibles à 137°. Elle est insoluble dans l'éther, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Elle est lévogyre : $\alpha_D = - 23°,8$.

Elle est déliquescente et régénère lentement la mannite sous l'influence de l'eau. Elle réduit le tartrate cupropotassique.

13. Alcool polyatomique en même temps qu'éther, la mannitane s'unit aux acides pour former des éthers (M. Berthelot). Les alcalis saponifient ces derniers en régénérant la mannitane, qui s'hydrate en partie pour donner de la mannite.

La *mannitane dichlorhydrique*, $O{=}C^6H^8(OH)^2{=}Cl^2$, se prépare par la réaction à

100° de la mannite sur l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. Elle est solide, blanche, cristallisée, très soluble dans l'éther, d'une saveur amère et aromatique.

La *mannitane diacétique*, $O{=}C^6H^8(OH)^2{=}(C^2H^3O^2)^2$, est un liquide sirupeux, très amer, inodore à froid, présentant à chaud une odeur faible, analogue au parfum vireux des ombellifères. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau, insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther l'enlève à l'eau. Comme elle est difficilement volatile, la chaleur la décompose.

Les *mannitanes butyriques* sont analogues aux butyrines glycériques et se préparent de même.

La *diéthylmannitane*, $O{=}C^6H^8(OH)^2{=}(O\text{-}C^2H^5)^2$, est un éther mixte de la mannitane ; elle a été obtenue en traitant à 100° un mélange de mannite et d'éther éthylbromhydrique par une solution concentrée de potasse. C'est un liquide sirupeux.

La *caïncine*, principe extrait de diverses rubiacées, et la *saponine* (voy. ce mot), principe contenu dans d'assez nombreux végétaux, lorsqu'elles sont soumises à des actions hydratantes, se dédoublent en donnant, entre autres produits, de la mannitane. Ces corps semblent ainsi être des éthers de la mannitane.

14. Mannide, $C^6H^{10}O^4$. — Ce composé résulte de l'enlèvement de $2\,H^2O$ à la mannite, par une éthérification interne comportant plusieurs cas d'isomérie possibles.

Il a été découvert par M. Berthelot, qui l'a obtenu en chauffant la mannite entre 200° et 250°, avec de l'acide butyrique. Il constitue un sirop épais, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, déliquescent, se transformant peu à peu en mannite au contact de l'eau.

15. Isomannide, $C^6H^6{\equiv}(OH)^4$. — Cet isomère du mannide se produit quand on soumet la mannite à la distillation dans le vide (M. Fauconnier). On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il constitue de gros prismes rhomboïdaux, déliquescents, fusibles à 87°. Il bout en s'altérant à 274°. Il est très soluble dans l'eau, qui ne le change pas en mannite, même à 150°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +\,91°,36$. On a préparé un certain nombre de ses éthers.

16. Éther mannitique, $(C^6H^{13}O^5)^2{=}O$ ou $(OH)^5{\equiv}C^6H^8\text{-}O\text{-}C^6H^8{\equiv}(OH)^5$. — Chauffée avec 1/4 de son poids d'eau, en vase clos, à 285°, la mannite se combine à elle-même, avec élimination de H^2O (M. Vignon). L'éther-oxyde ainsi formé est incristallisable et résiste à l'action des solutions bouillantes d'acide sulfurique ou de baryte.

II. — *Mannite gauche.*

Voy. formule (4), p. 385.

1. La mannite gauche ou *mannite-l* se produit quand on hydrogène la mannose-*l*, son aldose, par l'amalgame de sodium et l'eau (M. E. Fischer), réaction parallèle à celle dans laquelle la mannose-*d* est changée en mannite-*d* (voy. p. 387).

2. Elle est fort analogue à la mannite ordinaire. Elle cristallise dans l'eau en fines aiguilles, fusibles à 163°-164°. Sa solution aqueuse est presque inactive sur la lumière polarisée, mais devient fortement lévogyre par addition de borax, avec des intensités égales à celles observées pour la mannite-*d*.

III. — *Mannite inactive.*

. Appelée d'abord *acrite* α, la mannite inactive ou *mannite-i* est plus précisément la *mannite racémique* ou *mannite-r*. Elle résulte, en effet, de la combinaison de molécules égales de mannite droite et de mannite gauche ; elle se produit aussi quand on hydrogène la mannose-*i*, qu'elle reproduit par oxydation ménagée.

2. Elle cristallise en petits prismes aplatis, fusibles à 168°. Sa solution est optiquement inactive, même après addition de borax.

§ 8. — Dulcite.

$C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^8(OH)^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)$.

Voy. formule (5), p. 385.

1. La dulcite, appelée aussi *mélampyrite* et *évonymite*, a été découverte par Laurent dans la manne de Madagascar. Elle existe encore dans le *Melampyrum nemorosum*, dans l'*Evonymus europæus*, etc. Sa fonction chimique et sa formule ont été déterminées par M. Berthelot.

2. Préparation. — La manne de Madagascar, étant formée presque exclusivement de dulcite, fournit facilement cette substance ; il suffit de l'épuiser par l'eau bouillante : la matière cristallise par refroidissement de la solution concentrée, préalablement décolorée au noir et filtrée.

On peut la former artificiellement, en traitant par l'amalgame de sodium une dissolution de galactose ordinaire ou de son composé, le sucre de lait : la galactose-*d*, qui est l'aldose de la dulcite, fixe H^2 et se change en dulcite (M. G. Bouchardat) (voy. p. 386). La galactose-*l* et la galactose-*i* donnent également la même dulcite par hydrogénation (M. E. Fischer et Hertz).

3. Propriétés. — La dulcite cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, incolores, brillants, durs, assez volumineux. Elle est faiblement sucrée. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire ; c'est un inactif non dédoublable en corps actifs, autrement dit un inactif par nature et non par compensation. Sa densité est 1,66 à 15°. Elle est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide (3,2 pour 100 à 15°) et presque insoluble dans l'alcool absolu.

Elle fond à 188° et peut être en partie sublimée dans les mêmes conditions que la mannite. Vers 250°, elle se change en *dulcitane*, $C^6H^{12}O^5$ ou $(OH)^4{\equiv}C^6H^8{=}O$, analogue à la mannitane. Elle se détruit vers 300° en se carbonisant.

4. L'histoire chimique de la dulcite et de ses dérivés est calquée sur celle de la mannite. Comme la mannite, par distillation avec l'acide iodhydrique, elle donne un éther hexyliodhydrique secondaire. Comme la mannite, elle donne avec les aldéhydes des composés analogues à l'acétal.

Une différence essentielle doit cependant être signalée : l'acide nitrique oxyde la dulcite avec formation directe d'un acide bibasique, isomère des trois acides mannosacchariques fournis par les trois mannites dans les mêmes circonstances ; c'est l'*acide mucique*, $(OH)^4{\equiv}C^4H^4{=}(CO^2H)^2$; il est accompagné de certains produits d'oxydation plus avancée et notamment d'acide racémique.

Les éthers de la dulcite ont été étudiés par M. G. Bouchardat.

§ 9. — Sorbites.

$C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^8(OH)^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)$.

1. On connaît une sorbite droite et une sorbite gauche.

2. Sorbite droite (formule 1, p. 384). — La *sorbite-d* est la plus anciennement connue. Elle a été découverte par M. J. Boussingault dans les baies du *Sorbus aucuparia;* elle se rencontre aussi dans les poires, les pommes, les nèfles, etc.

3. La sorbite-*d* se forme quand on hydrogène par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, une aldose qui lui correspond, la *glucose ordinaire* ou *glucose-d* (M. Meunier) :

$$\underset{\text{Glucose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH} + H^2 = \underset{\text{Sorbite}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)}.$$

C'est donc l'alcool correspondant à la glucose ordinaire.

La *sorbine* ou *sorbinose*, qui est sa cétose, la fournit également par hydrogénation (MM. Vincent et Delachanal) :

$$\underset{\text{Sorbinose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH)} + H^2 = \underset{\text{Sorbite}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)}.$$

Enfin une autre cétose, la *lévulose* ou *fructose-d*, hydrogénée de même, donne à la fois de la sorbite-*d* et de la mannite-*d*, en quantités égales (M. E. Fischer).

4. La sorbite-*d* cristallise en fines aiguilles, dérivées d'un prisme à base carrée, contenant 1 molécule d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100°. Sèche, elle fond à 112°. Elle est très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool froid. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -1°,73$; toutefois, après addition de borax, ses dissolutions dévient à droite.

5. Oxydée par l'eau bromée, la sorbite-*d* se change en son aldose, la *glucose-d* ou *glucose ordinaire*. Une oxydation plus énergique la change en *acide gluconique-d*, monobasique, $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CO^2H$, puis en *acide saccharique-d*, bibasique, $CO^2H-[CH(OH)]^4-CO^2H$. Elle réduit le réactif cupropotassique.

Distillée avec l'acide iodhydrique, elle donne l'éther iodhydrique d'un alcool hexylique secondaire.

Elle ne fermente pas par la levure de bière.

En présence de l'acide sulfurique à 50 pour 100, elle se combine à l'aldéhyde benzoïque ; la combinaison est peu soluble et dédoublable comme son isomère formé par la mannite (voy. p. 390). Ces faits ont permis d'extraire la sorbite du jus de différents fruits (MM. Vincent et Delachanal).

6. Sorbite gauche (formule 2, p. 384). — La *sorbite-l* a été obtenue par M. E. Fischer en hydrogénant la *gulose-l*, qui est une aldose correspondante (voy. *Gulose*). Elle est cristallisée et fusible à 75°. Oxydée, elle donne la *gulose-l*, l'*acide gulonique-l*, monobasique et isomère de l'acide gluconique, puis l'*acide saccharique-l*, bibasique. Ses réactions sont semblables à celles de la sorbite-*d*.

§ 10. — Talites.

$C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^8(OH)^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH^2(OH)$.

1. Talite droite (voy. formule 6, p. 385). — La *talite-d* se forme par l'hydrogénation de l'*acide talonique-d*, ou plus directement de sa lactone, au moyen de

l'amalgame de sodium, en liqueur d'abord acide puis alcaline (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Acide talonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H} + 2H^2 = H^2O + CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2(OH).$$

Elle constitue un sirop incolore, légèrement sucré, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, faiblement dextrogyre.

La *talose-d*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$, est son aldose ; la talite-*d* régénère celle-ci par oxydation ; oxydée davantage, elle donne ensuite l'*acide talonique-d*, monobasique, puis l'*acide talomucique-d*, bibasique, $CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$.

Au contact d'un mélange froid d'aldéhyde benzoïque et d'acide sulfurique à 50 pour 100, elle forme un corps analogue aux acétals, la *tribenzaltalite-d*, $C^6H^8O^6{=}(CH\text{-}C^6H^5)^3$, cristallisée en fines aiguilles, fusibles à 216°.

2. Talite gauche (voy. formule 7, p. 385). — La *talite-l* n'a pas été isolée, mais on connaît son aldose, la *talose-l*, et l'acide bibasique correspondant, l'*acide talomucique-l*. Elle paraît exister d'ailleurs dans le corps suivant.

3. Talite inactive. — On a nommé ainsi un produit qui contiendrait quantités égales de talite-*d* et de talite-*l*, produit que M. Fischer a obtenu en oxydant à froid la dulcite par le bioxyde de plomb en liqueur chlorhydrique. La *tribenzaltalite-i* $C^6H^8O^6{=}(CH\text{-}C^6H^5)^3$, est cristallisée et fusible à 206° ; elle semble donc être un composé racémique ; cela n'établit pas qu'il en soit de même pour la talite qui est régénérée de ce dérivé, quand on le traite à chaud par l'acide sulfurique à 50 centièmes.

§ 11. — Idites.

$C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^8(OH)^6$. $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2(OH)$.

1. Idite-*l* (voy. formule 9, p. 385). — Elle résulte de la réduction par l'hydrogène de son aldose, l'*idose-l* (voy. ce mot), $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$; on opère au moyen de l'amalgame de sodium, en liqueur d'abord acide puis alcaline (MM. E. Fischer et Fay). Elle constitue un sirop incolore. En présence de l'acide chlorhydrique, elle se combine à froid avec l'aldéhyde benzoïque pour former la *tribenzalidite-l*, $C^6H^8O^6{=}(CH\text{-}C^6H^5)^3$, cristallisée en fines aiguilles, insolubles dans l'eau, fusibles vers 225° ; la benzalidite chauffée avec l'alcool aiguisé d'acide sulfurique régénère l'idite-*l*.

Par oxydation, l'idite-*l* donne l'*idose-l*, puis l'*acide idonique-l* monobasique, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$, et enfin l'*acide idosaccharique-l* bibasique, $CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$.

2. Idite-*d* (voy. formule 8, p. 385). — Elle dérive de l'*idose-d*, ressemble à l'idite-*l* et présente des réactions analogues.

§ 12. — Rhamnohexites.

$C^7H^{16}O^5$ ou $CH^3\text{-}C^6H^7(OH)^5$. $CH^3\text{-}[CH(OH)]^5\text{-}CH^2(OH)$.

1. Les rhamnohexites sont des *méthylhexites*, c'est-à-dire des homologues des hexites.

2. Rhamnohexite α. — Cette méthylhexite a été obtenue par MM. E. Fischer et Piloty en traitant par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de son aldose, la *rhamnohexose α* :

$$\underset{\text{Rhamnohexose}}{CH^3\text{-}[CH(OH)]^5\text{-}COH} + H^2 = \underset{\text{Rhamnohexite}}{CH^3\text{-}[CH(OH)]^5\text{-}CH^2(OH)}.$$

La rhamnohexite α cristallise dans l'alcool en petits prismes, fusibles à 173°, assez solubles dans l'alcool chaud. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = + 14°$. Elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

3. Rhamnohexite β. — Elle correspond à la *rhamnohexose* β.

§ 13. — Inosites.

$C^6H^{12}O^6$ ou $C^6H^6(OH)^6$. $(OH)CH\begin{matrix}\nearrow CH(OH)-CH(OH)\\ \searrow CH(OH)-CH(OH)\end{matrix}\nearrow CH(OH)$.

Ainsi que cela avait été reconnu d'abord pour la quercite par M. Prunier (p. 382), les inosites, *hexaoxy-hexaméthylènes* ou [*cyclohexanehexols*], présentent des réactions qui portent à les considérer comme des alcools hexatomiques dérivés d'un carbure hydrocyclique, l'*hexaméthylène* ou *hexahydrure de benzine*, ainsi que le représente la formule développée ci-dessus (M. Maquenne). On a supposé encore, pour l'inosite comme pour la quercite, que ces sucres dérivent de carbures à chaînes non cycliques et qu'ils forment des dérivés cycliques dans les réactions donnant naissance à un dérivé aromatique.

On distingue l'*inosite droite*, l'*inosite gauche*, l'*inosite racémique*, l'*inosite inactive*.

I. — *Inosite droite.*

1. Elle a été découverte par M. Aimé Girard, qui l'a nommée *matésodambose*. Elle a été caractérisée comme inosite-*d* par M. Maquenne.

2. Préparation. — On l'obtient en décomposant par l'acide iodhydrique son éther monométhylique, la *méthoxylinosite-d*, dont il sera question plus loin (M. A. Girard, M. Maquenne) :

$$(OH)^5C^6H^6\text{-}O\text{-}CH^3 + HI = C^6H^6(OH)^6 + CH^3I.$$

3. Propriétés. — Elle cristallise dans l'alcool, ainsi que dans l'eau froide, en petits octaèdres anhydres ; dans l'eau chaude, elle forme des prismes rhomboïdaux hémiédriques, contenant 2 molécules d'eau de cristallisation. Anhydre, elle fond à 247°. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = + 67°,6$. Elle n'est ni réductrice, ni fermentescible. Ses réactions sont semblables à celle de l'inosite inactive.

4. Éther monométhylique, $C^7H^{14}O^6$ ou $(OH)^5C^6H^6\text{-}O\text{-}CH^3$. — Cet éther est assez répandu dans l'organisme végétal. Découvert par M. Berthelot dans la sève desséchée du *Pinus lambertiana* et nommé d'abord *pinite*, il constitue en outre la *sennite* des feuilles de séné (Dragendorff et Kubly), la *matézite* de la sève du *Mateza roritina* ou caoutchouc de Madagascar (M. Aimé Girard), toutes substances identiques à la *méthoxylinosite-d* (A. Combes). Il se rencontre aussi dans les eaux-mères de la conifériné.

Cet éther constitue des prismes rhomboïdaux, groupés en mamelons, très durs, de densité 1,52, fusibles à 186°, sublimables vers 200°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = + 65°,7$. Sa saveur est très sucrée. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool éthylique absolu.

II. — *Inosite gauche.*

1. L'*inosite-l* a été découverte par M. Tanret qui l'a obtenue en traitant par l'acide iodhydrique son éther monométhylique, la *québrachite* (voy. ci-après).

2. Elle cristallise dans l'eau avec 2 molécules d'eau, en formant des aiguilles brillantes, efflorescentes; dans l'alcool elle se dépose anhydre, en prismes rhomboïdaux hémiédriques. Sèche, elle fond vers 247°; elle bout dans le vide à 250°, en se sublimant. Soluble dans 2,3 parties d'eau à 12°, elle se dissout peu dans l'alcool. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -65°$. Elle n'est ni réductrice, ni fermentescible.

3. Éther monométhylique, $(OH)^5C^6H^6\text{-}O\text{-}CH^3$ — La *méthoxylinosite-l* constitue la *québrachite*, principe extrait de l'écorce de *québracho* (*Aspidosperma quebracho*). Cet éther cristallise en prismes anhydres, de densité 1,54 à 0°, fusibles à 186° ; il bout dans le vide à 200°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est très sucré, non réducteur, non fermentescible.

III. — *Inosite racémique.*

1. L'*inosite-r*, *para-inosite* ou *racémo-inosite* a été obtenue par MM. Maquenne et Tanret en mélangeant deux solutions contenant des poids égaux d'*inosite-d* et d'*inosite-l*.

2. Par refroidissement, elle cristallise dans l'eau avec 2 molécules d'eau de cristallisation, $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ ou plus exactement $(C^6H^{12}O^6)^2 + 4H^2O$. Dans l'eau froide, elle forme des prismes rhomboïdaux anhydres. Sèche, elle fond à 253°. Elle est optiquement inactive. Elle se dissout dans 26 parties d'eau à 11°, dans 22 parties à 15°.

IV. — *Inosite inactive.*

1. L'*inosite-i* a été découverte par Scherer dans le liquide musculaire. Elle se rencontre aussi dans les poumons, les reins, la rate, le foie; elle accompagne la glucose-*d* dans l'urine inosurique, etc. Elle est très répandue également dans l'organisme végétal: on a caractérisé sa présence dans les haricots verts, les feuilles de noyer et de frêne, le chou, etc. Enfin, elle résulte du dédoublement de certains de ses éthers méthyliques, qui ont une origine végétale. Ses origines multiples et ses relations ont fait varier les noms qui lui ont été attribués : *inosine*, *phaséomannite*, *nucite*, *dambose*, *anti-inosite*, *méso-inosite*, etc. Son étude a été développée surtout par M. Maquenne.

2. Préparation. — Les feuilles de noyer sèches constituent l'une des matières premières qui conviennent le mieux pour sa préparation (MM. Tanret et Villiers). On humecte les feuilles avec 2/3 de leur poids de lait de chaux ; après contact, on épuise par l'eau chaude, on précipite la liqueur par l'acétate de plomb, puis, après filtration, on alcalinise par l'ammoniaque. On recueille le précipité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore le liquide. Le produit devenu sirupeux est traité par l'acide nitrique concentré (7 à 8 pour 100) qui oxyde diverses substances ; on évapore de nouveau, on reprend par l'alcool fort, et on ajoute de l'éther qui précipite l'inosite.

3. Propriétés. — Au-dessous de 50°, l'inosite cristallise dans l'eau en prismes rhomboïdaux obliques, volumineux, contenant 2 molécules d'eau ; au-dessus de 50°, elle forme des aiguilles anhydres, groupées en mamelons. Hydratée, elle est efflorescente. Anhydre, elle fond à 225° et bout dans le vide à 319° sans s'altérer. Elle est très soluble dans l'eau, surtout à chaud, insoluble dans

l'alcool absolu et l'éther; elle est optiquement inactive. Elle ne subit pas la fermentation alcoolique.

4. Oxydée par l'acide nitrique étendu, l'inosite donne en abondance de l'*acide oxalique*, $C^2H^2O^4$. L'acide concentré et chaud produit en même temps la *tétraoxybenzoquinone*, $C^6(OH)^4O^2$. Les halogènes ou le perchlorure de phosphore l'attaquent à chaud en formant de la *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$, et des benzoquinones chlorées. Réduite par l'acide iodhydrique chaud et concentré, vers 170°, elle produit du phénol, du phénol tri-iodé et un peu de benzine. Ces réactions dénoncent les relations de l'inosite avec la série aromatique.

L'inosite ne réduit pas la liqueur cupropotassique, mais elle réduit l'oxyde d'argent ammoniacal additionné de soude.

5. Éthers composés. — Elle forme des éthers-sels. Avec l'acide nitrique fumant, elle donne l'*éther hexanitrique* ou *hexanitro-inosite*, $C^6H^6(AzO^3)^6$, ainsi que l'*éther trinitrique* ou *trinitro-inosite*, $(OH)^3{\equiv}C^6H^6{=}(AzO^3)^3$, l'une et l'autre cristallisées; la première constitue des tables rhomboïdales, insolubles dans l'eau; la seconde, des aiguilles incolores, solubles dans l'eau; toutes deux sont fort explosibles.

6. Éthers mixtes. — Elle forme aussi des éthers-oxydes.

L'*éther monométhylique*, $(OH)^5C^6H^6\text{-}O\text{-}CH^3$, *méthoxylinosite* ou *bornésite*, a été découvert par M. Aimé Girard dans le caoutchouc de Bornéo : il s'accumule dans les eaux de lavage pendant la purification industrielle de ce caoutchouc. Il constitue des prismes rhomboïdaux incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles vers 200°, sublimables à 205°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +\ 31°,6$. L'acide iodhydrique concentré et chaud le change en *inosite-i* et *iodure de méthyle*.

L'*éther diméthylique*, $(OH)^1{\equiv}C^6H^6{=}(\text{-}O\text{-}CH^3)^2$, *diméthoxylinosite* ou *dambonite*, a été découvert par M. Aimé Girard dans les liquides provenant de la purification du caoutchouc du Gabon. Il cristallise en longues aiguilles prismatiques, hexagonales, contenant 3 molécules d'eau. Cet éther fond à 195° et se sublime à 210°; il est très soluble dans l'eau et l'alcool. La dambonite est inactive et non fermentescible. Vers 120°, l'acide iodhydrique concentré la dédouble en *iodure de méthyle* et *inosite-i*.

7. Si l'on évapore à sec de l'inosite-*i* arrosée d'un peu d'acide nitrique, qu'on ajoute un peu de chlorure de calcium ammoniacal, et qu'on évapore de nouveau à siccité, il se développe une coloration rose, encore sensible pour 1/2 milligramme d'inosite (M. Scherer). Remplace-t-on le chlorure de calcium ammoniacal par l'acétate de strontium, il se développe une coloration violette intense.

§ 14. — Alcools hexatomiques divers.

1. **Scyllite**, $C^6H^{12}O^6$. — Cette matière, contenue dans divers organes des poissons cartilagineux, les squales et les raies en particulier (MM. Staedeler et Frerichs), présente certaines analogies avec l'inosite-*i*. Toutefois elle ne donne pas d'éthers nitriques et ne se colore pas par le chlorure de calcium ammoniacal.

2. **Quercinite**, $C^6H^{12}O^6$ ou $C^6H^6(OH)^6$. — La quercinite ou *quercine* a été découverte par MM. Delachanal et Vincent dans les eaux-mères de préparation de la quercite. Elle forme de grands prismes hexagonaux, hydratés et très efflores-

cents. La quercinite sèche fond vers 340° ; elle se dissout dans 66 parties d'eau à 15°; elle est inactive, infermentescible, ne réduit pas la liqueur cupropotassique mais bien l'oxyde d'argent ammoniacal. Elle forme un éther hexacétique cristallisé.

3. Phénose, $C^6H^{12}O^6$. — Carius a obtenu l'éther trichlorhydrique de cet alcool dans l'action directe de l'acide hypochloreux sur la benzine :

$$C^6H^6 + 3\,ClOH = (OH)^3{=}C^6H^6{=}Cl^3 ;$$

l'éther trichlorhydrique, saponifié par la soude diluée, a donné l'alcool hexatomique :

$$(OH)^3{=}C^3H^6{=}Cl^3 + 3\,H^2O = 3\,HCl + C^6H^6(OH)^6.$$

La phénose est amorphe, déliquescente, sucrée. Elle réduit lentement les solutions cupro-alcalines ; elle dissout les bases alcalino-terreuses; elle ne subit pas la fermentation alcoolique, mais certains ferments semblent lui faire éprouver la fermentation lactique.

4. Hexaoxyméthylène, $C^6H^{12}O^6$. — Ce composé se forme dans l'électrolyse des solutions de glycol, de glycérine, de mannite (M. Renard), ainsi que dans la polymérisation de l'*aldéhyde formique*, CH^2O (M. Lösekann). Il constitue un sirop très soluble dans l'eau ou l'alcool, décomposable par la chaleur avec odeur de caramel, réducteur, non fermentescible. Oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide oxalique.

D. — Alcools heptatomiques.

§ 15. — Mannoheptites.

$C^7H^{16}O^7$ ou $C^7H^9(OH)^7$. $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^5$-$CH^2(OH)$.

1. On a indiqué l'existence de trois mannoheptites : une droite, une gauche et une racémique. Elles résultent respectivement de l'hydrogénation de leurs aldoses, la *mannoheptose-d*, la *mannoheptose-l* et la *mannoheptose-i* (M. E. Fischer) (voy. *Mannoheptoses*).

2. Mannoheptite-*d*. — Cette matière, plus connue sous le nom de *perséite*, a été découverte dans les semences de l'avocatier (*Laurus persea*) par MM. Müntz et Marcano. On l'obtient en épuisant par l'eau à 60° les semences pulvérisées, précipitant exactement la liqueur par l'acétate de plomb, enlevant le plomb à la solution filtrée par l'hydrogène sulfuré, filtrant de nouveau, concentrant en consistance sirupeuse et précipitant par l'alcool méthylique. On la purifie par des cristallisations dans l'eau, puis dans l'alcool.

La perséite naturelle est identique à la mannoheptite obtenue synthétiquement par hydrogénation de la *mannoheptose-d*, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^5$-COH.

Elle forme de fines aiguilles fusibles à 188°. Elle est soluble dans 16 parties d'eau à 14°, très peu soluble dans l'alcool froid ; optiquement inactive, elle devient dextrogyre par addition de borax à sa solution.

Elle perd de l'eau à 250°, sans se colorer beaucoup. Oxydée avec précaution par l'acide nitrique, elle donne la *mannoheptose-d*. Elle n'est pas fermentescible par la levure de bière ; elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique, Sous l'action de l'acide iodhydrique, elle se change en *hexahydrotoluène*. CH^3-C^6H^{11}, carbure hydrocyclique (M. Maquenne) ; cette dernière réaction s'expliquerait en admettant que la perséite, composé à chaîne ouverte, se

change d'abord en un iodure secondaire, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CHI{-}CH^3$ par exemple, puis que ce dernier, en perdant HI et en fixant H^2, donne lieu à la fermeture de la chaîne :

$$CH^2{-}CH^2{-}CH{-}CH^3.$$
$$\quad\;\;|\qquad\;\;|$$
$$CH^2{-}CH^2{-}CH^2$$

3. Mannoheptite-*l*. — Elle a été obtenue par hydrogénation de la *manno-heptose-l*. Cet alcool ressemble beaucoup à la perséite et fond à la même température. Le borax rend sa solution lévogyre.

4. Mannoheptite-*r*. — Elle se produit en mélangeant à poids égaux les deux isomères actifs. C'est un véritable composé racémique, qui se distingue nettement des autres mannoheptites par son point de fusion.

§ 16. — Glucoheptites et galaheptites.

$C^7H^{16}O^7$ ou $C^7H^9(OH)^7$. $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^5{-}CH^2(OH)$.

1. Les glucoheptites et les galaheptites sont isomères des mannoheptites. Elles ont des origines analogues et résultent de l'hydrogénation des *glucoheptoses* et des *galaheptoses* (voy. ces mots).

2. La *glucoheptite* α (M. E. Fischer) est cristallisée et fond à 128°. Elle constitue un composé inactif non dédoublable (*glucoheptite-i*).

§ 17. — Volémite.

$C^7H^{16}O^7$ ou $C^7H^9(OH^7)$. $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^5{-}CH^2(OH)$.

1. La volémite a été découverte dans le *Lactarius volemus* par M. Bourquelot et caractérisée comme heptite par M. E. Fischer.

2. Cet alcool cristallise en fines aiguilles incolores, anhydres, fusibles à 152°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +\ 1°,99$.

Par oxydation il donne une aldose, la *volémose*.

E. — Alcools octatomiques et nonatomiques.

§ 18. — Manno-octite et gluco-octite.

$C^8H^{18}O^8$ ou $C^8H^{10}(OH)^8$. $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^6{-}CH^2(OH)$.

1. Ces deux alcools octatomiques, isomériques entre eux, ont été obtenus synthétiquement par M. E. Fischer, en hydrogénant les aldoses synthétiques correspondantes.

2. La *manno-octite-d* résulte de la fixation de H^2 sur la *manno-octose-d*, $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^6{-}COH$. Elle constitue des lamelles microscopiques, fondant à 258° ; elle est fort peu soluble dans l'eau, même à chaud (MM. Fischer et Passmore).

3. La *gluco-octite* dérive de la *gluco-octose* par fixation de H^2. Elle est cristallisée, fusible à 141° et légèrement dextrogyre.

§ 19. — Glucononite.

$C^9H^{20}O^9$ ou $C^9H^{11}(OH)^9$. $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^7{-}CH^2(OH)$.

La glucononite (M. E. Fischer) se forme par fixation de H^2 sur la *glucono-nose*, $CH^2(OH){-}CH(OH)]^7{-}COH$, son aldose. Elle est cristallisée, fond à 194° et est très soluble dans l'eau chaude.

CHAPITRE XI

PHÉNOLS PROPREMENT DITS

§ 1er. — Des phénols en général.

1. Caractères. — Une nouvelle classe de composés alcooliques, fort remarquables par leurs propriétés, est celle des *phénols*. Confondus tout d'abord tantôt avec les acides, tantôt avec les alcools, ces phénols ont été rangés dans une classe spéciale par M. Berthelot, en 1860.

Le type de ces composés, le phénol ordinaire, se rencontre dans le goudron de houille; c'est un corps représenté par la formule C^6H^6O; ses propriétés chimiques ne ressemblent à celles d'aucun de ceux que nous avons étudiés jusqu'ici. Aussi a-t-il été envisagé sous les points de vue les plus divers. En effet le phénol se combine directement aux bases en formant des composés analogues aux alcoolates, mais plus voisins que ceux-ci des combinaisons salines, en raison du dégagement de chaleur plus considérable qui les accompagne, soit + 3 Calories à l'état dissous avec la potasse, au lieu d'une valeur presque nulle avec l'alcool ordinaire : de là le nom d'*acide phénique*, sous lequel il a été d'abord désigné. D'autre part, il s'unit aux acides, à la façon des alcools, en donnant des combinaisons analogues aux éthers; il forme également avec l'ammoniaque un alcali, l'aniline : de là la dénomination d'*alcool phénylique*, qui lui a été donnée aussi.

Mais l'oxydation du phénol ne fournit ni aldéhyde normal, ni acide, ni aucun des composés engendrés par les alcools véritables. Il ne peut être déshydraté régulièrement, de façon à fournir un carbure comparable à l'éthylène qu'engendre l'alcool éthylique, mais les réactifs déshydratants le changent en des corps condensés, encore oxygénés. Par contre, il offre des réactions dont les alcools ordinaires sont privés. Ainsi le chlore, le brome, l'acide nitrique, donnent lieu avec lui à des phénomènes de substitution directe, tandis qu'avec les alcools toute substitution est précédée d'une élimination d'hydrogène, et porte, par conséquent, sur des corps différents des alcools eux-mêmes, sur les aldéhydes.

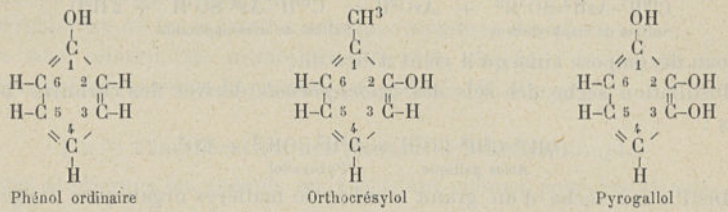
Ces caractères sont généraux dans la classe des phénols.

Certains d'entre eux rapprochent les phénols des alcools tertiaires, qui ne donnent par oxydation ni aldéhydes ni acétones; en outre, si les phénols s'éthérifient, les conditions de leur éthérification directe sont analogues à celles des alcools tertiaires (p. 288), dont la limite d'éthérification est toujours très faible et ne dépasse pas 10 pour 100. La différence la plus nette entre les alcools tertiaires et les phénols est dans l'inaptitude de ces derniers à fournir des carbures par déshydratation.

Les phénols sont toujours formés par des carbures aromatiques; beaucoup dérivent de la benzine ou de ses homologues. Comme les alcools, ils sont mono-

atomiques ou polyatomiques, suivant qu'une même molécule ne possède qu'une seule fonction phénolique ou en accumule plusieurs.

2. Formules. — On représente les phénols comme les dérivés hydroxylés des carbures aromatiques, le groupe OH remplaçant un des H du noyau aromatique du carbure (voy. p. 140). Exemples :



Phénol ordinaire — Orthocrésylol — Pyrogallol

Dans ces formules le groupe C-OH, compris dans le noyau aromatique, caractérise la fonction phénol, comme il caractérise la fonction alcool tertiaire lorsqu'il est compris dans une chaîne ouverte (voy. p. 220).

3. Formations. — Les réactions générales qui engendrent les phénols sont les suivantes :

1° Oxydation directe des carbures aromatiques, sous l'influence de divers agents tels que l'ozone, l'eau oxygénée, les hydrates alcalins en fusion, l'oxygène en présence du chlorure d'aluminium anhydre ou d'un hydrate alcalin, etc. :

(Benzine) $C^6H^6 + O = C^6H^5\text{-}OH$ (Phénol).

2° Action des *hydrates alcalins en fusion* sur les sels des *dérivés sulfoniques des carbures aromatiques :*

$$\underset{\text{Benzolsulfonate de K}}{C^6H^5\text{-}SO^3K} + KOH = \underset{\text{Phénol}}{C^6H^5\text{-}OH} + \underset{\text{Sulfite neutre de K}}{SO^3K^2};$$

$$\underset{\text{Toluolsulfonate de K}}{CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3K} + KOH = \underset{\text{Crésylol}}{CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}OH} + \underset{\text{Sulfite neutre de K}}{SO^3K^2}.$$

Le groupe SO^3H du dérivé sulfonique passe en même temps à l'état de sulfite.

3° Action des *hydrates alcalins en fusion* sur le *dérivé de substitution halogénée* d'un *composé aromatique* autre que le carbure :

$$\underset{\text{Ortho-iodophénol}}{I\text{-}C^6H^4\text{-}OH} + KOH = KI + \underset{\text{Orthoxyphénol}}{C^6H^4{=}(OH)^2};$$

$$\underset{\text{Chlorobenzolsulfonate de K}}{Cl\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3K} + 2KOH = \underset{\text{Oxyphénol}}{C^6H^4{=}(OH)^2} + SO^3K^2 + KCl.$$

Les dérivés résultant de la substitution d'un élément halogène à H dans le noyau d'un *carbure aromatique* sont rarement attaqués par les alcalis en fusion ; au contraire, la réaction a lieu facilement, avec remplacement de l'halogène par OH et production d'une fonction phénolique, lorsque 2 atomes d'hydrogène du noyau sont remplacés par des groupements tels que OH, AzO^2, SO^3H ou CO^2H, en formant un dérivé ortho ou para ; elle a lieu aussi, comme dans les exemples ci-dessus, mais non toujours, quand la substitution est effectuée par un halogène en même temps que par un des groupements précités. Dans certains cas, elle se produit même au simple contact des liqueurs aqueuses alcalines.

4° Ébullition avec l'*eau* des sels de *dérivés diazoïques* et mieux des sulfates :

$$\underset{\text{Sulfate de diazobenzol}}{C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}SO^4H} + H^2O = \underset{\text{Phénol}}{C^6H^5\text{-}OH} + Az^2 + SO^4H^2;$$

$$\underset{\text{Sulfate de diazonaphtaline}}{C^{10}H^7\text{-}Az^2\text{-}SO^4H} + H^2O = \underset{\text{Naphtol}}{C^{10}H^7\text{-}OH} + Az^2 + SO^4H^2.$$

5° Action de l'*acide azoteux* sur les *alcalis aromatiques :*

$$\underset{\text{Naphtylamine}}{C^{10}H^7\text{–}AzH^2} + AzO^2H = \underset{\text{Naphtol}}{C^{10}H^7\text{–}OH} + Az^2 + H^2O.$$

Cette réaction est une conséquence de la précédente, l'acide azoteux changeant les alcalis en dérivés diazoïques,

$$\underset{\text{Sulfate de naphtylamine}}{C^{10}H^7\text{–}AzH^2\text{=}SO^4H^2} + AzO^2H = \underset{\text{Sulfate de diazonaphtaline}}{C^{10}H^7\text{–}Az^2\text{–}SO^4H} + 2H^2O,$$

que l'eau décompose ainsi qu'il vient d'être dit.

6° Distillation sèche des sels des *acides-phénols* dérivés des carbures benzéniques :

$$\underset{\text{Acide gallique}}{(OH)^3\text{≡}C^6H^2\text{–}CO^2H} = \underset{\text{Pyrogallol}}{C^6H^3\text{≡}(OH)^3} + CO^2.$$

7° Distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques oxygénées, comme le bois, les résines, la houille.

8° Enfin beaucoup de composés aromatiques, introduits dans l'organisme animal, s'y trouvent changés en phénols : la benzine donne ainsi du phénol ordinaire, la benzine bromée du phénol bromé, l'aniline de l'amidophénol, le phénol de l'hydroquinone, etc.

4. La formation des phénols au moyen des carbures d'hydrogène dégage des quantités de chaleur un peu plus fortes que celle des alcools isomères. Ainsi la transformation du toluène, C^7H^8, en orthocrésylol, C^7H^8O, par fixation de O, dégage + 61,7 Calories, au lieu de + 46,2 Calories qui répondent à la formation de l'alcool benzylique, isomère du crésylol. Les trois crésylols isomères dégagent dans leurs formations des quantités de chaleur voisines entre elles. La formation des phénols polyvalents dégage également plus de chaleur que celle des alcools polyvalents.

5. Propriétés. — Les combinaisons des phénols avec les bases, en dissolutions étendues, dégagent toutes de la chaleur (M. Berthelot). Les phénols monoatomiques ne s'unissent qu'à 1 molécule de base alcaline, et la quantité de chaleur produite est inférieure de moitié environ à celle que donne l'union des mêmes bases avec les acides forts; ceci explique pourquoi ces derniers décomposent toutes les combinaisons alcalines des phénols. Quant aux phénols diatomiques, ils dégagent, en s'unissant à une première molécule de base alcaline, la même quantité de chaleur qu'un phénol monoatomique; en présence d'une seconde molécule de base alcaline, les phénols diatomiques des séries *para* et *méta* reproduisent le même dégagement, tandis qu'avec leur isomère de la série *ortho* la chaleur dégagée est très faible et comparable à celle des alcoolates alcalins. Des faits analogues s'observent avec les phénols d'atomicité plus élevée.

D'ailleurs ces propriétés des phénols, qui les ont fait quelquefois comparer aux acides, s'accentuent rapidement à mesure que les éléments halogènes, et surtout les groupements tels que AzO^2, se substituent à 1 ou plusieurs H du phénol : tandis que les combinaisons alcalines des phénols sont décomposées par l'acide carbonique, il n'en est plus de même avec les phénols polynitrés, par exemple, qui se conduisent comme de véritables acides.

6. Diverses réactions communes à tous les phénols permettent souvent de caractériser ces composés.

Si l'on ajoute un phénol mono ou polyatomique à de l'acide sulfurique addi-

tionné de 6 pour 100 d'azotite de soude, il se développe des colorations intenses (M. Liebermann).

Des colorations analogues, caractéristiques pour chaque phénol, se produisent quand, à un phénol dissous dans l'acide sulfurique, on ajoute un composé diazoïque ou un composé nitrosé.

Le perchlorure de fer colore les solutions aqueuses des phénols.

Enfin une solution de nitrate de mercure, chargé d'un peu de vapeurs nitreuses, colore en rouge la plupart des phénols (M. Plugge).

§ 2. — Classification des phénols à fonction simple.

1. Nous étudierons les phénols en procédant comme pour les alcools. Nous nous occuperons d'abord des *phénols à fonction simple*, c'est-à-dire des phénols qui, avec la fonction phénolique, ne possèdent pas simultanément quelque autre fonction; nous passerons en revue ces composés en suivant l'ordre de leurs atomicités. Nous ferons enfin l'étude d'une première classe de *phénols à fonctions mixtes*, les *phénols-alcools*. Les *phénols-éthers* ayant été étudiés, chemin faisant, comme dérivés des phénols polyatomiques ou des phénols-alcools. nous renverrons à des chapitres ultérieurs l'étude des autres phénols à fonctions mixtes, dont nous ne connaissons pas encore les fonctions ajoutées à la fonction phénolique.

2. A chaque carbure aromatique correspondent un ou plusieurs phénols à fonction simple. Ceux-ci peuvent être classés d'après les mêmes principes suivis pour les alcools, c'est-à-dire d'après leurs atomicités ou, ce qui est la même chose, d'après la proportion d'oxygène qu'ils renferment; chacun des groupes ainsi constitués sera subdivisé suivant le rapport entre le carbone et l'hydrogène. Il y aura lieu d'ailleurs de distinguer et de désigner les isomères conformément aux règles indiquées antérieurement pour tous les composés aromatiques.

3. Dressons le tableau de la classification des principaux phénols à fonction simple.

Premier ordre. — Phénols monoatomiques.

Première famille : Phénols benzéniques, $C^nH^{2n-6}O$ ou C^nH^{2n-7}–OH.

Phénol ordinaire	C^6H^5–OH,
Méthylphénols (3 isomères)	C^7H^7–OH,
Diméthylphénols et éthylphénols (9 isomères)	C^8H^9–OH,
Triméthylphénols et isomères (12)	C^9H^{11}–OH,
Tétraméthylphénols et isomères (15)	$C^{10}H^{13}$–OH,
Pentaméthylphénol et isomères	$C^{11}H^{15}$–OH,
Panicol	$C^{12}H^{17}$–OH,
Dipropylcrésol et isomères (3)	$C^{13}H^{19}$–OH,
Méthylheptylphénol	$C^{14}H^{21}$–OH,
Cynanchol et isomères (3)	$C^{15}H^{23}$–OH.
.....	

Deuxième famille : Phénols $C^nH^{2n-8}O$ ou C^nH^{2n-9}–OH.

Vinylphénols (3 isomères)	C^8H^7–OH,
Allylphénol et isomères (3)	C^9H^9–OH,
Buténylphénol et isomères (7)	$C^{10}H^{11}$–OH.

Troisième famille : Phénols $C^nH^{2n-10}O$ ou C^nH^{2n-11}-OH.

Éthénylphénols (2 isomères)	C^8H^5-OH,
Dihydronaphtol	$C^{10}H^9$-OH,
Dihydrodiméthylnaphtol	$C^{12}H^{13}$-OH.

Quatrième famille : Phénols naphtyliques, $C^nH^{2n-12}O$ ou C^nH^{2n-13}-OH.

Naphtols (2 isomères)	$C^{10}H^7$-OH,
Méthylnaphtols (2 isomères)	$C^{11}H^9$-OH,
Diméthylnaptol et éthylnaphtol	$C^{12}H^{11}$-OH,
Hydrocaprol	$C^{16}H^{19}$-OH.

Cinquième famille : Phénols $C^nH^{2n-14}O$ ou C^nH^{2n-15}-OH.

Diphénylols (2 isomères)	$C^{12}H^9$-OH,
Benzylphénol et isomères (3)	$C^{13}H^{11}$-OH,
Benzylcrésols et isomères (6)	$C^{14}H^{13}$-OH.

Sixième famille : Phénols $C^nH^{2n-16}O$ ou C^nH^{2n-17}-OH.

Hydranthranol et isomères (3)	$C^{14}H^{11}$-OH.

Septième famille : Phénols anthracéniques, $C^nH^{2n-18}O$ ou C^nH^{2n-19}-OH.

Anthrol et isomères (3)	$C^{14}H^9$-OH,
Méthanthrol	$C^{15}H^{11}$-OH,
Diméthylanthranol et éthylanthranol	$C^{16}H^{13}$-OH,
Propylanthranol	$C^{17}H^{15}$-OH.

Huitième famille : Phénols $C^nH^{2n-20}O$ ou C^nH^{2n-21}-OH.

Phénylnaphtol	$C^{16}H^{11}$-OH.

Neuvième famille : Phénols $C^nH^{2n-22}O$ ou C^nH^{2n-23}-OH.

Diphénylcrésols (2 isomères)	$C^{19}H^{15}$-OH.

Dixième famille : Phénols $C^nH^{2n-24}O$ ou C^nH^{2n-25}-OH.

Dihydrobenzylanthranol	$C^{21}H^{17}$-OH.

Treizième famille : Phénols $C^nH^{2n-30}O$ ou C^nH^{2n-31}-OH.

Triphénylphénol	$C^{21}H^{17}$-OH.

Deuxième ordre. — Phénols diatomiques.

Première famille : Phénols benzéniques $C^nH^{2n-6}O^2$ ou $C^nH^{2n-8}=(OH)^2$.

Oxyphénols (3 isomères)	$C^6H^4=(OH)^2$,
Orcine et isomères (7)	$C^7H^6=(OH)^2$,
Oxydiméthylphénol et isomères (11)	$C^8H^8=(OH)^2$,
Oxytriméthylphénols et isomères (6)	$C^9H^{10}=(OH)^2$,

Oxyméthylpropylphénols et isomères (4)..... ..... $C^{10}H^{12}=(OH)^2$,
Triéthylrésorcine..... $C^{12}H^{16}=(OH)^2$,
Triéthylorcine..... $C^{13}H^{18}=(OH)^2$,
Oxydi-isoamylphénol et isomères (3)..... $C^{16}H^{24}=(OH)^2$.
.....

Deuxième famille : Phénols $C^nH^{2n-8}O^2$ ou $C^nH^{2n-10}=(OH)^2$.

Éthényloxyphénol..... $C^8H^6=(OH)^2$,
Propényloxyphénol et isomères (3)..... $C^9H^8=(OH)^2$,
Tétrahydroxynaphtol et isomères (3)..... $C^{10}H^{10}=(OH)^2$.

Quatrième famille : Phénols $C^nH^{2n-12}O^2$ ou $C^nH^{2n-14}=(OH)^2$.

Oxynaphtol et isomères (12)..... $C^{10}H^6=(OH)^2$.

Cinquième famille : Phénols $C^nH^{2n-14}O^2$ ou $C^nH^{2n-16}=(OH)^2$.

Dioxydiphényle et isomères (6)..... $C^{12}H^8=(OH)^2$
Dioxydiphénylméthanes (2 isomères)..... $C^{13}H^{10}=(OH)^2$,
Dioxydibenzyle et isomères (5)..... $C^{14}H^{12}=(OH)^2$,
Diphénoldiméthylméthane..... $C^{15}H^{14}=(OH)^2$,
Bithymol et isomères (3)..... $C^{20}H^{24}=(OH)^2$.
.....

Sixième famille : Phénols $C^nH^{2n-16}O^2$ ou $C^nH^{2n-18}=(OH)^2$.

Diphénolphénylméthane..... $C^{13}H^8=(OH)^2$,
Dioxystilbène et isomères (5)..... $C^{14}H^{10}=(OH)^2$,
Propylènediphénol..... $C^{15}H^{12}=(OH)^2$,
Éthylènedithymol..... $C^{22}H^{26}=(OH)^2$.

Septième famille : Phénols $C^nH^{2n-18}O^2$ ou $C^nH^{2n-20}=(OH)^2$.

Dioxyanthracène et isomères (7)..... $C^{14}H^8=(OH)^2$.
....

Onzième famille : Phénols $C^nH^{2n-26}O^2$ ou $C^nH^{2n-28}=(OH)^2$.

Binaphtols (3 isomères)..... $C^{20}H^{12}=(OH)^2$.
.....

Troisième ordre. — Phénols triatomiques.

Première famille : Phénols benzéniques, $C^nH^{2n-6}O^2$ ou $C^nH^{2n-9}=(OH)^3$.

Dioxyphénol et isomères (7)..... $C^6H^3=(OH)^3$,
Méthyldioxyphénols (3 isomères)..... $C^7H^5=(OH)^3$,
Diméthyldioxyphénols..... $C^8H^7=(OH)^3$,
Triméthyldioxyphénol et isomères (3)..... $C^9H^9=(OH)^3$,
Tétraméthylphloroglucine..... $C^{10}H^{11}=(OH)^3$,
Pentaméthylphloroglucine..... $C^{11}H^{13}=(OH)^3$,
Hexaméthylphloroglucine..... $C^{12}H^{15}=(OH)^3$.
.....

Quatrième famille : Phénols $C^nH^{2n-12}O^3$ ou $C^nH^{2n-15}=(OH)^3$.

Trioxynaphtalines (2 isomères)..... ..... $C^{10}H^5=(OH)^3$.

Neuvième famille : Phénols $C^nH^{2n-22}O^3$ ou $C^nH^{2n-25}\equiv(OH)^3$.

Triphénolméthane..... $C^{19}H^{13}\equiv(OH)^3$,
Diphénolcrésolméthane et isomère..... $C^{20}H^{15}\equiv(OH)^3$,
Trioxytritolyléthanes (3 isomères)..... $C^{23}H^{21}\equiv(OH)^3$.

Quatrième ordre. — Phénols tétratomiques.

Première famille : Phénols benzéniques, $C^nH^{2n-6}O^4$ ou $C^nH^{2n-10}\equiv(OH)^4$.

Tétraoxybenzol (3 isomères)..... $C^6H^2\equiv(OH)^4$,
Méthyltétraoxybenzol..... $C^7H^4\equiv(OH)^4$,
Propyltétraoxybenzol..... $C^9H^8\equiv(OH)^4$.

Deuxième famille : Phénols $C^nH^{2n-8}O^4$ ou $C^nH^{2n-12}\equiv(OH)^4$.

Propényltétraoxybenzols..... $C^9H^6\equiv(OH)^4$,
Naphtènetétrol..... $C^{10}H^8\equiv(OH)^4$,
Méthylnaphtènetétrol..... $C^{11}H^{10}\equiv(OH)^4$.

Cinquième famille : Phénols $C^nH^{2n-14}O^4$ ou $C^nH^{2n-18}\equiv(OH)^4$.

Birésorcine et isomères (5)..... $C^{12}H^6\equiv(OH)^4$,
Tétraoxydiphénylméthane et isomères (3)..... $C^{13}H^8\equiv(OH)^4$,
Tétraoxyditolyle et isomère..... $C^{14}H^{10}\equiv(OH)^4$.

Neuvième famille : Phénols, $C^nH^{2n-22}O^4$ ou $C^nH^{2n-26}\equiv(OH)^4$.

Tétraoxytriphénylméthane..... $C^{19}H^{12}\equiv(OH)^4$.

Sixième ordre. — Phénols hexatomiques.

Première famille : Phénols benzéniques, $C^nH^{2n-6}O^6$ ou $C^nH^{2n-12}(OH)^6$.

Hexaoxybenzol..... $C^6(OH)^6$.

Cinquième famille : Phénols, $C^nH^{2n-14}O^6$ ou $C^nH^{2n-20}(OH)^6$.

Hexaoxybiphényle et isomères (4)..... $C^{12}H^4(OH)^6$,
Hexaoxydiphénylméthane..... $C^{13}H^6(OH)^6$.

Neuvième famille : Phénols $C^nH^{2n-22}O^6$ ou $C^nH^{2n-28}(OH)^6$.

Hexaoxytriphénylméthane et isomère..... $C^{19}H^{10}(OH)^6$,
Éthényltripyrocatéchine et isomères (3)..... $C^{20}H^{12}(OH)^6$.

Huitième ordre. — Phénols octatomiques.

Phénols, $C^nH^{2n-22}O^8$ ou $C^nH^{2n-30}(OH)^8$.

Octo-oxytriphénylméthane et isomère..... $C^{19}H^8(OH)^8$,

A. — Premier ordre : Phénols monoatomiques.

§ 3. — Phénol ordinaire.

C^6H^6O ou C^6H^5–OH. $CH\begin{matrix}\diagup CH{=}CH\diagdown\\ \diagdown CH{-}CH\diagup\end{matrix}C$–OH.

1. Le phénol a été découvert par Runge en 1834 dans le goudron de houille ; mais c'est surtout à Laurent que l'on doit la connaissance des points principaux de son histoire. Sa synthèse méthodique a été faite d'abord par M. Church,

puis par Dusart, Wurtz et Kékulé. On l'a désigné sous différents noms : *alcool phénylique*, *acide phénique*, *acide carbolique*, *hydrate de phényle*, *benzophénol*.

2. Synthèse. — Le phénol présente avec la *benzine*, C^6H^6, les mêmes relations que l'alcool méthylique, CH^4O, avec le formène, CH^4. Le phénol, en effet, a été obtenu synthétiquement au moyen des réactions suivantes :

1° Avec le *dichlorure de benzine*, $C^6H^6Cl^2$, qui prend naissance quand on fait agir sur la benzine un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. Traité par la potasse alcoolique, ce corps donne le phénol (M. Church) :

$$C^6H^6Cl^2 + 2KOH = C^6H^6O + 2KCl + H^2O.$$

2° En traitant un *benzolsulfonate* par la potasse fondante (Dusart, Wurtz et Kékulé) :

$$C^6H^5\text{-}SO^3K + KOH = C^6H^5\text{-}OH + SO^3K^2.$$

3° Quand on dirige un courant d'*oxygène* sec ou d'air sec dans la *benzine* portée à l'ébullition et additionnée de chlorure d'aluminium anhydre (MM. Friedel et Crafts) :

$$C^6H^6 + O = C^6H^6O.$$

4° Dans l'oxydation de la benzine par l'eau oxygénée ou l'ozone (M. Leeds).

5° En décomposant par l'eau bouillante les *sels du diazobenzol*, dérivé diazoïque obtenu en faisant agir l'acide nitreux sur l'aniline ; il se produit de l'azote, de l'acide nitrique et du phénol :

(Sulfate de diazobenzol) $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}SO^4H + H^2O = Az^2 + SO^4H^2.$

6° Dans l'action de l'acide nitreux sur l'*aniline*, $C^6H^5\text{-}AzH^2$:

$$C^6H^5\text{-}AzH^2 + AzO^2H = C^6H^5\text{-}OH + Az^2 + H^2O,$$

par une réaction qui est une conséquence de la précédente, l'acide nitreux changeant d'abord les sels d'aniline en sels de diazobenzol, que l'eau décompose ensuite :

$$\underset{\text{Sulfate d'aniline}}{C^6H^5\text{-}AzH^2\text{-}SO^4H^2} + AzO^2H = \underset{\text{Sulfate de diazobenzol}}{C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}SO^4H} + 2H^2O.$$

L'aniline pouvant être obtenue avec la benzine, les deux réactions précédentes constituent encore des synthèses du phénol (P. Griess).

7° Dans l'action de la vapeur d'*eau* sur la *benzine* au rouge, surtout en présence d'un alcali (M. Berthelot), il se forme un peu de phénol.

8° En faisant absorber l'acétylène par l'acide sulfurique fumant, et décomposant par l'hydrate de potasse fondu l'acétylénosulfate de potasse (M. Berthelot). L'iséthionate de potasse fournit également une petite quantité de phénol dans les mêmes conditions.

3. Formation par analyse. — Le benzophénol prend naissance dans la décomposition par la chaleur des *acides oxybenzoïques* ou de leurs sels :

(Acide oxybenzoïque) $CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}OH = CO^2 + C^6H^5\text{-}OH.$

Par des décompositions plus compliquées, il se produit dans des circonstances très variées, telles que la distillation sèche du benjoin, de la résine de *Xanthorrhea hastilis*, du bois, de la houille, etc., ou bien l'action de la chaleur rouge sur l'alcool, sur l'acide acétique, etc.

Il se forme également dans la destruction des matières albuminoïdes par le suc pancréatique.

4. États naturels. — Le benzophénol se rencontre dans le castoréum, qui lui doit en partie son odeur particulière, ainsi que dans l'urine des herbivores ; enfin il prend naissance dans diverses fermentations.

5. Préparation. — L'industrie extrait le phénol des portions du goudron de houille ou de lignite, qui bouillent entre 150° et 200°. On agite ces produits avec une liqueur chargée de 20 à 25 pour 100 de soude caustique, que l'on remplace parfois partiellement ou entièrement par la chaux. Le benzophénol et ses homologues, qui l'accompagnent dans le goudron, se dissolvent dans la liqueur alcaline à l'état de phénolates solubles. Après repos, on décante celle-ci pour la séparer des hydrocarbures qui la surnagent, on la dilue pour précipiter les hydrocarbures qui sont notablement solubles dans les solutions concentrées des phénolates ; après un nouveau dépôt et une nouvelle décantation, la liqueur est additionnée de 1/6 ou 1/8 de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutraliser en précipitant entièrement les phénols; il se sépare des matières étrangères brunes, que l'on enlève après dépôt. On ajoute ensuite une seconde quantité d'acide, égale à la première ; elle détermine la séparation des homologues du phénol avant celle du phénol lui-même ; on recueille par décantation l'huile obtenue. En acidulant enfin la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique en excès, tout le phénol se sépare et se rassemble à la surface en un liquide huileux et coloré. On le sèche par l'action d'un courant d'air insufflé dans le liquide porté à 150°, puis on le soumet à la distillation fractionnée. Le produit recueilli entre 175° et 185° cristallise en grande partie quand on le refroidit. On isole les cristaux, on les essore, puis on les purifie par fusion, cristallisation et essorage.

Le phénol des goudrons étant difficile à purifier, l'industrie fabrique synthétiquement du phénol pur en partant de la benzine cristallisable. Dans ce but, on fait réagir à 100°, en vases clos, munis d'agitateurs mécaniques, volumes égaux de benzine et d'acide sulfurique concentré. On reprend par l'eau, on neutralise par la chaux qui précipite l'acide sulfurique libre et change en sel de chaux soluble l'acide benzolsulfonique formé (voy. p. 153). Par double décomposition avec le carbonate de soude, le sel de chaux est changé en sel de soude, dont la solution filtrée est évaporée à sec, en ajoutant vers la fin un grand excès de soude caustique. La masse pâteuse que l'on obtient est ensuite chauffée entre 250° et 300° dans des chaudières en fer, munies d'agitateurs : le dérivé sulfoné est changé en phénol (voy. p. 407) ; en même temps le sulfite alcalin formé, étant oxydé par l'hydrate alcalin en excès, passe à l'état de sulfate avec dégagement d'hydrogène. On reprend le produit par un peu d'eau et on met en liberté le phénol, en ajoutant un excès d'acide sulfurique ; le produit se rassemble à la surface de la solution saline. On le décante, on le déshydrate en le chauffant dans le vide, puis on le distille dans le vide. En le chauffant vers 125° avec 3 pour 100 de litharge, on détruit les composés sulfurés, et, en particulier, le thiophénol, C^6H^5-HS, engendrés aux dépens du thiophène présent dans la benzine cristallisable employée. Enfin on le rectifie.

6. Propriétés physiques.— Le phénol est incolore ; il cristallise en belles aiguilles, de densité 1,066 à 15°, fusibles vers 42°. Sa densité à 0° est 1,0906 (liquide surfondu). Il bout à 181°,5. Il est formé depuis les éléments avec dégagement de + 34,5 Calories, dans l'état solide ; depuis la benzine liquide et l'oxygène, + 48,1 Calories.

Il possède une odeur caractéristique et une saveur brûlante. Incolore quand il est pur, il se colore d'ordinaire sous l'influence de la lumière, ce qui tient à

des traces de matières étrangères. Sa vapeur brûle dans l'air avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il tache le papier, mais s'évapore peu à peu. Il est caustique, antiseptique et toxique ; il précipite l'albumine et la gélatine.

La moindre trace d'humidité le liquéfie, et il forme avec l'eau un hydrate cristallisé, $C^6H^6O + 1/2\,H^2O$, fusible à 16° (Calvert). Cependant il est peu soluble dans l'eau (1 partie dans 14 parties d'eau à 16°) ; il est miscible avec l'alcool, l'éther, l'acide acétique. L'éther de pétrole, qui le dissout peu à froid et beaucoup à chaud, permet de l'obtenir en fines aiguilles.

Introduit dans l'économie, il passe dans l'urine, partie à l'état d'acide phénylsulfurique, partie à l'état libre, une petite proportion se trouvant oxydée et changée en pyrocatéchine et hydroquinone (voy. ci-dessous).

7. Action de la chaleur. — Il est assez stable sous l'action de la chaleur ; il se détruit cependant au rouge en donnant de la benzine et des homologues de la benzine, de la naphtaline, de l'anthracène et un peu de phénanthrène (M. Kramers).

I. — *Action des éléments.*

1. Hydrogène. — Le phénol, chauffé avec 20 parties d'acide iodhydrique à 280°, reproduit la *benzine* (M. Berthelot) :

$$C^6H^6O + 2\,HI = C^6H^6 + H^2O + I^2.$$

Une action plus énergique du même réactif donne naissance aux dérivés d'hydrogénation de la benzine.

2. Oxygène. — Oxydé par l'acide chromique ou le permanganate de potasse, le phénol donne la *phénoquinone*, $C^{18}H^{16}O^4$ ou $C^6H^4O^2,2\,C^6H^5\text{-}OH$; or cette dernière se forme par l'union directe du phénol avec la *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$.

L'eau oxygénée le change en deux oxyphénols, $C^6H^4(OH)^2$, la *pyrocatéchine* et l'*hydroquinone*, cette dernière engendrant elle-même de la *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$, par déshydrogénation (M. Malignon).

La potasse fondante lui enlève de l'hydrogène et le transforme en deux isomères, les *diphénols*, $C^{12}H^8(OH)^2$ (MM. Barth et Schreder) :

$$2\,C^6H^5\text{-}OH + O = OH\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}OH + H^2O.$$

Dans les mêmes conditions la soude donne deux oxyphénols, la *pyrocatéchine* et la *résorcine*, ainsi qu'un dioxyphénol, la *phloroglucine* (MM. Barth et Schreder).

3. Chlore. — Le chlore change le benzophénol en produits de substitution, qui ont été étudiés surtout par Laurent et par Kœrner. Nous citerons les suivants :

		T. de fusion.	T. d'ébullition.
Chlorophénol ortho....	$Cl_2\text{-}C^6H^4\text{-}OH_1$	7°	176°
— méta	$Cl_3\text{-}C^6H^4\text{-}OH_1$	28°	212°
— para.....	$Cl_4\text{-}C^6H^4\text{-}OH_1$	41°	217°
Dichlorophénol.....	$Cl^2_{2.4}\text{-}C^6H^3\text{-}OH_1$	43°	210°
—	$Cl^2_{2.6}\text{-}C^6H^3\text{-}OH_1$	65°	220°
Trichlorophénol.....	$Cl^3_{2.4.6}\text{-}C^6H^2\text{-}OH_1$	68°	244°
—	$Cl^3_{2.3.5}\text{-}C^6H^2\text{-}OH_1$	54°	253°
Tétrachlorophénol.....	$Cl^4_{2.3.4.6}\text{-}C^6H\text{-}OH_1$	152°	278°
Pentachlorophénol.....	$C^6Cl^5\text{-}OH$	186°	310°

Ces composés ont des propriétés acides de plus en plus marquées ; ils donnent lieu à des isoméries nombreuses. Au contact de la potasse en fusion, ils n'échangent que difficilement leur chlore contre le groupe OH (voy. p. 401).

L'action à la fois chlorurante et oxydante d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse change le phénol en un corps qui se produit, dans les mêmes circonstances, aux dépens de la plupart des composés aromatiques, la *benzoquinone perchlorée*, $C^6Cl^4O^2$ (W. Hofmann).

4. Brome. — Le brome donne également des dérivés de substitution, analogues aux dérivés chlorés (Kœrner).

La substitution du brome à l'hydrogène dans le phénol s'opère, pour les trois premiers atomes d'hydrogène remplacés, avec des dégagements de chaleur sensiblement proportionnels aux nombres d'atomes de brome substitués, soit 12,3 Calories, 20,9 Calories, et 31,1 Calories ; chaque substitution développant à peu près, 10,5 Calories. Mais la proportionnalité disparaît pour les substitutions suivantes, qui produisent des dégagements de chaleur bien plus faibles. Ces différences expliquent la stabilité prépondérante du phénol tribromé.

Si, en effet, dans une solution aqueuse de phénol au centième, on verse de l'eau de brome en évitant un excès, il se précipite des aiguilles jaunes de phénol tribromé, $C^6H^3Br^3O$. Quand on fait intervenir, au contraire, un excès de brome, il se précipite avec le tribromophénol un autre composé, que l'on désigne sous le nom de *tribromophénolbrome*, et que l'on représente par la formule $C^6H^2Br^3$-OBr, laquelle en fait un éther hypobromeux.

Le *phénol tribromé*, $C^6H^3Br^3O$, obtenu comme il vient d'être dit, cristallise dans l'alcool faible en très longues aiguilles fusibles à 95° ; il se sublime facilement. Les alcalis le dissolvent. On l'emploie en médecine sous le nom de *bromol*.

Le *tribromophénolbrome* cristallise, dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, en aiguilles jaunes, fusibles à 118°.

Les phénols chlorés et bromés possèdent des propriétés antiseptiques plus marquées encore que celles du phénol.

L'iode forme aussi des phénols iodés, mais indirectement. Quand on ajoute en excès une dissolution étendue d'iode à une liqueur tiède, contenant du phénol en présence d'un excès de soude, il se précipite un corps rouge violacé, le *di-iodophénoliode*, $C^6H^3I^2$-OI. Celui-ci a été employé comme antiseptique en remplacement de l'iodoforme, sous le nom d'*annidaline*, attribué depuis au dérivé correspondant du thymol.

On a fondé sur les réactions données par le brome et par l'iode avec le phénol des méthodes volumétriques de dosage de ce composé.

5. Métaux et bases. — Le phénol est neutre au tournesol. Il ne décompose pas les carbonates. Il se dissout dans les hydrates alcalins, dans l'ammoniaque et même dans les carbonates alcalins ; mais il ne se dissout pas dans le carbonate d'ammoniaque. L'acide carbonique en excès le sépare de ses solutions alcalines.

Il n'est pas attaqué par les métaux ordinaires ; cependant les métaux alcalins se dissolvent dans le phénol (Laurent), avec dégagement d'hydrogène et formation de *phénates* ou *phénolates :* le *phénol sodé*, C^6H^5-ONa, et le *phénol potassé*, C^6H^5-OK, sont cristallisés en aiguilles et très solubles dans l'eau.

On obtient également des phénates en faisant agir le phénol sur les alcalis caustiques, sur les terres alcalines et sur divers oxydes métalliques. C'est ainsi que l'hydrate de chaux se dissout dans une solution de phénol.

Les phénates alcalins se préparent d'ordinaire en dissolvant simultanément

dans l'eau molécules égales de phénol et d'oxyde alcalin, puis évaporant et desséchant le résidu; ils sont hygroscopiques.

La chaleur de formation des phénates est caractéristique : le phénol dissous dégage + 7,9 Calories en s'unissant avec les bases alcalines étendues, soit à peu près la moitié de la chaleur dégagée par les acides forts. Aussi les phénates sont-ils décomposés par ces acides.

La plupart des phénates sont solubles et stables : l'eau froide ne les décompose pas, comme elle fait pour les alcoolates alcalins.

II. — *Action des acides.*

1. Le phénol se combine directement aux acides, avec séparation d'eau et formation de composés comparables aux éthers des alcools monoatomiques (M. Berthelot) ; tels sont le phénol acétique et le phénol benzoïque :

$$C^6H^5\text{-}OH + C^2H^3O^2\text{-}H = C^6H^5\text{-}C^2H^3O^2 + H^2O ;$$
$$C^6H^5\text{-}OH + C^7H^5O^2\text{-}H = C^6H^5\text{-}C^7H^5O^2 + H^2O.$$

Toutefois la limite de l'éthérification directe étant fort peu élevée (voy. p. 400), c'est par voie indirecte que l'on opère d'ordinaire l'éthérification du phénol, c'est notamment par l'emploi des chlorures acides (voy. p. 255). On verra plus loin que certains acides effectuent en outre, avec le phénol, des réactions autres qu'une éthérification.

2. Les réactions susceptibles de fournir les éthers à hydracide, par exemple celle du perchlorure de phosphore sur le phénol, donnent la benzine monochlorée, monobromée ou monoiodée :

$$C^6H^5\text{-}OH + HCl = C^6H^5Cl + H^2O.$$

Ces derniers produits se distinguent des autres éthers à hydracide par la résistance qu'ils présentent à la plupart des réactifs.

3. Certains acides, des acides minéraux principalement, exerçant, en dehors de l'éthérification, des actions spéciales sur le phénol, nous nous occuperons d'abord de ces actions. Nous étudierons ensuite les éthers du phénol.

III. — *Action de l'acide sulfurique.*

1. Non seulement l'acide sulfurique concentré peut éthérifier le phénol, mais il se combine directement à lui, avec élimination d'eau, pour donner des *dérivés sulfonés*, à la manière de la benzine (voy. p. 152). D'autres corps sulfoniques analogues ont été obtenus indirectement et complètent la liste suivante :

Acides phénolsulfoniques (ortho, méta, para)....	$OH\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3H$,
Acides phénoldisulfoniques (α et β).....	$OH\text{-}C^6H^3\text{=}(SO^3H)^2$,
Acide phénoltrisulfonique.....	$OH\text{-}C^6H^2\text{=}(SO^3H)^3$,
Acide phénoltétrasulfonique.....	$OH\text{-}C^6H\equiv(SO^3H)^4$.

Si l'on fait agir sur le phénol l'acide sulfurique concentré, il se produit les acides monosulfoniques ortho et para. Le premier est d'autant plus abondant qu'on a opéré à plus basse température : il se forme presque seul à la température ordinaire, tandis qu'une température de 100°, prolongée longtemps, donne seulement l'isomère para (Kekulé).

Les acides phénolsulfoniques ont été appelés *acides phénylsulfuriques*, *acides*

oxyphénolsulfureux, etc. Ils sont isomères avec l'éther-acide phénylsulfurique (voy. p. 416).

2. Acide orthophénolsulfonique, OH_1-C^6H^4-SO^3H_2 (Laurent). — Il s'obtient en abandonnant à froid pendant quelques jours un mélange à poids égaux de phénol et d'acide sulfurique concentré. On dilue le produit par l'eau froide, on sature par la chaux, on sépare le sulfate de calcium insoluble, puis, par double décomposition avec le carbonate de potassium, on change les phénolsulfonates de calcium solubles en sels de potassium. Ces derniers cristallisent par évaporation : il se dépose d'abord des tables hexagonales, anhydres, de paraphénolsulfonate de potassium, puis des cristaux hydratés, efflorescents, d'orthophénolsulfonate.

L'acide orthophénolsulfonique libre est cristallisable par évaporation à froid. A l'ébullition de sa solution, il se change en isomère para. Il est plus antiseptique que le phénol et est employé comme tel sous les noms d'*aseptol* ou de *sulfocarbol*.

Les sels de l'acide orthophénolsulfonique, traités par la potasse fondante à 310°, donnent l'*orthoxyphénol* ou *pyrocatéchine*, OH_1-C^6H^4-OH_2 (voy. p. 417).

3. Acide paraphénolsulfonique, OH_1-C^6H^4-SO^3H_4. — On a vu plus haut sa production ; il se forme à peu près seul quand on opère à 150°. Il est cristallisable et forme des sels nettement cristallisés. Il n'est pas antiseptique.

Les sels alcalins de l'acide paraphénolsulfonique, plus ou moins mélangés de ceux de l'isomère ortho, étant traités par l'eau chargée de chlorure d'iode, donnent un dépôt cristallin de *paraphénolsulfonate de potassium di-iodé*, OH_1-$C^6H^2I^2_{2,5}$-SO^3K_4, lequel est employé comme antiseptique sous le nom de *sozoïodol*.

A partir de 320°, la potasse fondante n'attaque pas encore les sels de l'acide paraphénolsulfonique ; à plus haute température, il se forme du *diphénol*, OH-C^6H^4-C^6H^4-OH, phénol diatomique dérivé du diphényle, C^6H^5-C^6H^5. Il ne se produit pas de *paraoxyphénol* ou *hydroquinone*, OH_1-C^6H^4-OH_4.

L'acide paraphénolsulfonique, oxydé par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, produit la *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$.

Le *paraphénolsulfonate de zinc*, $(OH\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3)^2{=}Zn + 8\,H^2O$, s'obtient par double décomposition entre le sel de calcium correspondant (voy. ci-dessus) et le sulfate de zinc. Il forme des cristaux volumineux et est utilisé en médecine.

4. Acide métaphénolsulfonique, OH_1-C^6H^4-SO^3H_3. — Le troisième isomère s'obtient par voie indirecte : on le produit en décomposant partiellement par la potasse fondante, à 170°-180°, un sel de l'*acide métabenzoldisulfonique* :

$$SO^3K_1\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3K_3 + KOH = OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3K_3 + SO^3K^2.$$

Par une réaction effectuée à 250°, les deux groupes sulfonés engendrent chacun une fonction phénolique, et il se produit le *métaoxyphénol* ou *résorcine*, OH_1-C^6H^4-OH_3.

L'acide libre est cristallisé.

Les sels, traités par la potasse fondante à 250°, fournissent la résorcine ; cela résulte de ce qui vient d'être dit.

5. Acide phénoltrisulfonique, $OH\text{-}C^6H^2{\equiv}(SO^3H)^3$. — Il se produit dans l'action exercée à chaud sur le phénol par l'acide sulfurique concentré et additionné d'anhydride phosphorique. Il est cristallisé en prismes volumineux, contenant 3,5 molécules d'eau.

6. Les dérivés de substitution du phénol, halogénés ou nitrés, les éthers-oxydes du phénol et même certains de ses éthers-sels, donnent avec l'acide sulfurique des dérivés sulfonés analogues aux corps précédents.

7. Au contact simultané de l'acide sulfurique concentré et de l'acide oxalique, à chaud, le phénol se change en *aurine*, phénol-éther dérivé du triphénolcarbinol (voy. *Aurine*).

IV. — *Action de l'acide nitrique.*

1. Sous des concentrations et à des températures diverses, l'acide nitrique change le phénol en dérivés de substitution nitrée assez nombreux :

Phénols mononitrés (ortho, méta, para).. $OH-C^6H^4-AzO^2$,
Phénols dinitrés (6 isomères)..... $OH-C^6H^3\equiv(AzO^2)^2$,
Phénols trinitrés (4 isomères)..... $OH-C^6H^2\equiv(AzO^2)^3$.

Les substitutions nitrées, progressivement opérées dans le phénol, lui communiquent une réaction acide de plus en plus accentuée, qui permet aux phénols nitrés de décomposer les carbonates alcalins. Les phénols trinitrés sont de véritables acides.

Tandis que le phénol est aisément attaqué par le chlore pour donner des dérivés de substitution, les phénols nitrés ne sont attaqués par le chlore que très difficilement.

2. Phénols mononitrés. — Les dérivés ortho et para se forment simultanément dans l'action à froid de l'acide nitrique dilué sur le phénol :

$$OH-C^6H^5 + AzO^3H = OH-C^6H^4-AzO^2 + H^2O.$$

Dans un mélange de 2 parties d'acide nitrique ($D = 1{,}34$) et de 4 parties d'eau, refroidi vers 0°, on introduit peu à peu 1 partie de phénol, en agitant; celui-ci se dissout d'abord, mais bientôt une huile brune se sépare de la liqueur. On isole cette huile, on la lave à l'eau en neutralisant par le carbonate de soude, puis on la distille dans un courant de vapeur d'eau : l'orthonitrophénol est entraîné par la vapeur. L'isomère para ne l'est pas.

Le dérivé para est d'autant plus abondant que l'action de l'acide nitrique a été opérée à température plus basse.

L'*orthonitrophénol*, $OH_1-C^6H^4-AzO^2{}_2$ (W. Hofmann), ou *nitrophénol volatil*, forme de grands prismes jaunes de soufre, à odeur aromatique, de densité 1,447, fondant à 44°,3; il bout à 214°. Il est plus fortement acide que ses isomères.

Le *paranitrophénol*, $OH_1-C^6H^4-AzO^2{}_4$ (Fritsche), ou *isonitrophénol*, est purifié par cristallisation, d'abord dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis dans l'eau chaude. Il forme de longues aiguilles rhomboïdales, incolores, inodores, de densité 1,468. Sec, il fond à 114°; sous l'eau, il se liquéfie dès 40°.

Le *métanitrophénol*, $OH_1-C^6H^4-AzO^2{}_3$ (M. Bantlin), s'obtient indirectement en faisant agir l'acide nitreux sur la *métanitraniline*, $AzH^2{}_1-C^6H^4-AzO^2{}_3$; il est cristallisé, jaune, fusible à 96°. Il bout vers 194° en s'altérant.

La vapeur d'eau ne l'entraîne pas à la distillation.

Les trois nitrophénols, sous l'action de l'hydrogène naissant, sont changés respectivement en phénols-alcalis, les *aminophénols* ou *amidophénols*, $OH-C^6H^4-AzH^2$, par une réaction analogue à celle qui change la nitrobenzine en aniline (voy. p. 151).

3. Phénols dinitrés. — Le *phénol dinitré ordinaire* (Laurent), $OH_1-C^6H^3\equiv(AzO^2)^2{}_{2.4}$,

se forme dans l'action de l'acide nitrique sur le phénol ou sur les phénols nitrés, ortho et para. Il cristallise en tables rectangulaires, fusibles à 113° et distille avec la vapeur d'eau.

Trois autres phénols dinitrés se produisent dans l'action de l'acide nitrique sur le métanitrophénol (M. Bantlin); ils fondent à 104°, 134° et 141°. Par l'action prolongée de l'acide nitrique sur ces dérivés nitrés, il se forme de la *trinitrorésorcine*, $(AzO^2)^3{}_{2.4.6}{\equiv}C^6H{-}(OH)^2{}_{1.3}$.

4. Phénols trinitrés. — En soumettant à l'action de l'acide nitrique certains phénols mononitrés ou dinitrés, on obtient trois phénols trinitrés qui présentent beaucoup moins d'intérêt que le quatrième isomère ; celui-ci prend naissance dans l'action directe de l'acide nitrique sur le phénol et est connu sous des noms très variés : *phénol trinitré ordinaire*, *acide picrique*, *phénol trinitré symétrique*, *acide carbazotique*, *amer de Welter*, *acide chrysolépique*, *acide nitrophénétique*, *amer d'indigo*, etc.

5. Acide picrique, $OH_1{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3{}_{2.4.6}$. — Le phénol trinitré ordinaire a été obtenu d'abord par Woulfe, en 1771, dans l'action de l'acide nitrique sur l'indigo. Welter l'a préparé à l'état de pureté, dès 1799, en faisant agir l'acide nitrique sur la soie. C'est Laurent qui a reconnu ses relations avec le phénol.

Il prend naissance dans l'action de l'acide nitrique sur le phénol ou sur divers dérivés du phénol, ainsi que sur la soie, l'indigo, l'aloès, la poix, différentes résines, etc.

On peut le préparer en faisant bouillir le phénol avec l'acide nitrique,

$$OH{-}C^6H^5 + 3\,AzO^3H = OH{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3 + 3\,H^2O,$$

jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, concentrant et laissant cristalliser. Toutefois, cette réaction étant trop énergique et pouvant devenir dangereuse, il vaut mieux, ainsi qu'on le pratique dans l'industrie, faire agir l'acide nitrique, non pas sur le phénol libre, mais sur les dérivés sulfonés qu'il engendre au contact de l'acide sulfurique concentré (voy. p. 411).

En grand, on chauffe à 100°, dans des vases de grès, 3 parties de phénol et 5 parties d'acide sulfurique concentré ; quand la combinaison sulfonée est formée, le produit étant devenu soluble dans l'eau, on laisse refroidir le mélange, et on l'étend de 8 parties d'eau ; on verse enfin le tout, par petites portions, dans 21,5 parties d'acide nitrique, de densité 1,26. On laisse réagir et l'on termine en chauffant tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Le mélange se sépare alors en deux couches, dont l'une, huileuse, se prend en masse par le refroidissement. Les cristaux égouttés sont soumis à une cristallisation dans l'eau bouillante, puis transformés en sel de soude, que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. On termine en faisant cristalliser de nouveau l'acide picrique dans l'eau bouillante.

L'acide picrique a une saveur fort amère. Sa densité est 1,763. Il se dissout dans 160 parties d'eau à 5°, dans 81 parties à 20°. Il est assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le toluène, ainsi que dans l'acide nitrique chaud. Chauffé, il fond à 122°,5, et peut même être sublimé, quand on opère sur de très petites quantités ; mais, si la quantité est un peu notable, ou si l'acide est chauffé brusquement, il détone très violemment. Cette propriété a donné lieu à des accidents graves ; elle est utilisée par l'artillerie.

Le phénol trinitré a un pouvoir colorant très intense : 1 milligramme colore sensiblement 1 litre d'eau. Il est employé pour teindre en jaune la laine et la soie, sur lesquelles il se fixe directement.

Le phénol trinitré est, avons-nous dit, un acide caractérisé; il rougit le tournesol. Ses sels sont jaunes ou orangés ; certains font explosion par la chaleur. Son union avec les bases dégage, dans l'état de solution, à peu près les mêmes quantités de chaleur que celle de l'acide azotique étendu, soit + 13,7 Calories avec la potasse ou la soude (M. Berthelot).

Le *picrate de potassium*, $KO\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3$, cristallise en longues aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool, solubles seulement dans 260 parties d'eau à 15°. En raison de cette faible solubilité, la formation de ce composé permet de caractériser les sels de potassium. Le picrate de potassium détone énergiquement sous l'influence de la chaleur ou du choc ; il entre dans la composition de divers mélanges explosifs.

Le *picrate de sodium*, $NaO\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3$, cristallise facilement, ainsi que le *picrate d'ammonium*, $AzH^4O\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzH^3)^3$. Ce dernier est combustible à la manière d'une résine ; il a été utilisé en pyrotechnie comme matière fusante.

6. L'hydrogène naissant change l'acide picrique en composés aminés.

C'est ainsi que l'hydrogène sulfuré, agissant sur une solution alcoolique de picrate d'ammoniaque, donne du soufre et le sel ammoniacal de l'*acide picramique*, c'est-à-dire du *dinitro-aminophénol*, $OH\text{-}C^6H^3(AzO^2)^2\text{-}AzH^2$, un des groupes AzO^2 étant changé en AzH^2 par l'hydrogène de l'acide sulfhydrique.

La même réaction, opérée en liqueur aqueuse, porte sur 2 molécules nitreuses et forme le sel ammoniacal du *nitrodiaminophénol*, $OH\text{-}C^6H^3(AzO^2){=}(AzH^2)^2$.

La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique est complète et conduit au *triaminophénol*, $OH\text{-}C^6H^3{\equiv}(AzH^2)^3$.

7. Lorsqu'on dissout 1 partie d'acide picrique et 2 parties de cyanure de potassium dans 9 parties d'eau, et qu'on chauffe quelque temps, la masse devient cristalline par le refroidissement. Les cristaux ainsi formés sont de l'*isopurpurate de potassium*, $C^8H^4KAz^5O^6$, ou *picrocyaminate de potassium*, dont la solution est rouge pourpre :

$$OH\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3 + 3\,CAzK + 3\,H^2O = C^8H^4KAz^5O^6 + CO^2 + AzH^3 + 2\,KOH.$$

L'acide isopurpurique lui-même n'a pas été isolé. Divers isopurpurates ont été préparés par double décomposition. Les isopurpurates ont été employés en teinture (*grenat soluble*) pour donner des nuances pourpres, mais on a dû abandonner leur emploi parce qu'ils sont explosibles par le choc.

8. L'acide picrique présente un certain nombre des réactions du phénol. Il peut notamment, comme ce dernier, former des éthers.

Le perchlorure de phosphore le change en une benzine trinitrée et chlorée, le *chlorure de picryle*, $Cl\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3$.

On a vu qu'il a la propriété de se combiner à divers carbures d'hydrogène, benzine, naphtaline, anthracène, etc.

V. — *Action de l'acide nitreux.*

1. L'acide nitreux, fourni par un nitrite au contact d'un acide, s'unit directement au phénol pour donner un dérivé de *substitution nitrosée*,

-AzO remplaçant -H ; on obtient ainsi un nitrosophénol (MM. Baeyer et Caro) :

$$OH\text{-}C^6H^5 + AzO^2H = OH\text{-}C^6H^4\text{-}AzO + H^2O.$$

C'est le *paranitrosophénol*, $OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}AzO_4$.

Le même composé se produit encore dans l'action du *chlorhydrate d'oxyammoniaque* sur une solution aqueuse ou alcoolique de *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$ (M. Goldschmidt) :

$$C^6H^4O^2 + OH\text{-}AzH^3\text{-}Cl = OH\text{-}C^6H^4\text{-}AzO + HCl + H^2O.$$

Or, d'une manière générale, l'oxyammoniaque, en agissant sur les aldéhydes, dont la benzoquinone se rapproche, produit des composés portant le nom générique d'*oximes* (voy. ce mot) ; le paranitrosophénol et la *benzoquinonoxime*, $HO\text{-}Az{=}C^6H^4{=}O$, sont donc identiques.

2. On le prépare, à l'état de sel de soude, en évaporant, lentement et à froid sur l'acide sulfurique, une solution alcoolique concentrée de 1 molécule d'alcool sodé, 1 molécule de phénol et 1 molécule d'éther amylnitreux. Traité par l'acide sulfurique dilué, le sel de soude fournit le nitrosophénol, qu'on isole par agitation avec l'éther, et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude.

3. Le paranitrosophénol forme de fines aiguilles incolores, se colorant rapidement à l'air et à la lumière. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, en produisant des liqueurs vertes. Chauffé, il fuse vers 120°-130°.

Le sel sodique cristallise avec $2H^2O$, en aiguilles rouges. Les sels des métaux lourds sont insolubles et de couleur foncée.

4. Oxydé par l'acide nitrique ou par le ferricyanure de potassium en liqueur alcaline, le paranitrosophénol se change en *paranitrophénol :*

$$OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}AzO_4 + O = OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2{}_4.$$

Réduit par l'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique), il donne, comme le paranitrophénol, le para-aminophénol :

$$OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}AzO_4 + 4H = OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}AzH^2{}_4 + H^2O.$$

Soumis à l'action du chlorhydrate d'oxyammoniaque, il donne la *quinonedioxime*, $HO\text{-}Az{=}C^6H^4{=}Az\text{-}OH$, par une réaction qui tendrait à faire considérer le corps dont il s'agit comme une monoxime plutôt que comme un dérivé nitrosé.

5. Ces réactions diverses sont fournies également par d'autres phénols avec l'acide nitreux.

VI. — *Éthers formés par les acides minéraux.*

1. Acide phénylsulfurique, $C^6H^5\text{-}SO^4H$. — C'est l'éther sulfurique acide du phénol ; il est isomère avec les acides phénolsulfoniques. Il s'obtient indirectement en faisant réagir au sein de l'eau, à 60°-70°, pendant sept ou huit heures, un phénate alcalin sur le pyrosulfate de potassium ; il se forme en même temps du phénylsulfate de potassium (M. Baumann) :

$$C^6H^5\text{-}OK + S^2O^7K^2 = C^6H^5\text{-}SO^4K + SO^4K^2.$$

L'acide phénylsulfurique libre est très instable et n'a pu être isolé ; l'eau et l'alcool le saponifient. Il se détruit déjà quand on cherche à décomposer ses solutions salines par l'acide chlorhydrique.

Le sel potassique cristallise dans l'alcool ; il est soluble dans 7 parties d'eau froide ; vers 150°-160°, il fond en se transformant en son isomère, le paraphénolsulfonate de potassium ; au contact de l'acide chlorhydrique, il fixe de l'eau en donnant du phénol et du sulfate acide de potassium.

L'acide phénylsulfurique existe à l'état de sel potassique dans l'urine des herbivores, et en moindre proportion dans celles d'homme et de chien (M. Baumann) ; il apparaît plus abondamment dans les urines après ingestion de phénol ou de composés phénoliques.

2. Éthers phénylphosphoriques. — Ces trois éthers sont l'*acide phénylphosphorique* bibasique, $C^6H^5\text{-}PO^4H^2$, l'*acide diphénylphosphorique* monobasique, $(C^6H^5)^2PO^4\text{-}H$, et l'*éther triphénylphosphorique* neutre, $(C^6H^5)^3PO^4$. Ils se produisent, avec de la benzine monochlorée, dans l'action opérée à chaud du perchlorure de phosphore sur le phénol.

L'*éther neutre* s'obtient aisément en dissolvant à une douce température le perchlorure de phosphore dans le phénol et versant le mélange dans l'eau (M. Jungfleisch). Il cristallise en prismes souvent volumineux, fusibles à 45°.

3. Éthers phénylcarboniques. — L'acide carbonique bibasique, CO^3H^2, donne deux éthers du phénol : l'un acide, $C^6H^5\text{-}CO^3\text{-}H$, et l'autre neutre $C^6H^5\text{-}CO^3\text{-}C^6H^5$.

4. Le premier, l'*acide phénylcarbonique*, n'est connu qu'à l'état de sels. Son sel de soude, $C^6H^5\text{-}CO^3\text{-}Na$, prend naissance quand on met en contact, à froid, du phénol sodé bien sec avec du gaz carbonique fortement comprimé, tel que le fournit le gaz carbonique liquéfié, maintenu en vase clos (M. R. Schmitt).

$$C^6H^5\text{-}ONa + CO^2 = C^6H^5\text{-}CO^3\text{-}Na.$$

Le *phénylcarbonate de soude* constitue une poudre cristalline. Il se décompose, au contact de l'eau, en gaz carbonique, phénol, phénol sodé et bicarbonate de soude :

$$2\,C^6H^5\text{-}CO^3\text{-}Na + H^2O = CO^2 + C^6H^5\text{-}OH + C^6H^5\text{-}ONa + CO^3NaH.$$

Chauffé à 120°, sous la pression normale, il se dédouble en gaz carbonique et phénol sodé, par une réaction inverse de sa formation. Si on le chauffe en vase clos, et mieux en présence de gaz carbonique sous pression, à 120°-130°, il se transforme intégralement en son isomère le *salicylate de soude*, $OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2Na_2$ (M. R. Schmitt), par une réaction sur laquelle est fondée l'une des fabrications actuelles du salicylate de soude :

$$\underset{\text{(Phénylcarbonate)}}{C^6H^5\text{-}CO^3Na} = \underset{\text{(Salicylate).}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2Na}$$

5. L'*éther neutre diphénylcarbonique* ou *carbonate de phényle* s'obtient en chauffant à 150° le phénol avec l'oxychlorure de carbone, $COCl^2$, ou en faisant passer l'oxychlorure de carbone dans une solution aqueuse de phénol sodé :

$$2\,C^6H^5\text{-}ONa + COCl^2 = (C^6H^5)^2CO^3 + 2\,NaCl.$$

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 78°.

6. Éthers phénylsulfhydriques. — Les deux éthers sulfhydriques sont l'*éther sulfhydrique acide*, $C^6H^5\text{-}SH$, appelé aussi *phénylmercaptan*, *thiophénol* ou [*phenthiol*] et l'*éther sulfhydrique neutre*, $(C^6H^5)^2S$, ou *sulfure de phényle*.

Le *phénylmercaptan* s'obtient, avec d'autres composés, par l'action du sulfure de phosphore P^2S^5 sur le phénol (Kékulé). Il se forme aussi quand on chauffe un mélange de sulfure acide de potassium et de benzolsulfonate de sodium en léger excès ; entre autres actions, la suivante se réalise :

$$C^6H^5\text{-}SO^3Na + KSH = C^6H^5\text{-}SH + SO^3NaK.$$

On l'entraîne par distillation avec la vapeur d'eau et on le rectifie. C'est un liquide mobile, à odeur forte et repoussante, bouillant à 168°, de densité 1,078 à 14°. Les oxydants le changent aisément en éther neutre. L'hydrogène métallique du phénylmercaptan peut, comme pour les mercaptans des alcools

(voy. p. 264), être remplacé par un métal tel que le plomb, le mercure ou l'argent, par simple contact avec un sel.

Le *sulfure de phényle* accompagne le phénylmercaptan dans les produits de l'action du sulfure de phosphore sur le phénol. On vient de voir que l'oxydation ménagée de l'éther acide le produit. C'est un liquide à odeur alliacée, de densité 1,130 à 0°, bouillant à 293°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, miscible à l'éther. Les oxydants le changent en acide benzolsulfonique. L'hydrogène naissant le transforme en phénylmercaptan.

7. Un *bisulfure de phényle*, $(C^6H^5)^2=S^2$, se produit quand on traite par l'iode le sel de potassium du phénylmercaptan. Il est cristallisé et fusible à 60°.

8. Isomère de l'éther phénylcyanhydrique. — Par analogie avec ce qui a lieu pour les alcools, lorsqu'on cherche à préparer l'éther cyanhydrique du phénol, on n'obtient qu'un isomère, le *nitrile benzoïque*, C^6H^5-CAz (voy. ce mot).

VII. — *Éthers formés par les acides organiques.*

1. Éther phénylacétique, C^6H^5-$C^2H^3O^2$. — Il résulte de l'action du chlorure acétique sur le phénol :

$$C^6H^5\text{-}OH + C^2H^3O\text{-}Cl = C^6H^5\text{-}C^2H^3O^2 + HCl.$$

Il est huileux, possède une odeur agréable et bout à 193°.

Chauffé avec l'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc, le phénol se change en une matière amorphe, rouge carmin, la *phénacétéine* ou *phénacétoline*, $C^{16}H^{12}O^2$, que l'on emploie comme indicateur en alcalimétrie, la solution étant jaune avec les acides et rouge avec les alcalis :

$$2\,C^6H^6O + C^4H^6O^3 = C^{16}H^{12}O^2 + 3\,H^2O.$$

2. Éther phénylsuccinique neutre, $(C^6H^5)^2=C^4H^4O^4$. — Il se produit de même par l'action du chlorure succinique sur le phénol. Il est en lamelles brillantes, fusibles à 118°. Il bout à 330°.

3. Éther phénylsalicylique, C^6H^5-$C^7H^5O^3$ ou C^6H^5-CO^2-C^6H^4-OH. — Cet éther, plus souvent nommé *salol*, et aussi *salicylate de phénol*, est fréquemment employé à cause de ses propriétés antiseptiques, qui ne sont accompagnées ni de causticité ni d'une odeur désagréable. On le fabrique par trois procédés différents.

1° Action à 120°-130° de l'*oxychlorure de phosphore*, $POCl^3$, sur un mélange de *phénol* et d'*acide salicylique*, mélange rendu préalablement homogène par fusion (M. Seifert) :

$$2\,OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H + 2\,C^6H^5\text{-}OH + POCl^3 = 2\,OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^6H^5 + PO^3H + 3\,HCl.$$

Acide salicylique — Phénol — Salol

L'oxychlorure de phosphore peut d'ailleurs être remplacé par le *perchlorure de phosphore*, PCl^5 :

$$3\,OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H + 3\,C^6H^5\text{-}OH + PCl^5 = 3\,OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^6H^5 + PO^3H + 5\,HCl;$$

vraisemblablement, les deux réactifs donnent d'abord avec l'acide salicylique du *chlorure salicylique*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}COCl$, qui réagit immédiatement sur le phénol pour l'éthérifier :

$$OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H + HCl = OH\text{-}C^6H^4\text{-}COCl + H^2O;$$

$$OH\text{-}C^6H^4\text{-}COCl + C^6H^5\text{-}OH = OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^6H^5 + HCl.$$

2° Action du *gaz chloroxycarbonique*, $COCl^2$, sur un mélange de *phénate de soude* et de *salicylate de soude* (M. Eckenroth) :

$$OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2Na + C^6H^5\text{-}ONa + COCl^2 = OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^6H^5 + 2\,NaCl + CO^2.$$

La réaction est vive et s'accomplit avec dégagement de chaleur; on chauffe seulement pour la terminer.

3° Action directe de l'*acide salicylique* sur le *phénol* de 160° à 240°, en enlevant l'eau constamment formée par l'éthérification. On entraîne cette eau en faisant passer un gaz inerte sec (M. Riedel). Il se forme probablement d'abord de l'anhydride salicylique qui éthérifie le phénol.

Dans tous les cas, on isole le salol en l'entraînant par la vapeur d'eau. On le fait cristalliser dans l'alcool.

Il constitue des tables rhomboïdales incolores, présentant une odeur agréable, fusibles à 42°. Il bout à 173° dans le vide ; il se décompose par ébullition sous la pression normale. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le chloroforme. Chauffé avec une solution alcaline caustique, il régénère le phénol et l'acide salicylique.

Au contact de l'acide sulfurique chaud, il se change en *xanthone* ou *oxydiphénylènecétone*, $C^{13}H^8O^2$ ou $\underline{CO\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}C^6H^4}$, produit de condensation que fournissent l'acide salicylique et le phénol.

Le *salol sodé*, $C^6H^5\text{-}CO^2\text{-}C^6H^4\text{-}ONa$, chauffé entre 280° et 300°, subit une modification isomérique et se change en *phénylsalicylate de soude*, $C^6H^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2Na$.

4. Éther phénylphtalique, $C^6H^5\text{-}CO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^6H^5$. — Il résulte de l'action du chlorure phtalique sur le phénol. Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 70°. Les alcalis le dédoublent en acide phtalique, $C^6H^4(CO^2H)^2$, et phénol. Il est isomère avec la *phénolphtaléine*, $C^{20}H^{14}O^4$, qui résulte de l'action de l'anhydride phtalique sur le phénol et est l'origine de matières colorantes importantes (voy. *Phénolphtaléine*).

VIII. — *Éthers-oxydes.*

1. Le phénol se combine aux alcools et aux phénols, avec élimination d'eau, pour donner des éthers mixtes ou éthers-oxydes, à la manière des alcools. Ces composés se forment, d'une façon générale, dans l'action des iodures alcooliques ou des sels des éthers sulfuriques acides des alcools, sur les phénates :

$$C^6H^5\text{-}ONa + CH^3\text{-}I = C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + NaI ;$$
$$C^6H^5\text{-}ONa + CH^3\text{-}SO^4Na = C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + SO^4Na^2.$$

Chauffés avec les hydracides, ils se résolvent en phénol et éther halogéné de l'alcool :

$$C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + HI = C^6H^5\text{-}OH + CH^3\text{-}I ;$$

l'ébullition avec les alcalis ne les dédouble pas.

A l'égard des halogènes, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, ces éthers se conduisent à la manière des carbures aromatiques.

2. Éther méthylphénylique, $C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3$. — Ce composé, plus souvent nommé *anisol*, a été découvert par Cahours. Il se produit dans les deux réactions formulées ci-dessus. Il se produit encore quand on distille sur la chaux ou la baryte les éthers mixtes méthyliques des trois acides oxybenzoïques, et en particulier l'*acide méthylorthoxybenzoïque* ou *méthylsalicylique*, et l'*acide méthylparaoxybenzoïque* ou *anisique* :

$$CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3 = CO^2 + C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3.$$

C'est un liquide à odeur agréable, de densité 0,991 à 15°, bouillant à 152°.

Les halogènes donnent avec lui des dérivés de substitution, l'acide sulfurique des dérivés sulfonés, etc.

L'acide nitrique le change en deux *anisols mononitrés*, AzO^2-C^6H^4-O-CH^3 (ortho et para), le premier en grandes aiguilles fusibles à 54° et bouillant vers 260°, le second fusible dès 9° et bouillant à 265°. Ces deux dérivés nitrés sont transformés par l'hydrogène naissant en amino-éthers méthylphényliques correspondants, AzH^2-C^6H^4-O-CH^3, les *anisidines*.

3. Éther éthylphénylique, C^6H^5-O-C^2H^5. — Découvert par Cahours, cet éther a été nommé d'abord *phénéthol* et *salythol*. Il se forme comme l'anisol, mais avec les éthers éthyliques.

On le prépare de préférence par l'action, à 150°, de molécules égales d'un éthylsulfate, de phénol et de soude caustique, cette dernière étant prise sous forme de lessive de densité 1,33; on isole le phénéthol par distillation.

C'est un liquide à odeur aromatique, de densité 0,982 à 0°, bouillant à 172°.

L'acide nitrique le change en *paranitrophénéthol*, AzO^2_4-C^6H^4-O-$C^2H^5_4$, cristallisant en prismes fusibles à 60° et bouillant à 283°; l'hydrogène naissant (Sn et HCl) change ce composé nitré en *para-aminophénéthol*, $AzH^2_{(4)}$-C^6H^4-O-$C^2H^5_{(1)}$, appelé aussi *paraphénétidine*. Les isomères de ce dérivé nitré (ortho et méta) peuvent être obtenus par éthérification des phénols nitrés correspondants.

4. Éther éthylènephénylique, $(C^6H^5\text{-O-})^2{=}C^2H^4$. — Il résulte de l'action du phénate de soude sur le *bromure d'éthylène*, $C^2H^4Br^2$. Il est cristallisé et fusible à 95°. L'*éther méthylènephénylique*, obtenu semblablement, est huileux et bout à 295°.

5. Éther phénylphénylique, C^6H^5-O-C^6H^5. — L'*oxyde de phényle* ou *éther phénylique* a été obtenu d'abord dans la distillation sèche du benzoate de cuivre (MM. List et Limpricht). Il prend également naissance dans l'action du phénol sur le sulfate de diazobenzol (M. Hofmeister) :

$$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}SO^4H + C^6H^5\text{-}OH = C^6H^5\text{-O-}C^6H^5 + SO^4H^2 + Az^2,$$

ainsi qu'en chauffant à 350°, en vases clos, le phénol additionné de chlorure d'aluminium anhydre (MM. Merz et Weith).

On le prépare en distillant le phénylate d'aluminium, $(C^6H^5\text{-O-})^3{=}Al$ (MM. Gladstone et Tribe).

C'est un liquide huileux, cristallisable par le froid en longs prismes fusibles à 28°. Il présente une odeur de géranium. Il est très stable et bout à 252°.

IX. — *Réactions diverses.*

Le perchlorure de fer colore en violet les solutions aqueuses de phénol. L'alcool empêche cette coloration de se produire.

Quand on tiédit la solution aqueuse du phénol, après l'avoir additionnée d'un quart de son volume d'ammoniaque, puis de quelques gouttes d'une solution de chlorure de chaux au vingtième, elle prend une coloration bleue.

L'eau bromée ajoutée à la solution aqueuse de phénol, même très diluée, donne un précipité jaune clair, floconneux, de phénol tribromé, $C^6H^3Br^3O$ (voy. p. 410).

Le phénol liquéfié par quelques gouttes d'eau, étant additionné d'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses, se colore en brun, puis en vert, et enfin en bleu intense.

L'azotate de mercure étant chauffé à l'ébullition avec du phénol, puis additionné d'une trace d'azotite alcalin et chauffé de nouveau, donne un précipité jaune, que l'acide azotique dissout en se colorant en rouge vif. L'acide salicylique agit ici comme le phénol.

Un copeau de sapin, trempé dans une solution aqueuse de phénol, puis dans l'acide chlorhydrique dilué, se colore en bleu lorsqu'on l'expose au soleil.

Enfin, quand on traite le phénol par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés, il se produit, par une réaction énergique et complexe, une masse brune autrefois employée en teinture, sous le nom de *phénicienne*, pour produire les nuances dites *havane*.

§ 4. — Crésylols.

C^7H^8O. $CH^3-C^6H^4-OH$.

1. MM. Williamson et Fairlie ont extrait du goudron de houille un corps accompagnant le phénol, mais bouillant un peu plus haut que lui. Ce corps a été nommé *phénol crésylique* et *hydrate de crésyle*. C'est en réalité un mélange de trois isomères, les *crésylols* (ortho, méta, para), phénols toluéniques, qui sont les premiers homologues du phénol benzénique. Les mêmes corps existent dans le goudron de bois. On les nomme encore *crésols*, *oxytoluènes*, *méthylphénols*.

On extrait les crésylols du goudron de houille dans le même traitement que l'on pratique pour l'extraction du phénol (voy. p. 408). On retire la totalité des composés phénoliques que renferme l'huile de houille en agitant celle-ci avec une liqueur alcaline; il se produit ainsi une dissolution alcaline de divers phénols. Quand on neutralise peu à peu cette liqueur par un acide, les homologues du phénol se séparent les premiers, le phénol ne se précipitant qu'après eux. On recueille donc le liquide huileux, brun, qui se précipite avant le phénol; il est composé surtout des trois crésylols, si l'on a eu soin d'éliminer, au commencement de la neutralisation, les matières brunes que la neutralisation sépare en premier lieu. Le paracrésylol domine dans le mélange. On sèche le produit et on le rectifie; il constitue alors le crésylol du commerce, ou *crésylol brut*, qui est employé comme antiseptique. On ne parvient pas, par distillation fractionnée, à isoler nettement les uns des autres les trois crésylols qui s'y trouvent.

Sous les noms de *créoline*, de *crésolyne* ou de *lysol*, on emploie comme désinfectant ce crésylol brut, dissous dans un alcali, dans du savon de résine ou dans du savon d'huile de lin. Le *solvéol* est une dissolution de crésylol brut dans du crésotinate alcalin. Le *solutol* est une liqueur dans laquelle un excès de crésylol brut est dissous dans sa combinaison sodique. Etc.

2. C'est par des réactions analogues à celles qui fournissent le phénol que l'on se procure les crésylols purs.

On obtient d'ordinaire chacun d'eux en faisant agir un alcali en fusion sur l'*acide toluolsulfonique* correspondant (Wurtz):

$$CH^3-C^6H^4-SO^3Na + NaOH = CH^3-C^6H^4-OH + SO^3Na^2,$$

ou bien encore en traitant par l'acide nitreux la toluidine correspondante :

$$CH^3-C^6H^4-AzH^2 + AzO^2H = CH^3-C^6H^4-OH + Az^2 + H^2O.$$

Dans le second cas on mélange 15 parties de *toluidine*, 15 parties d'acide

sulfurique et 500 parties d'eau ; on ajoute peu à peu 12 parties d'azotite de soude dissoutes dans l'eau, et on chauffe doucement en faisant passer dans le liquide un courant de vapeur d'eau. Finalement le crésylol est entraîné par la vapeur d'eau.

Les crésylols présentent avec le phénol les plus grandes analogies. Ils sont moins toxiques que le phénol et plus antiseptiques.

Le zinc en poussière les réduit à chaud et les change en *toluène*, CH^3-C^6H^5.

3. Orthocrésylol, CH^3_1-C^6H^4-OH_2. — En dehors des méthodes générales de production citées plus haut, l'orthocrésylol prend naissance, avec du propylène, dans l'action à chaud de l'anhydride phosphorique sur le *carvacrol* (voy. p. 425).

L'orthocrésylol existe, à l'état de sel potassique de son éther sulfurique acide, dans l'urine du cheval. Introduit dans l'économie, il se transforme pour la plus grande partie dans ce même sel, qui passe dans les urines.

L'orthocrésylol est cristallisé, incolore, fusible à 31° ; il bout à 190°,8. Comme ses isomères, il présente une odeur analogue à celle du phénol, mais plus désagréable. Il est insoluble dans l'ammoniaque et très soluble dans la benzine.

Oxydé par la potasse fondante, il donne l'*acide orthoxybenzoïque* ou *acide salicylique*, CO^2H_1-C^6H^4-OH_2 :

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}OH + 3O = CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}OH + H^2O ;$$

la chaîne latérale est oxydée avant le groupe phénylique, conformément à une règle générale pour les corps de ce genre.

Il est à remarquer cependant que tous les crésylols, ainsi d'ailleurs que les autres homologues du phénol, ne sont pas oxydés par le mélange de chromate et d'acide sulfurique, alors que les carbures correspondants le sont aisément. Il semble que l'existence de la fonction phénolique rende moins oxydable le carbone de la chaîne latérale. Il est intéressant d'ajouter que l'oxydabilité du groupe alkylé réapparaît quand la fonction phénolique est éthérifiée.

Comme le phénol, l'orthocrésylol fournit de nombreux dérivés de substitution, des éthers, etc.

Par l'acide nitrique, il forme un *dinitro-orthocrésylol*, CH^3-$C^6H^2(OH)$-$(AzO^2)^2$, dont le sel potassique est utilisé comme insecticide (*antinonine*) et comme matière colorante (voy. ci-après).

Le perchlorure de fer le colore en bleu.

4. Métacrésylol, CH^3_1-C^6H^4-OH_3. — En dehors des modes de production signalés plus haut, le métacrésylol se forme, avec du propylène, quand on chauffe le *thymol* avec l'anhydride phosphorique (MM. Engelhardt et Latschinoff) :

$$\underset{\text{Thymol}}{C^3H^7\text{-}C^6H^3(CH^3)\text{-}OH} = \underset{\text{Propylène}}{C^3H^6} + \underset{\text{Métacrésylol}}{CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}OH}.$$

Il se produit encore en oxydant par l'air le toluène bouillant, additionné de chlorure d'aluminium anhydre (MM. Friedel et Crafts).

C'est un liquide solidifiable à basse température en cristaux fusibles à + 4° ; il bout à 203°.

Oxydé par la potasse fondante, il donne l'*acide métaoxybenzoïque*, CO^2H_1-C^6H^4-OH_3. L'acide nitrique le change directement en un dérivé trinitré.

5. Paracrésylol, CH^3_4-C^6H^4-OH_4. — Ce troisième isomère est cristallisé en prismes fusibles à 36°, de densité 0,9962 à 0° ; il bout à 202°. La potasse en fusion le change en *acide paraoxybenzoïque*, CO^2H_4-C^6H^4-OH_4.

Il existe à l'état de *paracrésylsulfate de potassium* dans l'urine des herbivores, et dans l'urine humaine pendant certaines maladies (scarlatine, érysipèle). Il se forme dans diverses fermentations de matières animales.

Traité par l'acide nitrique, il donne un *dinitroparacrésylol*, CH^3_4-$C^6H^2(AzO^2)^2_{2.6}$-OH_4, cristallisé en aiguilles jaunes, fusibles à 85°, peu solubles dans l'eau. Les sels de potasse ou d'ammoniaque de ce corps sont employés en teinture sous les noms d'*orangé Victoria* ou de *safran artificiel ;* fabriqués avec le crésylol du goudron, ils contiennent toujours une assez forte proportion du dérivé correspondant de l'orthocrésylol.

§ 5. — Xylénols.

$C^8H^{10}O$. $(CH^3)^2$=C^6H^3-OH.

1. La théorie indique l'existence de six phénols monoatomiques dérivés des diméthylbenzines. Tous sont connus. On les a préparés soit par l'action de l'acide nitreux sur les xylidines, soit par celle de la potasse fondante sur les dérivés sulfonés des diméthylbenzines.

2. On connaît également les trois phénols isomériques (ortho, méta, para) que peut fournir l'éthylbenzine. Le *phlorol*, $C^2H^5_4$-C^6H^4-OH_2, ou *ortho-éthylphénol*, existe dans le goudron de bois et se forme quand on distille la gomme ammoniaque avec le zinc en poussière ; il est liquide et bout à 207°.

§ 6. — Méthylisopropylphénols.

$C^{10}H^{14}O$. $(CH^3)^2$=CH (avec CH^3) C^6H^3-OH.

1. Parmi les nombreux méthylpropylphénols que la théorie fait prévoir, il en est deux seulement qui doivent nous arrêter ici. Tous deux, le thymol et le carvacrol, se rencontrent dans diverses huiles essentielles végétales ; tous deux sont des dérivés du *cymène ordinaire* ou *paraméthylisopropylbenzine*, $(CH^3)^2$=CH_4-C^6H^4-CH^3_1 (voy. p. 164).

2. Thymol, $(CH^3)^2$=CH_4-$C^6H^3(CH)^3_1$-OH_3. — Ce phénol, entrevu par Doveri, a été étudié par Lallemand, puis par MM. Engelhard et Latschinoff. On le nomme encore *acide thymique*, *isopropylméthylphénol*, *para-isopropylmétacrésylol*.

Il est contenu, avec un carbure camphénique, le *thymène*, et avec du cymène, dans les essences de *thym* (*Thymus vulgaris*) et de *Monarda punctata*, labiée de l'Amérique du Nord ; avec le cymène et avec un autre carbure camphénique, il forme l'essence de *Ptychotis ajovan*, ombellifère de l'Inde dont les semences fournissent de 3 à 6 pour 100 d'essence ; il se rencontre encore dans l'essence de serpolet, ainsi que dans celle d'une labiée du Japon (*Mosula japonica*).

3. Formation. — Il peut être formé artificiellement en traitant par l'acide nitreux la *cymidine*, $C^{10}H^{13}$-AzH^2, c'est-à-dire l'alcali correspondant, lequel peut être obtenu en partant de l'*aldéhyde cuminique*, principe de l'essence de cumin (M. Widmann). L'aldéhyde cuminique est changé par l'acide nitrique en aldéhyde cuminique nitré, puis par le perchlorure de phosphore en dérivé dichloré nitré ; celui-ci

hydrogéné par le zinc et l'acide chlorhydrique, en liqueur alcoolique, échange son chlore pour de l'hydrogène, tandis que AzO^2 est transformé en AzH^2, en donnant la cymidine :

$$(CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^4{-}COH + AzO^3H = (CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(COH){-}AzO^2 + H^2O;$$

Aldéhyde cuminique — Aldéhyde cuminique nitré

$$(CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(COH){-}AzO^2 + PCl^5 = POCl^3 + (CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(CHCl^2){-}AzO^2;$$

Aldéhyde cuminique nitré — Dichlorométhylisopropylbenzine nitrée

$$(CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(CHCl^2){-}AzO^2 + 5H^2 = (CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(CH^3){-}AzH^2 + 2H^2O + 2HCl;$$

Dichlorométhylisopropylbenzine nitrée — Cymidine

$$(CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(CH^3){-}AzH^2 + AzO^2H = (CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(CH^3){-}OH + Az^2 + H^2O.$$

Cymidine — Thymol

4. Préparation. — Le thymol se prépare avec les essences naturelles précitées. On agite l'essence de thym, de *Monarda* ou de *Ptychotis*, avec une solution de soude concentrée, qui dissout le thymol à l'état de combinaison alcaline. On décante la liqueur; on la dilue pour précipiter les hydrocarbures dissous. La solution claire, traitée par l'acide chlorhydrique en excès, donne le thymol qui se sépare huileux. On le décante, on le sèche et on le distille en recueillant ce qui passe entre 220° et 240°. Le liquide refroidi restant surfondu, on le fait cristalliser en ajoutant un cristal de thymol. Les cristaux essorés sont purifiés par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable.

5. Propriétés. — Le thymol cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique, sous forme de tables rhomboïdales striées, parfois très volumineuses. Il présente une odeur agréable, assez différente de celle du thym ; sa densité est 1,069. Il fond à 51°,5 et bout à 232°. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses réactions sont analogues à celles du phénol.

Il fournit comme celui-ci des éthers mixtes avec les alcools. Tel est l'*éthylthymol*, $C^{10}H^{13}{-}O{-}C^2H^5$, liquide bouillant à 222° (M. Jungfleisch).

L'anhydride phosphorique le dédouble à chaud en *propylène* et *métacrésylol* :

$$(CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^3(CH^3){-}OH = C^3H^6 + CH^3{-}C^6H^4{-}OH.$$

Le sulfure de phosphore le change en *cymène ordinaire*, $(CH^3)^2{=}CH{-}C^6H^4{-}CH^3$ (M. Fittica).

Le perchlorure de fer neutre l'oxyde et le change en *dithymol*, $C^{20}H^{24}{=}(OH)^2$ ou $OH{-}C^{10}H^{12}{-}C^{10}H^{12}{-}OH$. Par oxydation au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, il fournit la *thymoquinone*, $C^3H^7{-}C^6H^2(CH^3){\equiv}O^2$.

Traité au sein d'une liqueur alcaline par l'iode dissous dans un iodure alcalin, il donne un composé iodé complexe, le *di-iododithymol*, $C^{20}H^{22}I^2{=}(OH)^2$, qui se précipite rougeâtre, pulvérulent, et est employé comme antiseptique (*aristol*).

L'acide sulfurique concentré colore peu à peu le thymol en rouge violacé, surtout après addition d'une trace de sucre de canne.

Une solution de thymol dans peu d'acide acétique cristallisable, étant mélangée d'un volume égal d'acide sulfurique concentré, puis chauffée, se colore en rouge violet.

Le thymol est caustique et antiseptique.

Le *nitrosothymol*, $OH\text{-}C^{10}H^{12}\text{-}AzO$, formé par l'action de l'acide nitreux sur le thymol, est cristallisé, fusible à 160° et identique avec le produit de la combinaison de la thymoquinone et de l'oxyammoniaque, soit avec la *thymoquinonoxime*.

6. **Carvacrol**, $(CH^3)^2{=}CH_{(4)}\text{-}C^6H^3(CH)^3{}_{(1)}\text{-}OH_{(2)}$. — Appelé aussi *cymol*, *oxycymène* et *cymophénol*, ce composé, découvert par Schweitzer, est considéré comme un isomère de position du thymol. Il existe dans l'essence d'*Origanum hirtum*, dans celles de diverses espèces de *Satureja*, et en petite quantité, avec le thymol, dans celle de serpolet.

On l'extrait en traitant les essences par une solution de soude; la liqueur alcaline, agitée avec l'éther, cède à ce dernier le carvacrol, ce qui ne se produit pas avec les autres phénols.

7. Le carvacrol se forme par la fusion potassique d'un *cymènesulfonate* (M. Pott), ainsi que par l'ébullition prolongée du *camphre ordinaire* avec 1/5 de son poids d'iode (M. Claus) :

$$C^{10}H^{16}O + 2I = C^{10}H^{14}O + 2HI.$$

Il prend naissance (M. Wölcker) quand on chauffe doucement, avec l'anhydride phosphorique ou avec la potasse, le *carvone*, principe acétonique contenu dans les essences de carvi et d'aneth. Le carvone appartient au groupe des camphres et dérive du *dihydrocymène*, $C^{10}H^{16}$; l'anhydride phosphorique lui fait subir une transformation isomérique :

(Carvone) $(CH^3)^2{=}CH\text{-}C\begin{matrix}\diagup CH\text{-}CO\diagdown\\ \diagdown CH{=}CH\diagup\end{matrix}CH\text{-}CH^3 = (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}C\begin{matrix}\diagup CH\text{-}C(OH)\diagdown\\ \diagdown CH{=}CH\diagup\end{matrix}C\text{-}CH^3$ (Carvacrol).

Quand on chauffe fortement, le carvacrol lui-même se dédouble en donnant du propylène et de l'orthocrésylol, dans les conditions où le thymol fournit le métacrésylol (voy. p. 424).

8. Le carvacrol est une huile épaisse, de densité 0,985 à 15°, solidifiable par le froid en aiguilles fusibles vers 0°; il bout à 236°.

Distillé avec le sulfure de phosphore P^2S^5, il donne du *cymène ordinaire* avec un peu de *thiocymol*, $C^{10}H^{13}\text{-}SH$.

§ 7. — Allylphénols et isomères.

$C^9H^{10}O$ ou $C^9H^9\text{-}OH$. $C^3H^5\text{-}C^6H^4\text{-}OH$.

1. **Para-allylphénol**, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2{}_{(4)}\text{-}C^6H^4\text{-}OH_{(1)}$. — Ce composé, nommé aussi *chavicol* et [*1²-propénylphénol-4*], a été extrait de l'essence de feuilles de bétel (*Chavica betel*), où il accompagne le *chavibétol* (voy. p. 443) et des carbures camphéniques (M. Eykmann).

C'est un liquide de densité 1,141 à 13°, bouillant à 237°.

Son *éther méthylique*, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2{}_{(4)}\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3{}_{(1)}$, dit aussi *métoxychavicol* ou *méthylchavicol*, bout à 227°; il est changé en son isomère, l'*anéthol* (voyez ci-après) lorsqu'on le chauffe avec la potasse alcoolique.

L'*éther éthylique*, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}C^2H^5$, bout à 232°.

2. L'*estragol*, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3$, principe liquide, constituant pour les trois quarts l'essence d'estragon (M. Grimaux), est isomère avec l'éther méthylique précédent, dont il est vraisemblablement un stéréo-isomère. Il bout plus bas, à 216°; sa densité est 0,946 à 7°. Chauffé longtemps à 100° avec la potasse alcoolique, il

se change, comme le méthylchavicol, en *anéthol*, son isomère propénylé. Il se conduit, en un mot, comme un éther méthylique du para-allylphénol (M. Grimaux).

3. Anol, CH^3-CH=CH_1-C^6H^4-OH_4. — Ce *parapropénylphénol* ou [*1⁴-propénylphénol* 4] est isomère du para-allylphénol : la chaîne latérale serait pour lui le groupe *propényle*, CH^3-CH=CH-, et non pas le groupe allyle, CH^2=CH-CH^2-.

L'anol s'obtient en dédoublant par hydratation son éther méthylique, l'anéthol : on chauffe celui-ci au-dessus de 200°, pendant vingt-quatre heures, avec la potasse caustique (M. Ladenburg), ce qui donne l'anol et l'alcool méthylique.

L'anol cristallise en lamelles incolores, fusibles à 93° ; il bout vers 250°.

4. Éther méthylique du parapropénylphénol, CH^3-CH=CH_1-C^6H^4-O-$CH^3{}_4$. — Cet éther mixte de l'anol, appelé aussi *parapropénylanisol* et [*méthoxypropénylbenzène* 4-1], est beaucoup plus connu sous le nom d'*anéthol*, lequel lui a été donné par Gerhardt qui l'a découvert. Il constitue la partie concrète des essences d'anis, de fenouil et de badiane. Il dérive de l'anisol (voy. p. 419) par substitution à H d'un groupe propényle.

Sa synthèse a été réalisée par M. Perkin en décomposant par la chaleur l'*acide paraméthoxyphénylcrotonique* β ou *acide méthylparapropiocoumarique*, $C^{11}H^{12}O^3$, lequel se dédouble en anéthol et gaz carbonique :

$$\underset{\text{Acide méthylparapropiocoumarique}}{CO^2H\text{-}C(CH^3)\text{=}CH_1\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3{}_4} = CO^2 + \underset{\text{Anéthol}}{CH^3\text{-}CH\text{=}CH_1\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3{}_4}.$$

On a vu plus haut sa production au moyen de ses isomères, le méthylchavicol et l'estragol. Des transformations semblables, de composés allylés en composés propénylés, s'observent d'une manière générale pour les dérivés allyliques de la benzine.

L'anéthol constitue de belles lames nacrées, incolores, fusibles à 22°,5, de densité 0,991 à 14°. Il bout à 229°. Il se polymérise sous l'action de divers réactifs : acide sulfurique, iode, chlorures d'étain, d'antimoine et de zinc, etc. Avec l'acide chlorhydrique, il donne ainsi l'*isanéthol* (M. Kraut) et le *métanéthol* (M. Grimaux).

L'acide chromique et l'acide nitrique l'oxydent en donnant l'*aldéhyde anisique*, COH-C^6H^4-O-CH^3, et l'*acide anisique*, CO^2H-C^6H^4-O-CH^3 (Cahours), ainsi qu'un isomère du camphre, $C^{10}H^{16}O$, le *camphre anisique* (M. Landolf), lequel est identique avec le *fenchone*, principe de l'essence de fenouil et de diverses autres essences.

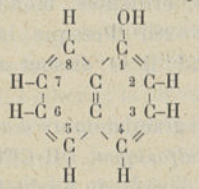
5. Éther méthylique de l'orthopropénylphénol, CH^3-CH=CH_1-C^6H^4-O-$CH^3{}_2$. — L'*ortho-anéthol* ou *orthopropénylanisol* résulte de la décomposition par la chaleur de l'*acide méthylorthopropiocoumarique*, lors de sa formation au moyen de l'anhydride propionique, du propionate de soude et de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque (M. Moureu). C'est un liquide bouillant vers 223°, de densité 1,0075 à 0° ; son odeur rappelle celle du vératrol.

6. Éther méthylique du métapropenylphénol, CH^3-CH=CH_1-C^6H^4-O-$CH^3{}_3$. — L'isomère méta se prépare par une méthode analogue (M. Moureu). Il bout vers 229° ; sa densité est 1,0013 à 0°. Son odeur rappelle celle de l'élémi.

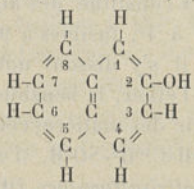
§ 8. — Naphtols.

$C^{10}H^8O$. $C^{10}H^7$–OH.

1. Il existe deux phénols monoatomiques dérivés de la naphtaline; ce sont les *naphtols*, *naphtylols* ou [*naphténols*]. On les distingue par les lettres α et β ; on a vu plus haut que, dans la notation usitée, on désigne par la lettre α les composés engendrés par réaction sur les atomes d'H numérotés 1, 4, 5 et 8 (voy. p. 178), la lettre β désignant ceux formés par réaction sur les atomes d'H 2, 3, 6 et 7 :



Naphtol α



Naphtol β

Tous deux existent dans le goudron de houille.

Tous deux se combinent aux bases avec des dégagements de chaleur sensiblement égaux entre eux.

Ils présentent les réactions générales des phénols; cependant ils s'éthérifient et ils forment avec l'ammoniaque les naphtylamines, par des réactions plus faciles que ne le sont les mêmes transformations pour les autres phénols.

Ils correspondent respectivement aux deux *naphtylamines* α et β, $C^{10}H^7$-AzH^2, qui leur donnent naissance sous l'action de l'*acide nitreux* :

$$C^{10}H^7\text{–}AzH^2 + AzO^2H = C^{10}H^7\text{–}OH + Az^2 + H^2O.$$

Ils correspondent aussi respectivement aux deux *acides naphtalinesulfoniques* α et β, $C^{10}H^7$-SO^3H (voy. p. 182), qui les fournissent par la fusion potassique :

$$C^{10}H^7\text{–}SO^3K + KOH = C^{10}H^7\text{–}OH + SO^3K^2.$$

2. Préparation. — C'est cette dernière réaction que l'industrie utilise pour leur production. Elle traite d'abord la naphtaline par l'acide sulfurique pour obtenir les deux acides naphtalinesulfoniques, lesquels se produisent simultanément. Conformément à ce qui a été dit (p. 182), on opère à 80° ou 90° si l'on se propose d'avoir surtout du naphtol α, ou à des températures plus élevées, si l'on veut faire prédominer l'isomère β, l'acide sulfonique β se formant à peu près seul vers 200°. Les sels de soude des deux acides sulfoniques étant obtenus à l'état de mélange (voy. p. 182), on les chauffe progressivement et lentement entre 260° et 300°, avec deux fois leur poids de soude fondante. La masse étant refroidie, les naphtolates de soude forment une couche plus légère à la surface. On les isole, on les reprend par l'eau bouillante, en ajoutant de l'acide chlorhydrique en excès. Les naphtols précipités sont recueillis et lavés au filtre-presse, puis soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau : le naphtol α est entraîné à la distillation avec la vapeur, tandis que le naphtol β ne l'est pas. On purifie les naphtols par distillation, puis par cristallisation dans l'eau chaude ou dans l'éther de pétrole.

3. Naphtol α. — Il a été découvert par Griess en décomposant par l'eau bouillante l'*azotate de diazonaphtaline* α :

$$C^{10}H^7\text{–}Az^2\text{–}AzO^3 + H^2O = C^{10}H^7\text{–}OH + Az^2 + AzO^3H,$$

c'est-à-dire dans la seconde phase de la réaction qui s'accomplit quand on traite la naphtylamine α par l'acide nitreux, une première phase donnant d'abord naissance à un sel de diazonaphtaline (voy. p. 401).

Il prend encore naissance quand on déshydrate par la chaleur l'*acide phénylisocrotonique* :

$$\underset{\text{Ac. phénylisocrotonique}}{C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H} = \underset{\text{Naphtol α}}{C^6H^4\begin{cases}C(OH){=}CH\\ CH{=}CH\end{cases}} + H^2O.$$

Le naphtol α constitue des aiguilles incolores, brillantes, monocliniques, de densité 1,224 à 4°, fusibles à 96°. Il bout à 278°-280°. Presque insoluble dans l'eau à froid, il s'y dissout notablement à chaud ; il se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

4. L'industrie des matières colorantes utilise un grand nombre d'*acides naphtolsulfoniques*, $OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}SO^3H$, d'*acides naphtoldisulfoniques*, $OH\text{-}C^{10}H^5{=}(SO^3H)^2$ et d'*acides naphtoltrisulfoniques*, $OH\text{-}C^{10}H^4{=}(SO^3H)^3$, dérivés du naphtol α ; ces composés sont produits par des procédés très variés.

Directement l'acide sulfurique concentré change vers 60°-70° le naphtol α en deux *acides α-naphtolsulfoniques*, $OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}SO^3H$, que l'on distingue en *acide α-naphtol-α-sulfonique* et *acide α-naphtol-*$^{p}_{\gamma}$*-sulfonique*. Le premier se produit surtout à température peu élevée. Le second est fort employé dans l'industrie pour la production de diverses matières colorantes azoïques.

Au-dessus de 100°, l'acide sulfurique fumant produit deux *acides α-naphtoldisulfoniques*, $OH\text{-}C^{10}H^5{=}(SO^3H)^2$, les isomères (3.6) et (6.8) ; tous deux sont l'origine de couleurs azoïques bleues, jaunes et rouges, très usitées.

A plus haute température, on obtient un *acide α-naphtoltrisulfonique*, $OH\text{-}C^{10}H^4{=}(SO^3H)^3$.

5. L'acide nitrique donne directement avec l'α naphtol un *α-naphtol dinitré*, $OH\text{-}C^{10}H^5{=}(AzO^2)^2{}_{2.4}$, qu'il forme aussi en agissant sur les acides α naphtolsulfoniques. C'est un produit cristallisé en fines aiguilles jaunes, fusible à 138°, insoluble dans l'eau ; il est acide et décompose les carbonates alcalins ; son sel de soude, $NaO\text{-}C^{10}H^5{=}(AzO^2)^2 + H^2O$, et aussi son sel de chaux, $Ca[O\text{-}C^{10}H^5{=}(AzO^2)^2]^2 + 6\ H^2O$, teignent directement la soie ; ils sont employés en teinture (*jaune de naphtaline*, *jaune de Martius*, *jaune de Manchester*). Le *dérivé sulfoné du naphtol α dinitré*, $OH\text{-}C^{10}H^4(AzO^2)^2\text{-}SO^3H$, obtenu en faisant agir l'acide nitrique sur l'acide naphtoltrisulfonique, constitue, à l'état de sels alcalins, le *jaune de naphtol*.

L'acide nitreux produit deux *nitroso-α-naphtols*, $OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}AzO$, identiques avec les *naphtoquinonoximes*, et transformables en dérivés mononitrés par oxydation.

L'hydrogène naissant change en alcalis les dérivés nitrés et nitrosés.

6. En faisant agir le sodium sur le naphtol α en solution dans l'alcool amylique, on fixe sur lui de l'hydrogène et on le change en *tétrahydro-α-naphtol*, $C^{10}H^{11}\text{-}OH$, qui cristallise en grandes tables incolores, fusibles à 69°.

Oxydé par le perchlorure de fer neutre, dans une solution aqueuse tiède, le naphtol α donne des flocons violets de *dinaphtol*, $OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}C^{10}H^6\text{-}OH$, fusible à 300°.

Il s'éthérifie plus aisément que les phénols benzéniques.

Chauffé à 150° avec l'acide chlorhydrique et l'alcool éthylique, le naphtol α produit aisément l'*éther mixte α-naphtyl-éthylique*, $C^{10}H^7$-O-C^2H^5; celui-ci est liquide et bout à 277°.

Le naphtol α est toxique. Introduit dans l'économie, il se change en *acide α-naphtolglycuronique*, $C^{16}H^{16}O^7$, avec un peu d'acide α-naphtolsulfonique.

7. Naphtol β. — Appelé quelquefois *isonaphtol*, il a été découvert par M. Schaeffer en oxydant les *naphtalinesulfonates* β par la potasse fondante.

On a vu plus haut (p. 427) comment l'industrie le produit.

Il cristallise en lamelles rhomboïdales, incolores, brillantes, présentant une légère odeur de phénol, de densité 1,217 à 4°, fusibles à 123°. Il bout à 286°. L'eau le dissout peu (1 millième à froid, 1/75 à l'ébullition) ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Sa solution aqueuse saturée à chaud montre une fluorescence violette par addition d'ammoniaque ; elle prend une teinte verte par le perchlorure de fer, avec déshydrogénation et formation de *β-dinaphtol*, OH-$C^{10}H^6$-$C^{10}H^6$-OH, fusible à 218°.

Le naphtol β se distingue des autres phénols par la facilité avec laquelle il effectue les réactions comportant une élimination de H^2O. C'est ainsi qu'il se combine au gaz ammoniac sec pour donner de la *naphtylamine* β et de l'eau :

$$C^{10}H^7\text{-OH} + AzH^3 = C^{10}H^7\text{-}AzH^2 + H^2O ;$$

c'est ainsi encore que, chauffé avec l'acide sulfurique mélangé d'eau, il forme de l'*éther β-naphtylique* et de l'eau (M. Graebe) :

$$2\,C^{10}H^7\text{-OH} = C^{10}H^7\text{-O-}C^{10}H^7 + H^2O.$$

Le naphtol β se dissout dans les liqueurs alcalines. Sa combinaison sodique, $C^{10}H^7$-ONa, est employée en médecine (*microcidine*).

8. L'acide sulfurique concentré éthérifie à froid le naphtol-β et le change en *acide β-naphtylsulfurique*, $C^{10}H^7$-SO^4H ; sous l'action de la chaleur, celui-ci se change en dérivés sulfonés (M. Schaeffer) : l'*acide β-naphtol-β-sulfonique*, OH_2-$C^{10}H^6$-SO^3H_6, et en moindre quantité l'*acide β-naphtol-α-sulfonique* ou *acide crocéique* (2.8) ; ce dernier combiné à l'*acide amidoazobenzol-sulfonique*, donne une belle matière colorante rouge, la *crocéine*.

On a utilisé en médecine comme antiseptique et antithermique, sous le nom d'*asaprol*, d'abord le sel de chaux de l'acide β-naphtol-α-sulfonique, puis celui de l'acide β-naphtylsulfurique ; sous le nom d'*abrastol*, on ajoute parfois le second de ces composés aux vins pour les conserver.

Deux autres acides β-naphtolsulfoniques, préparés indirectement, sont utilisés comme les précédents dans la fabrication des matières tinctoriales.

A température plus élevée, vers 110°, l'acide sulfurique produit deux *acides β-naphtoldisulfoniques*, OH-C^6H^5=$(SO^3H)^2$ distingués, dans l'industrie, par les lettres R et G ; ces acides donnent, avec des dérivés azoïques divers, des couleurs très nombreuses : *ponceau*, *bordeaux*, *amaranthe*, *coccinine*, etc.

9. L'acide nitrique change le β-naphtol en *dinitro-β-naphtol*, OH-$C^{10}H^5$=$(AzO^2)^2$, composé cristallisé en aiguilles jaunes, fusible à 195°.

L'acide nitreux transforme le β-naphtol en *nitroso-β-naphtol* ou *β-naphtoquinonoxime*, OH-$C^{10}H^6$-AzO ; celui-ci cristallise en prismes fusibles à 106° ; les réducteurs le changent en un alcali, l'*amino-β-naphtol*, OH-$C^{10}H^6$-AzH^2, producteur de diverses matières colorantes usitées.

10. Hydrogéné par le sodium agissant sur sa solution dans l'alcool amylique, le β-naphtol donne deux *tétrahydro-β-naphtols*, $C^{10}H^{11}$-OH, l'un analogue aux phénols, l'autre présentant des propriétés plus voisines des alcools.

11. L'*éther benzoïque du β-naphtol*, $C^{10}H^{7}$-CO^{2}-$C^{6}H^{5}$, ou *benzonaphtol*, est incolore, cristallisé en lamelles fusibles à 110°, peu soluble dans l'eau. L'*éther salicylique*, $C^{10}H^{7}$-CO^{2}-$C^{6}H^{4}$-OH, ou *bétol*, est aussi cristallisé et fond à 95°. Tous deux sont usités comme antiseptiques. On les obtient par les méthodes générales d'éthérification des phénols et spécialement par l'action des chlorures acides sur le naphtol β. A ce sujet, il est à remarquer que le naphtol β s'éthérifie avec une facilité particulière ; on a d'ailleurs vu plus haut qu'il donne facilement les réactions produites avec élimination de $H^{2}O$.

Les éthers mixtes alkylés se produisent très aisément en chauffant à 150° le naphtol β avec l'alcool à éthérifier et l'acide chlorhydrique.

L'*éther méthylique du β-naphtol*, $C^{10}H^{7}$-O-CH^{3}, cristallise en lamelles fusibles à 72° ; il bout à 274° et présente une odeur fort agréable, qui le fait employer en parfumerie (*yara-yara*, *néroline*).

L'*éther éthylique du β-naphtol*, $C^{10}H^{7}$-O-$C^{2}H^{5}$, cristallisé, fusible à 37°, bouillant à 275°, possède une odeur voisine de la précédente, rappelant celle de l'ananas; on l'utilise comme parfum sous les noms de *bromélia* et de *néroline*, le dernier nom portant à la confusion avec l'éther méthylique.

B. — Deuxième ordre : Phénols diatomiques.

§ 9. — Pyrocatéchine.

$C^{6}H^{6}O^{2}$ ou $C^{6}H^{4}(OH)^{2}$. OH_{1}-$C^{6}H^{4}$-OH_{2}.

1. La pyrocatéchine, *orthodioxybenzol*, *orthoxyphénol*, *acide orthoxyphénique*, (*phendiol* 1.2), a été découverte par Reinsch en distillant la catéchine, principe cristallisable du cachou. Elle dérive de la benzine; elle est isomère du *métadioxybenzol* ou *résorcine* et du *paradioxybenzol* ou *hydroquinone*. Elle existe dans certains kinos et dans les feuilles d'*Ampelopsis hederacea*.

2. Formations. — Elle prend naissance: 1° Dans l'oxydation du phénol par l'*eau oxygénée;*

$$C^{6}H^{5}\text{-OH} + H^{2}O^{2} = H^{2}O + OH\text{-}C^{6}H^{5}\text{-OH} ;$$

2° Dans l'action de la potasse fondante sur les *orthophénolsulfonates* (Kékulé), le phénol étant ainsi suroxydé par une réaction pareille à celle qui change la benzine en phénol (voy. p. 407):

$$OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}SO^{3}K + KOH = OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-OH} + SO^{3}K^{2} ;$$

3° Dans l'action de la potasse fondante sur l'*orthochlorophénol* ou les dérivés bromés et iodés correspondants (Kœrner):

$$OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-Cl} + KOH = OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-OH} + KCl ;$$

4° Dans l'action de l'acide nitreux sur l'*ortho-aminophénol*, $OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}AzH^{2}$:

$$OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}AzH^{2} + AzO^{2}H = OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-OH} + Az^{2} + H^{2}O ;$$

5° Dans l'oxydation du phénol par la soude en fusion (MM. Barth et Schreder). Cette réaction, ainsi d'ailleurs que les deux premières citées plus haut, donne les isomères para et méta, en même temps que la pyrocatéchine qui subit ainsi pour partie une transformation isomérique ;

6° Dans la décomposition par la chaleur de l'*acide protocatéchique*, $C^7H^6O^4$. (Hlasiwetz et Barth) :

(Acide protocatéchique) $CO^2H-C^6H^3=(OH)^2 = C^6H^4=(OH)^2 + CO^2$.

7° Dans la décomposition par la chaleur de la cellulose, de l'amidon, du sucre, du cachou, du kino, des tannins verdissant les sels ferriques, de la gomme ammoniaque, du quinate de baryte, etc. Certaines de ces productions entraînent la présence de la pyrocatéchine et de ses dérivés dans le goudron de bois ;

8° Dans l'oxydation par la potasse en fusion de la résine de gaïac ou de l'acide benzoïque (Hlasiwetz et Barth).

3. Préparation. — On l'obtient régulièrement en traitant par l'acide iodhydrique son éther monométhylique, le *gaïacol*, que l'on extrait du goudron de bois (voy. plus loin) :

$$OH-C^6H^4-O-CH^3 + HI = OH-C^6H^4-OH + CH^3I.$$

L'industrie fabrique la pyrocatéchine en chauffant l'*orthophénolsulfonate de potassium* avec huit fois son poids de potasse en fusion, vers 330°-360°. On purifie le produit par cristallisation dans la benzine.

4. Propriétés. — La pyrocatéchine cristallise en lames rhomboïdales, incolores, brillantes, de densité 1,344, fusibles à 104°. Elle bout à 245°. Sa vapeur est irritante et sa saveur amère. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

5. Réactions. — Elle forme avec les bases des composés peu stables, s'altérant à l'air en donnant une liqueur qui verdit, puis passe au bleu et au noir.

La première molécule de base qui se combine avec elle dégage 6,3 Calories, la deuxième 1,4 Calorie seulement. La différence entre ces quantités de chaleur dégagées dans les deux combinaisons successives est un fait caractéristique de la série ortho, les dégagements correspondants étant égaux dans le cas des dérivés méta ou para (MM. Berthelot et Werner).

Comme tous les phénols polyatomiques, la pyrocatéchine est réductrice : elle réduit les sels des métaux supérieurs, ainsi que la liqueur cupropotassique ; elle réduit à froid les sels d'argent. Cette propriété la fait employer comme révélateur en photographie.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse la détruit et la change en *benzoquinone perchlorée*, $C^6Cl^4O^2$.

Les halogènes agissent directement sur la pyrocatéchine pour former des dérivés de substitution. Une *pyrocatéchine trichlorée*, $C^6HCl^3=(OH)^2$, cristallisable avec 1/2 molécule d'eau, fusible à 134°, ou une *pyrocatéchine bibromée*, $C^6H^2Br^2=(OH)^2$, cristallisée en gros prismes fusibles à 93°, se produisent ainsi directement, en modérant l'action des réactifs (M. Cousin).

La pyrocatéchine précipite l'acétate de plomb en donnant le composé, $C^6H^4=O^2Pb$; ses isomères ne donnent pas de réaction semblable.

Le perchlorure de fer colore sa solution en vert émeraude, et la liqueur passe au violet par addition de bicarbonate de soude ; cette réaction est donnée par tous les orthophénols diatomiques, même à l'état d'éthers monoalcooliques.

6. Éthers. — Les chlorures acides changent la pyrocatéchine en éthers (M. Nachbaur). C'est ainsi qu'avec le gaz chloroxycarbonique elle donne un *éther carbonique neutre*, $C^6H^4=CO^3$, cristallisé et fusible à 118° ; ses isomères, la résorcine et l'hydroquinone, produisent des réactions différentes dans les mêmes conditions.

Elle forme aussi avec les alcools ou les phénols des éthers-oxydes.

7. Éther monométhylique, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3$. — Cet éther, ordinairement appelé *gaïacol*, est le plus important des dérivés de la pyrocatéchine. Il existe dans le goudron de bois et dans les produits de la distillation sèche de la résine de gaïac. Ses relations avec la pyrocatéchine ont été établies par Hlasiwetz.

Il peut être préparé par éthérification de la pyrocatéchine au moyen des méthodes générales, soit en la chauffant à 180° avec la potasse et le méthylsulfate de potasse (Gorup-Besanez), soit en traitant sa combinaison sodique par l'éther méthyliodhydrique en solution dans l'alcool méthylique (MM. Béhal et Choay) ; il est alors accompagné de l'éther diméthylique.

Il se forme encore en distillant l'*acide vanillique* avec un excès de chaux (M. Tiemann) :

$$\text{(Acide vanillique)}\ CO^2H\text{-}(OH)C^6H^3\text{-}O\text{-}CH^3 = OH\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3 + CO^2.$$

8. On l'extrait du goudron de hêtre, en traitant les portions de ce goudron qui, après de nombreuses distillations, passent entre 200° et 210°. On agite à plusieurs reprises ces produits avec de l'eau ammoniacale, qui enlève les matières acides, puis on les fractionne de nouveau par distillation. Le liquide passant vers 205°-207°, étant dissous dans l'éther et agité avec un petit excès de potasse alcoolique concentrée, donne un magma cristallin insoluble, constitué surtout par la combinaison potassique du gaïacol, $OK\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3$. On lave les cristaux à l'éther, on les fait cristalliser dans l'alcool pour les purifier, et enfin on les décompose par l'acide sulfurique dilué qui met le gaïacol en liberté. On dessèche celui-ci, on le rectifie et on le fait cristalliser par le froid, en faisant cesser la surfusion.

On le purifie industriellement en profitant de la faible solubilité de sa combinaison barytique, que l'on purifie et que l'on décompose ensuite par un acide. On termine en desséchant le produit, en le distillant et en le faisant cristalliser.

9. Le gaïacol constitue des cristaux rhomboédriques, incolores, de densité 1,143 à 15°, fusibles à 28°,5 en un liquide restant d'ordinaire surfondu après refroidissement. Il bout à 205°. Il est soluble dans 60 parties d'eau à 20°, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il présente une odeur aromatique.

Il forme avec les métaux des composés cristallisables. Ses solutions alcalines réduisent les sels des métaux supérieurs.

Sous l'action de l'acide iodhydrique ou de la potasse fondante, il produit la pyrocatéchine.

Traité par la poussière de zinc, au rouge, il donne par réduction l'*anisol* ou *éther méthylique du phénol* (Marasse) :

$$OH\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3 + Zn = C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^3 + ZnO.$$

La solution alcoolique de gaïacol, au vingtième, donne avec peu de perchlorure de fer dilué une belle coloration bleue, qu'un excès de réactif fait passer au vert puis au rouge acajou.

Le gaïacol entre pour une proportion assez notable dans la composition de la créosote (voy. p. 438).

10. Le gaïacol, étant un phénol monoatomique, peut donner des éthers. Par exemple, si l'on dirige dans une solution aqueuse de sa combinaison sodique un courant de gaz chloroxycarbonique, $COCl^2$, il se précipite l'*éther carbonique*

neutre du gaïacol, $CO^3=(-C^6H^4-O-CH^3)^2$. Celui-ci, appelé encore *carbonate de gaïacol*, constitue une poudre cristalline, fusible vers 80° ; les solutions alcalines le saponifient. Il est employé en thérapeutique.

Il en est de même d'autres éthers du gaïacol : l'*éther salicylique*, $C^7H^5O^3-C^6H^4-O-CH^3$, ou *gaïacolsalol*, fusible à 65° ; l'*éther benzoïque*, $C^7H^5O^2-C^6H^4-O-CH^3$, ou *benzosol*, fusible à 59° ; l'*éther cinnamique*, $C^9H^7O^2-C^6H^4-O-CH^3$, ou *styracol*, fusible à 130° ; etc.

11. Éther diméthylique, $C^6H^4=(O-CH^3)^2$. — On le nomme d'ordinaire *vératrol*. Il prend naissance, en même temps que le gaïacol, quand on éthérifie la pyrocatéchine par l'alcool méthylique. On l'a obtenu d'abord en chauffant avec la chaux l'*acide vératrique* ou *acide diméthylprotocatéchique* (M. Merck) :

(Acide vératrique) $CO^2H-C^6H^3=(O-CH^3)^2 = C^6H^4=(O-CH^3)^2 + CO^2$.

C'est un liquide bouillant à 206°, solidifiable par le froid et fusible à + 15°.

L'acide nitrique le change en *nitrovératrol*, $AzO^2-C^6H^3=(O-CH^3)^2$, cristallisé, fusible à 98°, que l'hydrogène naissant change en une base, la *vératrylamine*, $AzH^2-C^6H^3=(O-CH^3)^2$ (M. Moureu).

12. Éther méthylénique, $C^6H^4=O^2=CH^2$. — La *méthylènepyrocatéchine*, éther mixte méthylénique, résulte de l'action de l'iodure de méthylène sur la pyrocatéchine disodée. Cet éther est liquide, huileux, aromatique ; sa densité est 1,202 à 0° ; il bout à 173° (M. Moureu).

§ 10. — Résorcine.

$C^6H^6O^2$ ou $C^6H^4=(OH)^2$. $OH_1-C^6H^4-OH_3$.

1. Formations. — La résorcine, *métadioxybenzol*, *métaoxyphénol* ou [*1.3-phendiol*], a été découverte par Hlasiwetz et Barth.

Elle se forme par les réactions générales déjà indiquées pour son isomère, la pyrocatéchine, mais exercées sur les dérivés méta : en traitant par la potasse fondante le *méta-iodophénol*, C^6H^4I-OH (Koerner), les *métabenzoldisulfonates*, $C^6H^4=(SO^3M)^2$ (M. Garrick), les *métaphénolsulfonates*, $OH-C^6H^4-SO^3M$ (Kékulé), etc. ; ou encore en traitant par l'acide azoteux le *méta-aminophénol*, $OH-C^6H^4-AzH^2$ (M. Bantlin). Toutefois il est remarquable que, dans les réactions exercées par la potasse en fusion, certains dérivés ortho et para, par suite de transpositions moléculaires, fréquentes dans cette circonstance, donnent de la résorcine au lieu des isomères ortho et para, c'est-à-dire au lieu de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone. C'est ainsi que les *parabenzoldisulfonates* (M. Barth et Senhofer), les *parachlorobenzolsulfonates* (MM. Oppenheim et Vogt), le *parabromophénol* et l'*orthobromophénol* (MM. Fittig et Mager), etc., fournissent la résorcine par fusion alcaline.

Elle prend encore naissance, en même temps que ses isomères, lorsqu'on oxyde le phénol par la potasse fondante.

L'oxydation, par le même réactif, d'un certain nombre de produits naturels et en particulier des gommes-résines des ombellifères, fournit également de la résorcine ; ce dernier fait tient en partie à la présence dans ces résines d'un principe qui donne par la chaleur un dérivé de la résorcine, l'*ombelliférone* ou *oxycoumarine*, $C^9H^6O^3$; ce principe est surtout abondant dans le galbanum.

La décomposition pyrogénée de l'extrait de bois de Brésil engendre aussi la résorcine.

2. Préparation. — L'industrie a produit d'abord la résorcine en traitant le

galbanum par la potasse fondante. Aujourd'hui elle la fabrique par l'action de la soude en fusion sur le mélange brut de méta et de parabenzoldisulfonate de soude, résultant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur la benzine (voy. p. 154). On chauffe ce mélange vers 270°, pendant huit ou dix heures, avec 2,5 fois son poids de soude caustique. On reprend par l'eau la masse refroidie, on l'additionne d'un excès d'acide chlorhydrique et, après élimination de l'acide sulfureux, on extrait la résorcine par des agitations répétées du liquide avec l'éther ou l'alcool amylique.

La résorcine brute, laissée par le dissolvant à la distillation, est distillée à température fixe et purifiée par cristallisation dans la benzine.

3. Propriétés. — La résorcine cristallise en prismes rhomboïdaux qui peuvent devenir volumineux. Sa densité à 15° est 1,2717. Elle fond à 118°. Elle bout à 276°,5, mais se sublime à une température inférieure. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Sa saveur est très sucrée.

4. Réactions. — La résorcine s'unit avec les bases alcalines. Elle dégage avec la première molécule de base, en solution étendue, 8,2 Calories, et 7,4 avec la seconde (MM. Berthelot et Werner). Sa solution aqueuse ne précipite pas l'acétate de plomb.

Hydrogénée par l'amalgame de sodium agissant sur sa dissolution, la résorcine fixe H^2 et se change en un dérivé acétonique, la *dihydrorésorcine* ou *métadicétohexaméthylène*, $CH^2\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}CO\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CO\diagup\end{matrix}CH^2$.

Oxydée par la potasse fondante, elle se change en *phloroglucine*, $C^6H^6O^3$ ou $C^6H^3{\equiv}(OH)^3$, par fixation de O (MM. Barth et Schreder).

Elle réduit le nitrate d'argent, mais seulement à l'ébullition, ou à froid en présence d'ammoniaque ; elle réduit le réactif cupropotassique. Le perchlorure de fer colore sa solution aqueuse en violet foncé.

L'eau bromée précipite sa solution aqueuse en formant la *résorcine tribromée*, $C^6HBr^3{=}(OH)^2$ (Hlasiwetz et Barth), cristallisable dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 111°.

L'acide nitrique froid transforme la résorcine en *trinitrorésorcine*, appelée aussi *acide styphnique* ou *acide oxypicrique*, $(AzO^2)^3{}_{2.4.6}{=}C^6H{=}(OH)^2{}_{1.3}$ (Chevreul, 1808) ; c'est un corps peu soluble dans l'eau, cristallisé en prismes hexagonaux, jaunes, fusibles à 175°,5. La trinitrorésorcine se forme également dans l'action de l'acide nitrique sur de nombreux produits végétaux, et en particulier sur les gommes-résines des ombellifères. Elle produit des sels à la manière de l'acide picrique.

La *dinitrosorésorcine*, $(AzO)^2{}_{2.4}{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1.3}$, résulte de l'action de l'acide azoteux sur une solution aqueuse et froide de résorcine ; elle cristallise avec 2 molécules d'eau, en aiguilles brun jaunâtre, fusant à 115°. Oxydée, elle donne la *dinitrorésorcine* correspondante, $(AzO^2)^2{}_{2.4}{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1.3}$, fusible à 115°. Réduite par l'hydrogène (Sn et HCl), elle donne une *diaminorésorcine*, $(AzH^2)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2$. C'est un acide assez fort. Elle est employée en teinture sous les noms de *vert solide* ou de *chlorine*.

Avec le nitrite de soude, la résorcine forme une couleur bleue, le *lacmoïde*, qui passe au rouge par les acides et peut être utilisé comme indicateur coloré.

Sous l'action simultanée de l'acide azoteux et de l'acide azotique, la résorcine en solution dans l'éther fournit successivement deux matières colorantes, la *résazurine*, $O{=}C^6H^3\begin{cases}Az\\AzO\end{cases}C^6H^3\text{-}OH$, et la *résorufine*, $O{=}C^6H^3(AzO)\text{-}C^6H^3\text{-}OH$. Ce dernier composé forme avec les alcalis des solutions roses, présentant une belle fluorescence cinabre.

Un grand nombre des combinaisons de la résorcine sont colorées et utilisées en teinture. Il en est ainsi notamment de certaines combinaisons de la résorcine avec divers composés azoïques. Il en est ainsi surtout de dérivés très variés fournis par la *phtaléine de la résorcine* ou, plus exactement, par son anhydride, la *fluorescéine*, $C^{20}H^{12}O^5$, composés fournis par la combinaison de la résorcine avec l'aldéhyde phtalique (voy. *Phtaléines*).

La formation facile de la fluorescéine permet de caractériser la résorcine : celle-ci, chauffée vers l'ébullition, pendant quelques instants, dans un tube à essais, avec un peu d'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique concentré, donne un liquide qui, refroidi et dissous dans l'eau, montre la fluorescence très intense de la fluorescéine.

La résorcine forme des éthers avec les acides et les alcools, comme ses isomères.

§ 11. — Hydroquinone.

$C^6H^6O^2$ ou $C^6H^4{=}(OH)^2$. $OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4$.

1. Formations. — L'hydroquinone, appelée aussi *hydroquinon*, est le *paradioxybenzol* ou *para-oxyphénol*. Elle a été découverte par Wœhler. Elle prend naissance :

1° Dans la distillation sèche de l'*acide quinique*, ou dans l'ébullition de la solution de cet acide avec le bioxyde de plomb :

$$\underset{\text{(Acide quinique)}}{C^7H^{12}O^6} + O = C^6H^6O^2 + CO^2 + 3H^2O,$$

ainsi que dans la décomposition pyrogénée de divers extraits végétaux chargés de dérivés de l'acide quinique, comme l'extrait de *Rhododendron ferruginensis*.

2° Dans le dédoublement d'un glucoside, l'*arbutine*, principe cristallisé de l'*Arbutus uva ursi*, sous l'action de l'émulsine (Kawalier) ou sous celle de l'acide sulfurique dilué et bouillant :

$$\underset{\text{Arbutine}}{C^{12}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{Hydroquinone}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

3° Dans l'hydrogénation de la *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$, par les réducteurs, l'acide sulfureux par exemple :

$$C^6H^4{=}O^2 + H^2 = OH\text{-}C^6H^4\text{-}HO.$$

4° Dans l'action de la potasse fondante sur le *para-iodophénol* (Kœrner) :

$$C^6H^5IO + KOH = C^6H^6O^2 + KI.$$

5° Dans la décomposition du *para-aminophénol*, $AzH^2_4\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4$, ou d'un sel de *paradiazophénol*, $SO^4H\text{-}Az^2_4\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4$, par l'acide nitreux (voy. p. 401 et 402).

6° Dans la destruction pyrogénée de l'*acide oxysalicylique*, $C^7H^6O^4$ (M. Demole) :

$$CO^2H\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2 = C^6H^4{=}(OH)^2 + CO^2.$$

7° Dans la décomposition pyrogénée de l'*acide hydroquinonedicarbonique* ou *acide paradioxytéréphtalique*, $(CO^2H)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2$ (M. Herrmann) :

$$(CO^2H)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2 = 2CO^2 + C^6H^4{=}(OH)^2.$$

Cette réaction produit synthétiquement l'hydroquinone au moyen d'un composé de la série grasse, l'*acide succinique*, l'acide hydroquinonedicarbonique dérivant par oxydation de l'*acide succinylsuccinique*. Elle explique la production antérieurement observée de l'hydroquinone dans la distillation des succinates (Richter).

8° Dans l'oxydation de l'aniline par l'acide chromique (M. Nietzki).

2. Préparation. — C'est par cette dernière réaction, qui est fort complexe, que l'on prépare le plus facilement l'hydroquinone, mais il vaut mieux pousser loin l'oxydation pour produire de la quinone, que l'on réduit ensuite. On dissout 1 partie d'aniline et 8 parties d'acide sulfurique dans 25 parties d'eau. Au mélange refroidi avec soin dans l'eau glacée et agité, on ajoute peu à peu une solution aqueuse, bien froide, de 3 parties de bichromate de soude, en évitant toute élévation de température.

Il se produit d'abord un composé vert (*éméraldine*), qui passe au noir (*noir d'aniline*) et se redissout pour la plus grande partie, en formant un mélange brun et trouble, contenant de l'hydroquinone, puis de la quinone. On y fait passer un excès de gaz sulfureux qui, par fixation d'hydrogène, change la quinone en hydroquinone, et on extrait cette dernière de la liqueur filtrée par des agitations avec l'éther. On purifie le produit en faisant bouillir avec du noir animal sa solution aqueuse additionnée d'un peu d'acide sulfureux, filtrant et laissant cristalliser (M. Nietzki).

3. Propriétés. — L'hydroquinone est dimorphe : elle forme des prismes orthorhombiques, incolores, de densité 1,326, quand elle a cristallisé d'un dissolvant ; sublimée, elle constitue des prismes rhomboïdaux obliques; la seconde forme est instable. Elle fond à 169°; elle est soluble dans 17 fois son poids d'eau à 15°, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; elle se sublime facilement quand on la chauffe. Sa saveur est faiblement sucrée.

4. Réactions. — La chaleur la décompose en benzoquinone, $C^6H^4O^2$, et hydrogène H^2.

Elle s'unit aux bases alcalines en dégageant, dans les liqueurs étendues, + 8,0 Calories avec la première molécule de base et + 6,4 Calories avec la seconde. L'ammoniaque colore sa dissolution en rouge brun.

Les oxydants (perchlorure de fer, chlore, acide nitrique, acide chromique, nitrate d'argent, etc.) la changent aisément en benzoquinone, par élimination de H^2. Si l'oxydation est incomplète, faute de réactif, il se forme une combinaison à molécules égales de benzoquinone et d'hydroquinone, $C^6H^6O^2$,$C^6H^4\dot{O}^2$, l'*hydroquinon vert* ou *quinhydrone*, laquelle se précipite en aiguilles mordorées (Woehler). La réaction est particulièrement nette avec le perchlorure de fer.

L'hydroquinone réduit le nitrate d'argent soit à chaud, soit à froid, en présence des alcalis ; cette propriété la fait employer comme révélateur en photographie. Elle réduit à froid le réactif cupropotassique. Elle réduit l'oxyammoniaque AzH^3O et donne alors, avec un excès de réactif, un dérivé de la benzoquinone engendrée, la *benzoquinonedioxime*, $C^6H^4{=}(AzOH)^2$.

Le chlore, fourni par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, la change en *benzoquinone perchlorée*, $C^6Cl^4O^2$.

Les produits de substitution halogénée de l'hydroquinone ont été obtenus au

moyen des dérivés correspondants de la benzoquinone ou de l'arbutine, ou encore par substitution directe.

L'addition de HCl ou de HBr à la benzoquinone en fournit également :

$$C^6H^4O^2 + HCl = C^6H^5ClO^2$$ (Hydroquinone monochlorée).

Les produits nitrés, et notamment deux *hydroquinones dinitrées*, $(OH)^2=C^6H^2=(AzO^2)^2$, résultent de l'action de l'acide nitrique sur les éthers oxydes de l'hydroquinone.

5. Éthers. — L'*éther monométhylique*, $OH-C^6H^4-O-CH^3$, résulte du dédoublement par l'émulsine d'un glucoside, la *méthylarbutine*, principe naturel qui accompagne l'arbutine dans l'*Arbutus uva ursi*. On le produit aussi par les méthodes ordinaires d'éthérification des phénols. Il cristallise dans l'eau chaude, en tables hexagonales, fusibles à 53°. Il bout à 243°.

L'*éther diméthylique*, $C^6H^4=(O-CH^3)^2$, est également cristallisé ; il fond à 56° et bout à 205°.

§ 12. — Diphénols toluéniques.

$C^7H^8O^2$ ou $C^7H^6=(OH)^2$. $CH^3-C^6H^3=(OH)^2$.

On connaît six *dioxytoluènes* ou [*méthylphendiols*], auxquels on attribue les six arrangements possibles, présentant leur composition, dans la formule hexagonale. Ce sont les suivants :

Isohomopyrocatéchine	$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{2.3}$,
Isorcine ou crésorcine	$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{2.4}$,
Toluhydroquinone	$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{2.5}$,
Dioxytoluène	$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{2.6}$,
Homopyrocatéchine	$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{3.4}$,
Orcine	$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{3.5}$.

Ils dérivent du toluène par les réactions produisant ordinairement les phénols. Les plus intéressants sont la toluhydroquinone, l'homopyrocatéchine et l'orcine.

I. — *Toluhydroquinone.*

$$CH^3{}_1-C^6H^3=(OH)^2{}_{2.5}.$$

La toluhydroquinone ou *hydrotoluquinone* se produit par réduction de la *toluquinone*, $C^7H^6=O^2$, au moyen de l'acide sulfureux. Par analogie avec l'hydroquinone, qui prend naissance dans l'oxydation de l'aniline, elle se forme quand on oxyde la paratoluidine (voy. p. 436).

Elle constitue des aiguilles très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 124°. Ses réactions sont analogues à celles de l'hydroquinone. Elle forme, en s'unissant avec la toluquinone, une *toluquinhydrone*. La lessive de soude colore sa solution en bleu vert, mais le mélange brunit rapidement.

II. — *Homopyrocatéchine.*

$$CH^3{}_4-C^6H^3=(OH)^2{}_{3.4}.$$

1. Formations. — L'homopyrocatéchine a été découverte par H. Müller qui l'a obtenue au moyen de l'un de ses éthers monométhyliques, le *créosol*, un des constituants de la créosote du goudron de bois. Cet éther, quand on le chauffe avec l'acide iodhydrique, la fournit en même temps que l'éther méthyliodhydrique :

(Créosol) $CH^3-C^6H^3(OH)-O-CH^3 + HI = CH^3-C^6H^3=(OH)^2 + CH^3I$.

La fusion potassique effectue le même dédoublement.

Elle se produit encore dans la distillation sèche du sel de chaux de l'*acide α-homoprotocatéchique* (MM. Tiemann et Nagai) :

(Acide homoprotocatéchique) $CO^2H\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\text{=}(OH)^2 = CH^3\text{-}C^6H^3\text{=}(OH)^2 + CO^2$.

L'homopyrocatéchine existe dans le noir de fumée.

2. Propriétés. — Elle constitue d'ordinaire un liquide surfondu, sirupeux, que le froid ou l'introduction d'un de ses cristaux change en une masse cristalline, fusible à 51°. Elle bout à 251°-252°. Ses réactions rappellent beaucoup celles de la pyrocatéchine.

Elle donne des dérivés de substitution avec les halogènes lorsque l'action de ces agents est suffisamment modérée ; si cette action devient énergique, on obtient des dérivés de la pyrocatéchine, engendrés par séparation du groupe méthyle (M. Cousin).

3. Éther monométhylique, $CH^3_1\text{-}C^6H^3(OH)_1\text{-}O\text{-}CH^3_3$. — Cet éther, dit aussi *homogaïacol*, est plus connu sous le nom de *créosol*. Il existe dans le goudron de bois, ainsi que dans les produits de la destruction pyrogénée de la résine de gaïac (Hlasiwetz). Il prend naissance dans la décomposition pyrogénée du sel de chaux de l'*acide α-homovanillique*, lequel est l'éther mixte monométhylique de l'acide α-homoprotocatéchique (MM. Tiemann et Nagai) :

$$\underset{\text{Acide homovanillique.}}{CO^2H\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3(OH)\text{-}O\text{-}CH^3} = CO^2 + \underset{\text{Créosol.}}{CH^3\text{-}C^6H^3(OH)\text{-}O\text{-}CH^3}.$$

On le retire d'ordinaire de la créosote de bois. Les parties de ce mélange bouillant entre 217° et 222° sont dissoutes dans un volume égal d'éther, puis le tout est additionné de son volume de lessive de soude concentrée et de deux fois son volume d'eau ; on agite fortement, on décante la couche éthérée qui enlève le gaïacol, et on renouvelle l'agitation, à plusieurs reprises, avec de nouvel éther (voy. p. 432). On acidifie alors la liqueur et on agite de nouveau avec de l'éther qui enlève le créosol mis en liberté. Après expulsion de l'éther, on distille le produit en recueillant ce qui passe à 221°-222° (M. Mendelsohn).

On purifie le créosol en agitant sa solution dans 2 volumes d'éther avec 6 volumes de potasse alcoolique concentrée et refroidissant à 0° : la combinaison potassique du créosol, $C^8H^9O^2K + 2\,H^2O$, se sépare cristallisée en quelques heures ; on l'exprime, pour enlever la combinaison potassique du *phlorol* ou *éthylphénol*, $C^2H^5\text{-}C^6H^4\text{-}OH$, qui reste dissoute, puis on la décompose par l'acide sulfurique étendu ; on sépare le créosol par agitation avec l'éther, et enfin on le rectifie (MM. Hlasiwetz et Mendelsohn).

4. Le créosol constitue une huile à odeur faiblement aromatique, de densité 1,1112 à 0°, bouillant à 221°-222°, miscible avec l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable.

Ses réactions sont très voisines de celles du gaïacol, son homologue inférieur (voy. p. 432). L'acide iodhydrique et la potasse fondante le décomposent en donnant de l'homopyrocatéchine, ainsi qu'on l'a vu plus haut.

Son *éther carbonique neutre*, $CO^3\text{=}[\text{-}C^6H^3(CH^3)\text{-}O\text{-}CH^3]^2$, se produit comme le carbonate de gaïacol (voy. p. 432) ; il est cristallisé.

Le créosol constitue pour près de moitié le mélange employé en médecine sous le nom de *créosote de goudron de bois*. La créosote, dont les propriétés

varient avec la composition, renferme en outre du gaïacol (20 centièmes environ) et des phénols monoatomiques (40 centièmes environ), parmi lesquels les trois *crésylols* et l'*ortho-éthylphénol* ou *phlorol*, qui bout à peu près à la même température que le créosol.

5. Un *autre éther monométhylique*, CH^3_1-$C^6H^3(OH)_3$-O-CH^3_4, a été obtenu par voie indirecte (M. Limpach). Il est huileux et bout à 185° en s'altérant.

6. **Éther diméthylique**, CH^3_1-C^6H^3=(-O-CH^3)$^2_{3.4}$. — On le nomme aussi *méthylcréosol*. Il existe dans le goudron de bois (MM. Tiemann et Mendelsohn); il se forme quand on oxyde la *papavérine*, l'un des alcalis de l'opium, par la potasse fondante (M. Goldschmiedt). On l'obtient plus directement en traitant la combinaison potassique du créosol par l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique (MM. Tiemann et Mendelsohn).

Il est liquide et bout à 218°. Oxydé par le permanganate de potasse, il donne l'*éther mixte diméthylique de l'acide-phénol protocatéchique* ou *acide vératrique* (voy. ce mot) :

$$CH^3_1\text{-}C^6H^3\text{=}(O\text{-}CH^3)^2_{3.4} + 3\,O = H^2O + CO^2H_1\text{-}C^6H^3\text{=}(O\text{-}CH^3)^2_{3.4}$$ (Acide vératrique).

III. — Orcine.

$$CH^3_1\text{-}C^6H^3\text{=}(OH)^2_{(3,5)}.$$

1. L'orcine, appelée aussi *orcine α* pour la distinguer d'un homologue, a été découverte par Robiquet, puis étudiée par Stenhouse et surtout par M. de Luynes. Elle existe en petite quantité, à l'état de liberté, dans certains lichens à orseille.

2. Formations. — Elle prend naissance :

1° Aux dépens de divers principes contenus dans les *lichens à orseille* (*Roccella*, *Lecanora*, *Evernia*) et principalement de l'*acide orsellique*, $C^8H^8O^4$ ou CO^2H-CH^2-C^6H^3=$(OH)^2$, qui s'y trouve à l'état d'éther mono-orsellique (*picroérythrine*) et surtout d'éther di-orsellique de l'érythrite (*érythrine*) (voy. p. 377). Décomposé par la chaleur, ou chauffé avec un lait de chaux, l'acide orsellique se dédouble en orcine et gaz carbonique :

$$\underset{\text{Ac. orsellique}}{CO^2H\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\text{=}(OH)^2} = CO^2 + \underset{\text{Orcine}}{CH^3\text{-}C^6H^3\text{=}(OH)^2}.$$

L'*acide lécanorique*, $C^{16}H^{14}O^7 + H^2O$, ou *acide diorsellique*, qui existe à l'état de liberté dans diverses plantes à orseille, principalement dans le *Roccella montagnei*, et qui se change par hydratation en acide orsellique :

$$\underset{\text{Acide lécanorique}}{C^{16}H^{14}O^7} + H^2O = \underset{\text{Ac. orsellique}}{2\,C^8H^8O^4},$$

donne également de l'orcine quand on le chauffe avec un lait de chaux;

2° Dans le traitement par la potasse fondante du *dérivé monosulfoné d'un toluène monochloré*, CH^3_1-$C^6H^3Cl_4$-SO^3H_3 (MM. Vogt et Henninger), ainsi que de divers dérivés correspondants du toluène ou du métacrésylol, l'orcine étant l'homologue le plus direct de la résorcine. On l'obtient aussi dans la même réaction opérée sur des dérivés sulfonés ou chlorés, que leurs formules font correspondre à des isomères, les modifications isomériques étant fréquentes en pareil cas;

3° Quand on traite l'aloès par la potasse fondante (Hlasiwetz et Barth).

3. Préparation. — On obtient l'orcine en même temps que l'érythrite dans un traitement antérieurement indiqué (voy. *Érythrite*, p. 377). L'orcine, séparée

de l'érythrite par l'éther ou la benzine, qui la dissolvent sans dissoudre l'érythrite, est purifiée par distillation dans le vide (M. de Luynes).

L'industrie fabrique l'orcine par l'action de la soude en fusion sur les dérivés du toluène cités plus haut.

4. Propriétés. — L'orcine cristallise avec 1 molécule d'eau, en aiguilles prismatiques à six pans, fusibles à 56°. L'orcine sèche fond à 107°; elle bout à 288°. Elle se colore assez rapidement en rouge au contact de l'air. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle a une saveur sucrée.

5. Réactions. — L'orcine se combine aux bases alcalines, en solution étendue, avec dégagement de + 8,2 Calories pour la première molécule de base combinée et + 7 Calories pour la seconde. Sa solution précipite l'acétate de plomb.

Oxydée par la potasse fondante, elle produit d'abord la pyrocatéchine, en petite quantité, et la résorcine plus abondamment ; par une oxydation prolongée, on obtient à peu près exclusivement la *phloroglucine*, $C^6H^6O^3$, c'est-à-dire le même produit qui résulte de l'oxydation de la résorcine dans les mêmes conditions. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu violacé ; le chlorure de chaux lui donne une couleur violet sombre, fugace.

Chauffée avec le zinc en poussière vers 400°, elle est réduite en donnant du toluène et du crésylol (M. de Luynes).

L'eau bromée la change à froid en *orcine tribromée*, $C^7H^5Br^3O^2$, cristallisable en aiguilles fusibles à 98°.

Elle se combine à divers composés diazoïques pour former des produits colorés, dont quelques-uns sont utilisés.

Elle se combine aux acides et aux alcools pour former des éthers. Son *éther diméthylique*, $CH^3\text{-}C^6H^3\text{=}(O\text{-}CH^3)^2$, est liquide et bout à 244° ; oxydé par le permanganate de potasse, il donne l'*éther diméthylique de l'acide dioxybenzoïque symétrique*, $CO^2H_1\text{-}C^6H^3\text{=}(O\text{-}CH^3)^2{}_{3.5}$.

6. Orcéine. — Traitée par le gaz ammoniac, la solution éthérée d'orcine au cinquième abandonne des cristaux incolores d'*orcine ammoniacale*, $C^7H^8O^2,AzH^3$ (M. de Luynes). Ces cristaux exposés à l'air se changent en un composé azoté et coloré, l'*orcéine*, $C^{28}H^{24}Az^2O^7$. L'orcéine a été découverte par Robiquet ; elle constitue le principe colorant d'une belle matière tinctoriale rouge, employée sous le nom d'*orseille*.

L'orcéine, dont la production s'accompagne de celle de plusieurs composés voisins, forme des cristaux microscopiques ; elle est peu soluble dans l'eau et précipitable de sa dissolution par l'addition d'un sel neutre, fort soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Elle se décolore par l'hydrogène naissant, mais reprend sa coloration au contact de l'oxygène de l'air. Sa dissolution alcoolique présente une coloration rouge carmin que les alcalis font passer au bleu violacé.

Le commerce utilise l'orcéine sous la forme d'*orseille*, matière tinctoriale très brillante préparée dès le xvi^e^ siècle par Federigo. Appelée aussi *cudbear*, *persio* ou *pourpre française*, d'après quelques particularités dans la fabrication, l'orseille se fabrique avec les *lichens à orseille* cités plus haut, au moyen de traitements divers, tous fondés sur la transformation de l'orcine en orcéine par l'action simultanée

de l'oxygène et de l'ammoniaque sur les lichens humides. Autrefois on exposait à l'air les lichens mis en tas avec un peu de carbonate de chaux, et on les arrosait d'urine dont la décomposition fournissait de l'ammoniaque; la masse décomposée, rouge, devenue finalement presque homogène, constituait l'orseille. En remplaçant l'urine par l'ammoniaque, on obtient un produit dit *orseille épurée*. Les teinturiers utilisent ce fait que l'orcéine de l'orseille donne, avec divers oxydes métalliques, des laques insolubles, dont la teinte varie du pourpre et du violet au lilas et au mauve.

7. Tournesol. — C'est également à l'orcine que se rattache une substance colorée bien souvent employée comme réactif, le tournesol. Celui-ci se prépare en faisant agir l'air et l'ammoniaque sur certains lichens tinctoriaux (*Lecanora tartarea*, *Variolaria*, *Roccella*) en présence de l'eau et d'un grand excès de carbonate de potasse. Pour solidifier finalement le produit, on ajoute des matières pulvérulentes, principalement du carbonate de chaux et de la silice; puis, avec la masse obtenue, on façonne des pains que l'on sèche à l'air. Nos connaissances sur les principes immédiats du tournesol, ainsi engendrés en milieu fortement alcalinisé par le carbonate de potasse, sont encore peu développées.

En traitant de même l'orcine et non les lichens, on obtient le *tournesol d'orcine*, qui est plus pur et très sensible (M. de Luynes).

8. Orcine β, $C^8H^8=(OH)^2$ ou $(CH^3)^2_{1.4}=C^6H^2=(OH)^2_{3.5}$. — Un lichen particulier, le *Roccella fusciformis*, contient un éther formé par l'érythrite avec 1 molécule d'acide orsellique et 1 molécule d'*acide* β-*orsellique*, CO^2H-CH^2-$C^6H^2(CH^3)=(OH)^2$ (voy. p. 379). Ce dernier est dédoublé à chaud par les alcalis en gaz carbonique et β-*orcine* [1.4-*diméthylphendiol*-3.5], un des nombreux homologues de l'orcine. Ce phénol diatomique dérive du *paraxylène*, $(CH^3)^2_{1.4}=C^6H^4$. Il forme des prismes à base carrée, fusibles à 163°; il est moins soluble dans l'eau que l'orcine.

§ 13. — Allyldioxybenzols et isomères.

$C^9H^{10}O^2$. C^3H^5-$C^6H^3=(OH)^2$.

1. Parmi les phénols diatomiques dérivant de la benzine et d'un carbure non saturé, autrement dit présentant dans leur formule une chaîne latérale non saturée, il convient de signaler deux isomères dérivés l'un de l'*allylbenzine*, $CH^2=CH$-CH^2-C^6H^5, l'autre de la *propénylbenzine*, CH^3-$CH=CH$-C^6H^5; d'après cela, ces deux corps présenteraient entre eux des relations semblables à celles qui ont été signalées plus haut pour les phénols monoatomiques correspondants, l'allylphénol et l'anol (voy. p. 425 et 426). Les phénols diatomiques en question n'ont pas été isolés, il est vrai, mais plusieurs de leurs éthers sont répandus dans l'organisme végétal et sont susceptibles de transformations isomériques intéressantes.

Le premier serait l'*allyldioxybenzol*, $CH^2=CH$-CH^2_1-$C^6H^3=(OH)^2_{3.4}$, dit aussi *allylpyrocatéchine* ou [1^2-*propénylphendiol*-3.4]; deux principes naturels, l'eugénol et le chavibétol, sont ses éthers méthyliques; un autre principe naturel, le safrol, est son éther méthylénique.

Le second serait l'*isoallyldioxybenzol*, CH^3-$CH=CH_1$-$C^6H^3=(OH)^2_{3.4}$, dit aussi *propénylpyrocatéchine*, *propényldioxybenzol* ou [1^1-*propénylphendiol*-3.4]; l'isoeugénol est son éther méthylique et l'isosafrol son éther méthylénique.

2. Eugénol, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3$. — L'eugénol est un des *éthers monométhyliques de l'allyldioxybenzol* ou *allylpyrocatéchine ;* appelé aussi *allylgaïacol, acide eugénique, essence de girofle oxygénée, acide pyro-olivique*, il a été découvert par Bonastre. Il se trouve dans les essences de girofle, de *Myrtus pimenta*, de feuilles de cannelle de Ceylan, de cannelle blanche ; il est présent en petite quantité dans les essences de sassafras et d'*Illicium religiosum*.

Il prend naissance quand on traite l'*alcool conifèrylique*, $C^{10}H^{12}O^3$, par l'hydrogène naissant (M. Tiemann) :

$$\underset{\text{Alcool conifèrylique}}{OH{-}C^3H^4{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3} + H^2 = \underset{\text{Eugénol}}{C^3H^5{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3} + H^2O.$$

Il se forme aussi dans la distillation sèche de l'*olivile*, résine cristallisée de l'olivier sauvage.

3. On l'extrait de l'essence de girofles. On agite 3 parties de cette essence avec 10 parties d'eau tenant en dissolution 1 partie de potasse. Après repos, on sépare l'huile insoluble, on fait bouillir quelque temps la liqueur alcaline claire, pour entraîner par la vapeur d'eau divers principes volatils, puis on l'acidule par l'acide chlorhydrique ; l'eugénol se sépare huileux. On le lave à l'eau, on le sèche et on le distille dans le vide.

4. Il constitue un liquide incolore, à odeur de girofles, oléagineux, de densité 1,0779 à 0°, bouillant vers 247° en s'altérant un peu ; il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Le perchlorure de fer colore ses solutions en bleu.

5. Il se combine avec les bases comme un phénol monoatomique, en dégageant + 6,6 Calories.

Chauffé à 220° avec la potasse, il se transforme en son isomère, l'*iso-eugénol*, composé propénylique correspondant (M. Tiemann).

Le permanganate de potasse l'oxyde en donnant successivement l'*aldéhyde homovanillique*, l'*aldéhyde vanillique* et l'*acide vanillique*, par transformation progressive du groupe allylique :

$$CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3 + 4\,O = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Aldéhyde homovanillique}}{COH{-}CH^2{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3};$$

$$\ldots\ldots + 7\,O = 2\,CO^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Aldéhyde vanillique.}}{COH{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3};$$

$$\ldots\ldots + 8\,O = 2\,CO^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Acide vanillique.}}{CO^2H{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3}.$$

La potasse fondante l'oxyde en donnant de l'acide acétique et de l'*acide protocatéchique*, $CO^2H{-}C^6H^3{=}(OH)^{2\,3\,4}$.

Traité par l'anhydride acétique, l'eugénol donne un éther acétique, l'*acétyleugénol*, $C^3H^5{-}C^6H^3(C^2H^3O^2){-}O{-}CH^3$. Celui-ci forme des cristaux volumineux, fusibles à 32° ; il bout à 270°. Pratiquement, c'est à l'état d'acétyleugénol qu'on oxyde l'eugénol pour fabriquer la vanilline (M. Tiemann).

6. Méthyleugénol, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^3{=}(O{-}CH^3)^2$. — Chauffé avec la potasse et l'éther méthyliodhydrique, l'eugénol donne le méthyleugénol ou *éther diméthylique de l'allylpyrocatéchine*.

Cet éther diméthylique existe dans les essences de paracoto et d'*Asarum europeum*. Il se forme quand on éthérifie le chavibétol (voy. ci-dessous), comme avec l'eugénol.

Le méthyleugénol a été obtenu synthétiquement en chauffant un mélange de *vératrol* ou diméthylpyrocatéchine et d'iodure d'allyle avec un peu de poudre de zinc (M. Moureu) :

$$\underset{\text{Vératrol}}{C^6H^4(O\text{-}CH^3)^2} + \underset{\text{Iodure d'allyle}}{C^3H^5\text{-}I} = \underset{\text{Méthyleugénol}}{C^3H^5\text{-}C^6H^3(O\text{-}CH^3)^2} + HI.$$

Cette synthèse correspond à une synthèse de l'eugénol.

L'*allylvératrol* ou méthyleugénol est un liquide bouillant à 245° ; l'oxydation par l'acide chromique le change en *acide diméthylprotocatéchique*, $CO^2H\text{-}C^6H^3(O\text{-}CH^3)^2$.

La potasse alcoolique le transforme en éther méthylique de l'isoeugénol, c'est-à-dire dans l'isomère propénylique correspondant.

7. Chavibétol, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3(OH)\text{-}O\text{-}CH^3$. — C'est un isomère de l'eugénol et, comme celui-ci, un éther méthylique de l'allylpyrocatéchine ; on attribue cette isomérie à la position du groupe OH éthérifié.

Le chavibétol ou *allylgaïacol* est appelé encore *bételphénol*, parce qu'il constitue pour une partie importante l'essence de feuilles de bétel (MM. Bertram et Gildemeister). On l'extrait de cette essence par un traitement semblable à celui qui fournit l'eugénol avec l'essence de girofle.

Il est liquide, très réfringent, de densité 1,067 à 15° ; il bout à 254° en s'altérant. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu intense.

Chauffé avec la potasse, il se change, comme l'eugénol, en *isoeugénol*, son isomère propénylique.

8. Safrol, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\begin{cases}O_3\\O_4\end{cases}CH^2$. — C'est l'éther méthylénique du même phénol qui produit les corps précédents, l'allylpyrocatéchine. On l'a nommé aussi *shikimol*. Il a été découvert dans l'essence de sassafras par MM. Grimaux et Ruotte ; il existe aussi dans l'essence d'*Illicium religiosum* (*Shikimino-Ki*) (M. Eykmann) et dans l'essence de camphre.

On le retire surtout de l'*huile de camphre*, c'est-à-dire de la partie liquide, séparée du camphre, lors de la production de ce dernier avec le bois du *Laurus camphora* (voy. *Camphre droit*).

C'est un liquide huileux, à odeur de sassafras, de densité 1,0956 à 18°, cristallisable par le froid et fusible ensuite à 8°, bouillant à 232°.

Chauffé avec la potasse alcoolique, il se change en *isosafrol*, son isomère propénylique (voy. ci-dessous).

Oxydé doucement par le permanganate de potasse, il donne d'abord deux glycols correspondants, le *glycol méthylène 3.4-dioxybenzylique*, fusible à 82°, et le *glycol méthylène 3.4-méthyldioxyphényléthylénique*, fusible à 101° (M. Tiemann, M. Wagner) :

$$\underset{\text{Safrol}}{CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\begin{cases}O\\O\end{cases}CH^2} + O + H^2O = \underset{\text{Glycol méthylènedioxybenzylique}}{OH\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\begin{cases}O\\O\end{cases}CH^2};$$

$$\text{.....} + O + H^2O = \underset{\text{Glycol méthylèneméthyldioxyphényléthylénique}}{CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^3\begin{cases}O\\O\end{cases}CH^2}.$$

Une action plus énergique donne l'*aldéhyde pipéronylique* ou *aldéhyde méthylèneprotocatéchique*, puis l'*acide pipéronylique* (M. Poleck) :

$$\underset{\text{Safrol}}{CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^3\!\begin{cases}O\\O\end{cases}\!CH^2} + 7\,O = 2\,CO^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Aldéhyde pipéronylique}}{COH{-}C^6H^3\!\begin{cases}O\\O\end{cases}\!CH^2};$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 8\,O = 2\,CO^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Acide pipéronylique}}{CO^2H{-}C^6H^3\!\begin{cases}O\\O\end{cases}\!CH^2}.$$

9. Isoeugénol, $CH^3{-}CH{=}CH_1{-}C^6H^3(OH)_4{-}O{-}CH^3{}_3$. — C'est un des éthers monométhyliques de la *propénylpyrocatéchine*. Il a été obtenu d'abord dans la décomposition pyrogénée de l'*acide homoférulique*, $C^{11}H^{12}O^4$, en présence de la chaux (MM. Tiemann et Kraaz) :

$$\underset{\text{Acide homoférulique}}{CO^2H{-}C(CH^3){=}CH{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3} = CO^2 + \underset{\text{Isoeugénol}}{CH^3{-}CH{=}CH{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3}.$$

On a vu plus haut que l'eugénol et le chavibétol le fournissent, par transformation isomérique, quand on les chauffe avec la potasse alcoolique.

C'est un liquide de densité 1,080 à 16°, bouillant vers 260°, solidifiable par le froid.

10. Isosafrol, $CH^3{-}CH{=}CH_1{-}C^6H^3\!\begin{cases}O_3\\O_4\end{cases}\!CH^2$. — Éther méthylénique de la *propénylpyrocatéchine*, l'isosafrol se produit par transformation isomérique du composé allylique correspondant, le *safrol*, sous l'action prolongée à chaud de la potasse alcoolique (MM. Grimaux et Ruotte). Il se forme synthétiquement dans la décomposition par la chaleur de l'*acide méthylènehomocaféique* (M. Moureu) :

$$\underset{\text{Acide méthylènehomocaféique}}{CO^2H{-}C(CH^3){=}CH{-}C^6H^3\!\begin{cases}O\\O\end{cases}\!CH^2} = CO^2 + \underset{\text{Isosafrol}}{CH^3{-}CH{=}CH{-}C^6H^3\!\begin{cases}O\\O\end{cases}\!CH^2}.$$

Il est huileux, de densité 1,136 à 0°, et bout à 250°. Comme le safrol, il donne des composés pipéronyliques par oxydation (voy. ci-dessus).

C. — Troisième ordre : Phénols triatomiques.

§ 14. — Triphénols benzéniques.

$C^6H^6O^3$. $\qquad C^6H^3{\equiv}(OH)^3$.

Les trois phénols triatomiques dérivés de la benzine ou *trioxybenzols* sont le *pyrogallol* (substitutions voisines), la *phloroglucine* (substitutions symétriques) et l'*oxyhydroquinone* (substitutions asymétriques).

I. — *Pyrogallol.*

$C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{1.2.3}$.

1. Le pyrogallol, *acide pyrogallique* ou [*phentriol*-1.2.3], a été découvert par Scheele, qui l'a confondu, il est vrai, avec l'acide gallique; il a été distingué de ce dernier en 1831 par Braconnot, qui l'a étudié d'abord. Son histoire a été développée par Pelouze. Il se rencontre dans le goudron de bois ; celui-ci contient aussi, en assez notable proportion, son éther diméthylique (W. Hofmann).

2. Formations. — Il se produit : 1° Lorsqu'on fait agir l'oxyde d'argent humide sur l'acide salicylique di-iodé (M. Lautemann) :

$$CO^2H{-}C^6H^2I^2{-}OH + 2\,AgOH = 2\,AgI + CO^2 + C^6H^3{\equiv}(OH)^3.$$

2° Quand on traite par la potasse en fusion les deux acides sulfonés dérivés du *parachlorophénol*, OH_1-$C^6H^4Cl_4$ (MM. Petersen et Baehr) :

$$OH\text{-}C^6H^3Cl\text{-}SO^3K + 2KOH = C^6H^3\text{=}(OH)^3 + KCl + SO^3K^2.$$

3° Dans la décomposition de l'*acide gallique*, $C^7H^6O^5$, par la chaleur (Braconnot) :

$$\text{(Acide gallique)}\ CO^2H\text{-}C^6H^2\text{=}(OH)^3 = CO^2 + C^6H^3\text{=}(OH)^3.$$

4° Dans l'oxydation par la potasse fondante d'un principe cristallisé du bois de campêche, l'*hématoxyline*, $C^{16}H^{14}O^6$.

3. Préparation. — On mêle l'acide gallique desséché avec le double de son poids de pierre ponce en poudre grossière, et on le chauffe au bain de sable dans un appareil distillatoire, en entraînant les vapeurs de pyrogallol par un courant de gaz carbonique sec.

L'industrie le fabrique plus régulièrement en pratiquant la même réaction dans d'autres conditions. On chauffe l'acide gallique vers 200°-220°, avec de l'eau, dans un autoclave ; on laisse échapper de temps en temps le gaz carbonique dégagé ; la décomposition achevée, on évapore à sec la liqueur, et on distille dans le vide le résidu (MM. de Luynes et Espérandieu).

Chauffé avec 2 parties d'aniline, l'acide gallique se dédouble dès 120° ; on élimine ensuite l'aniline du produit par un lavage à la benzine.

4. Propriétés. — Le pyrogallol cristallise en aiguilles ou en lamelles minces, d'un blanc éclatant, de densité 1,453, fusibles à 133°,5 ; il bout vers 295° en s'altérant, mais se sublime dès 210°. Sa saveur est amère. Il se dissout dans 2,5 parties d'eau à 13°, alors que l'acide gallique, dont il est souvent souillé, est beaucoup moins soluble ; il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans la benzine. Il est toxique.

5. Hydrogène. — Chauffé vers 280°, avec l'acide iodhydrique (M. Berthelot), ou distillé avec du zinc en poussière, le pyrogallol est réduit et donne de la benzine C^6H^6.

6. Oxygène. — La solution aqueuse du pyrogallol absorbe lentement l'oxygène de l'air en se colorant. En présence d'un alcali et de l'air, elle noircit aussitôt et absorbe avidement l'oxygène ; cette réaction est utilisée pour doser l'oxygène dans les mélanges gazeux (Chevreul) : 1 gramme de pyrogallol, dissous dans 40 centimètres cubes de lessive de potasse de densité 1,05, constitue le meilleur réactif à employer. On ne doit pas oublier que l'absorption de l'oxygène est accompagnée d'un dégagement de quelques millièmes d'oxyde de carbone (Calvert).

Le pyrogallol réduit rapidement les sels d'or, d'argent, de mercure, etc., ainsi que les solutions alcalines d'oxyde de cuivre. Ses propriétés réductrices le font employer comme révélateur en photographie.

Oxydé par les permanganates, l'acide chromique ou le perchlorure de fer en excès, il se change en *pyrogalloquinone* ou *purpurogalline*, $C^{20}H^{16}O^9$ (M. Aimé Girard).

7. Halogènes. — Le brome le change en *pyrogallol tribromé*, $C^6H^3Br^3O^3$. Une solution d'iode, ajoutée à la solution aqueuse ou alcoolique de pyrogallol, donne une coloration rouge pourpre.

8. Alcalis. — La solution de pyrogallol est neutre. Ce corps s'unit cependant

aux alcalis : il dégage + 6,4 Calories avec la première molécule de base, + 6,4 Calories avec la deuxième et + 1,0 Calorie seulement avec la troisième ; il se comporte donc, à ce point de vue, à peu près comme un phénol diatomique, la troisième atomicité donnant lieu à des phénomènes voisins de ceux produits par les alcools.

Les solutions alcalines de pyrogallol s'altèrent très rapidement, même à l'abri de l'oxygène. A l'ébullition, la solution potassique donne du carbonate, de l'acétate, de l'oxalate, etc. Un lait de chaux colore la solution de pyrogallol en pourpre, puis en brun ; l'eau de baryte, en brun, puis en noir.

A l'ébullition, avec une solution de bicarbonate alcalin, le pyrogallol se change en sel de l'*acide pyrogallolcarbonique*, isomère de l'acide gallique :

$$C^6H^3{\equiv}(OH)^3 + CO^3HK = CO^2K\text{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3 + H^2O.$$

La solution de sulfate ferreux donne avec le pyrogallol un trouble blanchâtre ; les sels ferriques, en petite quantité, produisent une coloration bleue, que les acides minéraux font passer au rouge brun.

Le pyrogallol précipite l'acétate de plomb en blanc : $(OH)^2{=}C^6H^3\text{-}O\text{-}Pb\text{-}OH$.

9. Acides. — Avec les acides, le pyrogallol donne des éthers. Par exemple, avec l'acide acétique, agissant à l'état d'anhydride, on obtient l'*éther triacétique du pyrogallol*, $C^6H^3{\equiv}(C^2H^3O^2)^3$, cristallisé en aiguilles.

L'anhydride phtalique, $C^8H^4O^3$, engendre, à 200°, un produit de condensation complexe, analogue à la fluorescéine ; c'est la *galléine*, $C^{20}H^{10}O^7$, qui constitue une belle matière colorante violette (M. Baeyer). La galléine, chauffée au-dessus de 200° avec un grand excès d'acide sulfurique, perd 1 molécule d'eau et se change en une matière colorante verte très solide, la *céruléine*, $C^{20}H^8O^6$ (M. Baeyer).

10. Alcools. — L'*éther diméthylique du pyrogallol*, $OH\text{-}C^6H^3{=}(O\text{-}CH^3)^2$, existe dans le goudron de hêtre ; on l'extrait des portions de ce produit qui bouillent entre 250° et 270° (W. Hofmann). Il se forme quand on chauffe le pyrogallol avec l'éther méthyliodhydrique en présence de la potasse, à 160°. Il cristallise dans l'eau en petits prismes incolores, fusibles à 52° ; il bout à 253°.

Chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique, il se dédouble en chlorure de méthyle et pyrogallol.

Les oxydants, l'acide chromique par exemple, le changent, par enlèvement de H^4, en un dérivé du diphényle, la *cérulignone*, $O^2{=}C^{12}H^4{\equiv}(O\text{-}CH^3)^4$; celle-ci est un éther tétraméthylique d'un phénol-quinone dérivé d'un phénol hexatomique, l'*hexaoxydiphényle*, $C^{12}H^4(OH)^6$.

11. Éthers diméthyliques du méthylpyrogallol, $CH^3\text{-}C^6H^2(OH){=}(O\text{-}CH^3)^2$.— On connaît deux composés de ce genre ; leur générateur, le *méthylpyrogallol*, $CH^3\text{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3$, dérive de la méthylbenzine comme le pyrogallol dérive lui-même de la benzine.

L'un, cristallisé, fusible à 36°, bouillant à 265°, existe dans la créosote de hêtre.

L'autre, appelé encore *iridol*, fusible à 57°, bouillant à 249°, résulte de la décomposition par la chaleur de l'*acide iridinique*, $CO^2H\text{-}CH^2\text{-}C^6H^2(OH){=}(O\text{-}CH^3)^2$.

12. Reichenbach a décrit, sous le nom de *pikamar*, un composé qu'il a retiré de la créosote de hêtre et qui bout à 245° ; c'est un *éther diméthylique du propylpyrogallol*, $C^3H^7\text{-}C^6H^2(OH){=}(O\text{-}CH^3)^2$.

II. — *Phloroglucine.*

$C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{(1.3.5)}$.

1. La phloroglucine ou [*phentriol*-1.3.5] a été découverte par Hlasiwetz en 1855. Elle existe en petite quantité dans un certain nombre de plantes.

2. Formations. — Elle se produit : 1° Quand on oxyde la résorcine par la potasse fondante (MM. Barth et Schreder) :

$$C^6H^4{\equiv}(OH)^2{}_{1.3} + O = C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{1.3.5}.$$

2° Dans l'action du même réactif oxydant sur de nombreux dérivés de la benzine : les sels de l'*acide benzoltrisulfonique*, $C^6H^3{\equiv}(SO^3H)^3$, l'*orcine*, $C^7H^8O^2$, le *phénol*, C^6H^6O, le *phénol dibromé* 3-5, etc.

3° Dans l'action du même réactif oxydant sur de nombreuses matières d'origine naturelle : la *maclurine* du *Morus tinctoria*, la *quercétine* du *Quercus tinctoria*, le cachou, le Kino, la gomme-gutte, le sang-dragon, etc.

4° Quand on oxyde par la potasse fondante l'*éther phloroglucine-tricarbonique*, lequel se produit synthétiquement en chauffant à 140° l'*éther malonique sodé* avec l'alcoolate de soude. Cette réaction conduit ainsi à une synthèse de la phloroglucine, effectuée avec des composés de la série grasse (M. Baeyer) :

$$3\,\begin{matrix}C^2H^5\text{-}CO^2\\ C^2H^5\text{-}CO^2\end{matrix}\!\!>\!CHNa = 3\,C^2H^5\text{-}ONa + (C^2H^5\text{-}CO^2)^3{\equiv}C^6{\equiv}(OH)^3;$$

Éther malonique sodé — Alcool sodé — Éther phloroglucinetricarbonique

$$(C^2H^5\text{-}CO^2)^3{\equiv}C^6{\equiv}(OH)^3 + 18\,O = 9\,CO^2 + 6\,H^2O + C^6H^3{\equiv}(OH)^3.$$

5° Par la décomposition de l'*acide phloroglucinemonocarbonique*, pendant l'ébullition de sa dissolution aqueuse :

(Acide phloroglucinecarbonique) $CO^2H\text{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3 = CO^2 + C^6H^3{\equiv}(OH)^3$.

6° Quand on saponifie par un alcali bouillant la *phlorétine*, principe qui, combiné à la glucose, forme la *phlorizine*, un glucoside naturel contenu dans les racines de divers arbres fruitiers ; la phlorétine est ainsi un *éther phlorétique de la phloroglucine* (Hlasiwetz) :

$$(OH)^2{=}C^6H^3\text{-}C^9H^9O^3 + KOH = C^6H^3{\equiv}(OH)^3 + C^9H^9O^3K;$$

Phlorétine — Phloroglucine — Phlorétate de potassium

7° Un autre éther de la phloroglucine, l'*hespéritine*, $C^{16}H^{14}O^6$, combiné à la glucose et à la rhamnose, forme un principe naturel existant dans les oranges, l'*hespéridine*, $C^{50}H^{60}O^{27}$: l'hespéritine se dédouble par saponification en phloroglucine et *acide isoférulique* :

$$(OH)^2{=}C^6H^3\text{-}C^{10}H^9O^4 + KOH = C^6H^3{\equiv}(OH)^3 + C^{10}H^9O^4K.$$

Hespéritine — Phloroglucine — Isoférulate de potassium

3. Préparation. — On l'obtient d'ordinaire en oxydant la résorcine par six fois son poids de soude en fusion : on reprend par l'eau, on acidule par l'acide chlorhydrique et on extrait la phloroglucine du produit par des agitations avec l'éther. Ce dernier distillé laisse la phloroglucine.

4. Propriétés. — Elle constitue de gros cristaux rhomboïdaux, incolores, efflorescents, contenant 2 H^2O de cristallisation, qu'ils perdent à 100°. Sèche, elle fond à 219°. Elle peut être sublimée sans altération. Elle possède une saveur sucrée. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle n'est pas toxique.

5. Réactions. — Ses solutions alcalines absorbent l'oxygène, mais moins avidement que celles de pyrogallol. Elle réduit le réactif cupropotassique.

L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium agissant sur la solution aqueuse, la change, par fixation de H^6, en *phloroglucite* ou *trioxyhexaméthylène*, $C^6H^9{\equiv}(OH)^3$, alcool triatomique dérivé de l'*hexahydrobenzine*, C^6H^{12}.

Elle se combine aux bases alcalines et dégage ainsi, en liqueurs étendues, 8,4 Calories pour la première molécule de base, 8,4 Calories pour la deuxième, et 1,5 seulement pour la troisième.

Elle se combine à chaud avec le bicarbonate de potasse pour former le sel de potasse de l'*acide phloroglucinemonocarbonique*, $CO^2K\text{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3$:

$$C^6H^3{\equiv}(OH)^3 + CO^3HK = CO^2K\text{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3 + H^2O.$$

Le perchlorure de fer colore ses solutions en violet ; l'acétate de plomb les précipite en blanc.

La phloroglucine présente d'ordinaire les réactions d'un phénol triatomique, cependant elle se combine à l'oxyammoniaque, comme le ferait une tricétone, pour former une trioxime, la *phloroglucinetrioxime*, composé cristallisé, faisant explosion quand on le chauffe à 155° ; cette réaction a porté parfois à considérer la phloroglucine comme un acétone triatomique, un *tricétohexaméthylène :*

$$H^2C\begin{cases}\diagup\ CO\text{-}CH^2\ \diagdown\\ \diagdown\ CO\text{-}CH^2\ \diagup\end{cases}CO \qquad\qquad H^2C\begin{cases}\diagup\ C(=Az\text{-}OH)\text{-}CH^2\ \diagdown\\ \diagdown\ C(=Az\text{-}OH)\text{-}CH^2\ \diagup\end{cases}C=Az\text{-}OH.$$

Tricétohexaméthylène — Phloroglucinetrioxime

Cette réaction est à rapprocher de celle fournie par l'hydrogène naissant.

Une solution de 1 partie de vanilline et de 2 parties de phloroglucine dans 100 parties d'alcool, étant additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et évaporée dans une capsule, prend une coloration rose. Cette réaction très sensible est caractéristique pour la phloroglucine ; elle a été utilisée aussi dans la recherche de l'acide chlorhydrique (M. Lindt, M. Günzburg).

6. Éthers. — Parmi les éthers formés par la phloroglucine avec les acides, signalons un *éther dibutyrique de la phloroglucine*, $OH\text{-}C^6H^3{=}(C^4H^7O^2)^2$, qui, sous le nom d'*acide filicique*, a été retiré de la racine de fougère mâle ; la potasse le dédouble, par hydratation, en phloroglucine et acide butyrique (M. Grabowsky).

III. — *Oxyhydroquinone.*

$$C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{1.2.4}.$$

L'oxyhydroquinone se forme, avec d'autres produits, quand on oxyde l'hydroquinone par la potasse fondante. Elle est cristallisée, fusible à 140°,5, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme. Sa solution aqueuse brunit rapidement ; elle colore les persels de fer en vert sombre.

§ 15. — Triphénolméthane.

$C^{19}H^{16}O^3$ ou $CH{\equiv}(C^6H^4\text{-}OH)^3$. $\qquad OH\text{-}C^6H^4\begin{cases}\diagup\ C^6H^4\text{-}OH\\ H\diagup\ C\ \diagdown\\ \diagdown\ C^6H^4\text{-}OH.\end{cases}$

1. Ce phénol est appelé aussi *trioxytriphénylméthane*, *triphénylolméthane* ou *leukaurine*. Il présente quelque intérêt à cause de ses relations avec diverses matières colorantes artificielles, notamment avec l'aurine et avec la pararosaniline qui se rattache étroitement à l'aurine (voy. *Aurine*). Il dérive du *triphénylméthane*, $CH{\equiv}(C^6H^5)^3$ par substitution de OH à H dans chaque groupe phénylique, avec production de trois fonctions phénoliques.

2. Il se forme par hydrogénation, quand on chauffe avec le zinc en poussière, en présence de la soude caustique ou de l'acide acétique, l'une des matières précitées, l'*aurine* (voy. p. 458), laquelle n'est autre chose qu'un produit de déshydratation, un éther interne du *triphénolcarbinol*, alcool-triphénol correspondant, $OH\text{-}C{\equiv}(C^6H^4\text{-}OH)^3$ ou $\begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\OH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH\end{matrix}$ (MM. Dale et Schorlemmer) :

$$\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH\end{matrix} + H^2 = \begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH.\end{matrix}$$

Aurine — Triphénolméthane

3. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, se colorant à l'air.

Oxydé en solution alcaline par le ferricyanure de potassium, il régénère l'aurine.

§ 16. — Crésoldiphénolméthane.

$C^{20}H^{18}O^3$ ou $OH\text{-}C^6H^3(CH^3)\text{-}CH{=}(C^6H^4\text{-}OH)^2$. $\begin{matrix}OH\text{-}C^6H^3(CH^3)\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH.\end{matrix}$

1. Ce composé, que l'on nomme encore *trioxydiphényltolylméthane* ou *acide leucorosolique*, est un homologue du précédent ; il dérive du *tolyldiphénylméthane*, $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}(C^6H^5)^2$, comme celui-ci dérive du triphénylméthane ; il présente avec l'acide rosolique et avec la rosaniline des relations étroites (voy. p. 459), parallèles à celles du triphénolméthane avec l'aurine et la pararosaniline.

2. Il s'obtient en hydrogénant l'*acide rosolique*, éther interne du *crésoldiphénolcarbinol*, $OH\text{-}C^6H^3(CH^3)\text{-}C(OH){=}(C^6H^4\text{-}OH)^2$ ou $\begin{matrix}OH\text{-}C^6H^3(CH^3)\\OH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH\end{matrix}$, par le zinc en poussière, dans une solution alcoolique chaude (MM. Graebe et Caro) :

$$\begin{matrix}C^6H^3(CH^3)\\O\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH\end{matrix} + H^2 = \begin{matrix}OH\text{-}C^6H^3(CH^3)\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\C^6H^4\text{-}OH.\end{matrix}$$

Acide rosolique — Crésoldiphénolméthane

3. Il forme des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

§ 17. — Trioxynaphtalines.

$C^{10}H^8O^3$. $C^{10}H^5{\equiv}(OH)^3$.

1. Dans le brou vert des noix (*Juglans regia*) se trouve un phénol de cette composition, que l'on a d'abord appelé *hydrojuglone* (M. Mylius). Il cristallise en lamelles ou en aiguilles incolores, fusibles à 169°. Il s'oxyde à l'air, en présence de l'eau, et se change en un phénol-quinone, l'*oxynaphtoquinone* ou *juglone*, $OH\text{-}C^{10}H^5{=}O^2$. On désigne ce produit naturel par la lettre α, et on attribue aux hydroxyles dans sa formule les positions 1, 4 et 5.

2. Chauffé jusqu'à distillation, ce composé se change en un isomère, l'*hydrojuglone*-β, qui est moins soluble et ne s'oxyde pas pour former la juglone. Ce second isomère se change lui-même en hydrojuglone-α quand on le maintient en ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué.

D. — Quatrième ordre : Phénols tétratomiques.

§ 18. — Tétroxybenzols.

$C^6H^6O^4$. $C^6H^2\equiv(OH)^4$.

1. Parmi les trois tétroxybenzols ou [*phentétrols*], on doit en signaler deux auxquels leurs relations avec certains principes végétaux donnent de l'intérêt.

2. Apionol, $C^6H^2\equiv(OH)^4_{1.2.3.4}$. — Ce phénol n'a pas été isolé, mais plusieurs de ses éthers dérivent de l'*apiol*, principe cristallisé du persil (MM. Ciamician et Silber).

Son *éther diméthylique*, $(OH)^2{=}C^6H^2{=}(O{-}CH^3)^2$, le *diméthylapionol*, se produit en oxydant par la potasse fondante l'*acide apiolique*, produit d'oxydation de l'apiol :

$$CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2 + 2\,O = (OH)^2{=}C^6H^2{=}(O{-}CH^3)^2 + 2\,CO^2;$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO^2H$$

Acide apiolique — Diméthylapionol

il est cristallisé, fond à 106° et bout à 298°.

L'*éther méthylénique et diméthylique de l'apionol*, ou *apione*, provient du dédoublement de l'acide apiolique sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, à 140° :

$$CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2 = CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H^2{=}(O{-}CH^3)^2 + CO^2;$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CO^2H$$

Acide apiolique — Apione

il cristallise en aiguilles fusibles à 79°; il est insoluble dans l'eau qui l'entraîne à la distillation.

3. Apiol, $CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2$. — Ce principe se rattache aux composés
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^2{-}CH{=}CH^2$

dont il vient d'être question ; il a été retiré, par Blanchet et Sell, des semences de persil et nommé d'abord *camphre de persil*. Il dérive d'une *allylbenzine*, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^5$, par un phénol tétratomique l'*allylapionol*, $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}C^6H\equiv(OH)^4$, dont il est l'*éther méthylénique et diméthylique*. L'apiol est entraîné quand on distille les semences de persil avec de l'eau. Il forme de longues aiguilles à odeur de persil, de densité 1,015, fusibles à 30°; il bout à 294°; il est insoluble dans l'eau. Oxydé par l'acide chromique ou les permanganates alcalins, il donne l'*aldéhyde apiolique*, puis l'*acide apiolique*, le groupe allylique étant oxydé :

$$CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2 + 7\,O = CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2 + 2\,CO^2 + 2\,H^2O;$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CH^2{-}CH{=}CH^2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COH$$

Apiol — Aldéhyde apiolique

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 8\,O = CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2 + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO^2H$$

Acide apiolique

4. Isapiol, $CH^2\begin{cases}O\\O\end{cases}C^6H{=}(O{-}CH^3)^2$. — L'apiol, chauffé avec la potasse alcoolique
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH{=}CH{-}CH^3$

à l'ébullition, se change en un isomère, l'isapiol (M. von Gerichten), lequel est le composé propénylique correspondant (M. Eykmann). Cette transformation rappelle celle de l'eugénol en isoeugénol (voy. p. 442), ou celle du safrol en

isosafrol (voy. p. 443), le groupement allylique se changeant dans le groupement propénylique isomère. L'isapiol est ainsi l'éther méthylénique et diméthylique du *propénylapionol*, CH^3-CH=CH-$C^6H{\equiv}(OH)^4$, isomère de l'allylapionol.

L'isapiol cristallise en grandes tables quadratiques, fusibles à 56°; il bout à 304°. Ses réactions sont très voisines de celles de l'apiol.

5. Phentétrol, $C^6H^2{\equiv}(OH)^4{}_{1.2.3.5}$. — Ce phénol tétratomique prend naissance quand on dédouble par l'acide chlorhydrique, à 150°, son éther monométhylique, l'*irétol* (MM. de Laire et Tiemann). Il est amorphe, soluble dans l'eau et se colore en rouge brun par le chlorure de fer.

6. Irétol, $(OH)^3{}_{1.3.5}{\equiv}C^6H^2$-O-$CH^3{}_2$. — Un de ses *éthers monométhyliques*, une *méthoxyphloroglucine* ou [*2-méthanoxy-phentriol*-1.3.5], est nommé aussi irétol. Il se forme, en même temps que l'*acide iridique*, $(CH^3\text{-}O)^2{=}C^6H(CH^3)(OH)$-$CO^2H$, et l'*acide formique*, dans l'action prolongée à 100° d'une solution de baryte sur l'*irigénine* (MM. de Laire et Tiemann), l'un des composants du glucoside de la racine d'iris, l'*iridine* (voy. ce mot). Il cristallise en aiguilles fusibles à 186°; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium agissant sur la solution aqueuse, change l'irétol en phloroglucine et alcool méthylique :

$$\underset{\text{Irétol}}{(OH)^3{\equiv}C^6H^2\text{-O-}CH^3} + H^2 = \underset{\text{Phloroglucine}}{(OH)^3{\equiv}C^6H^3} + \underset{\text{Alc. méthylique}}{CH^3\text{-OH}}.$$

E. — Sixième ordre : Phénols hexatomiques.

§ 19. — Hexaoxybenzol.

$C^6H^6O^6$. $C^6(OH)^6$. $(OH)C\begin{smallmatrix}\swarrow C(OH){=}C(OH) \searrow \\ \searrow C(OH){-}C(OH) \swarrow\end{smallmatrix}C(OH)$.

1. L'hexaoxybenzol ou [*phenhexol*] est le phénol hexatomique dérivé de la benzine (MM. Nietzki et Benckiser).

Il se forme dans l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur la combinaison que produit à chaud l'oxyde de carbone avec le potassium (Liebig), le *potassium-carbonyle*, $(COK)^n$; cette réaction porte à considérer le potassium-carbonyle comme le composé hexapotassique du phenhexol (MM. Nietzki et Benckiser) :

$$(COK)^6 = (KO)C\begin{smallmatrix}\swarrow C(OK){=}C(OK) \searrow \\ \searrow C(OK){-}C(OK) \swarrow\end{smallmatrix}C(OK).$$

2. L'hexaoxybenzol cristallise en longues aiguilles, se colorant en vert sombre à 200°, sans fondre. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, la benzine. Ses solutions deviennent violettes à l'air.

Il est fort oxydable. En présence des alcalis, il absorbe l'oxygène de l'air et se change en *tétraoxybenzoquinone*, $(OH)^4{\equiv}C^6{=}O^2$. Oxydé par l'acide nitrique concentré, il donne le *triquinoyle*, $C^6H^{16}O^{14}$ ou $C^6(=O^2)^3 + 8\,H^2O$.

En traitant la *tétraoxybenzoquinone*, $(OH)^4{\equiv}C^6{=}O^2$, par le chlorure acétique et le zinc, on obtient l'*éther hexacétique du phenhexol* (M. Maquenne), $C^6(C^2H^3O^2)^6$; cet éther cristallise en petits prismes fusibles à 203°.

CHAPITRE XII

PHÉNOLS A FONCTION MIXTE

Ainsi qu'il a été dit plus haut (voy. p. 403), nous n'avons à nous occuper ici que des *alcools-phénols* et de leurs dérivés, les *éthers-phénols*, les autres phénols à fonction mixte devant être étudiés ultérieurement, quand les fonctions qu'ils comportent nous seront connues.

Alcools-phénols.

§ 1. — Définition.

On nomme alcools-phénols ou *alphénols*, ou encore *oxyalcools*, des composés organiques qui présentent une ou plusieurs fonctions alcooliques en même temps qu'une ou plusieurs fonctions phénoliques.

Conformément aux règles tracées pour les phénols et pour les alcools, on les représente par des formules à chaînes fermées, pourvues de chaînes latérales ouvertes. L'hydroxyle OH, remplaçant un des atomes d'hydrogène de la chaîne fermée, correspond à une fonction phénolique; il correspond, au contraire, à une fonction alcoolique quand il est substitué à un atome d'hydrogène de la chaîne latérale.

Les alcools-phénols sont détruits par les acides minéraux qui les changent en produits de déshydratation résineux.

§ 2. — Alcools-phénols oxybenzyliques.

$C^7H^8O^2$. $OH-C^6H^4-CH^2-OH$.

Il existe trois alcools-phénols oxybenzyliques, appartenant respectivement aux séries *ortho*, *méta* et *para*.

I. — *Alcool-phénol orthoxybenzylique.*

$OH_1-C^6H^4-CH^2-OH_2$.

1. Cet alphénol, appelé d'ordinaire *saligénine* et aussi *alcool salicylique*, *alcool orthoxybenzylique*, [*1-phénolméthylol-2*], a été découvert par Piria, qui a établi ses relations avec les dérivés salicyliques. Il correspond, en effet, à l'*aldéhyde salicylique*, $OH_1-C^6H^4-COH_2$, aldéhyde-phénol, et à l'*acide salicylique*, $OH_1-C^6H^4-CO^2H_2$, acide-phénol.

2. Formations. — Il se forme : 1° quand on traite l'*aldéhyde salicylique* par l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium et l'eau (MM. Beilstein et Reineke) :

(Aldéhyde salicylique) $OH-C^6H^4-COH + 2H = OH-C^6H^4-CH^2-OH$.

2° Quand on réduit par l'hydrogène, de diverses manières, l'*acide salicylique:*

(Acide salicylique) $OH-C^6H^4-CO^2H + 4H = OH-C^6H^4-CH^2-OH + H^2O$,

ou son amide, le *salicylamide:*

(Salicylamide) $OH-C^6H^4-CO-AzH^2 + 4H = OH-C^6H^4-CH^2-OH + AzH^3$.

3° Dans l'action simultanée sur le phénol, du *formène bichloré* ou *chlorure de méthylène*, CH^2Cl^2, et de la soude en solution aqueuse, à 100° (M. Greene):

$$C^6H^5-OH + CH^2Cl^2 + 2NaOH = OH-C^6H^4-CH^2-OH + 2NaCl + H^2O.$$

4° En faisant agir sur le phénol l'*aldéhyde formique*, CH^2O, en liqueur rendue alcaline par la soude (MM. Manasse et Lederer), ce qui donne en même temps l'isomère, l'alcool-phénol paraoxybenzylique :

$$C^6H^5-OH + H-COH = OH-C^6H^4-CH^2-OH.$$

Les deux précédentes réactions sont générales et applicables à tous les phénols : elles permettent de produire un alcool-phénol par fixation de CH^2O. Elles sont d'ailleurs en principe identiques l'une à l'autre, le chlorure de méthylène engendrant l'aldéhyde formique en liqueur alcaline.

5° Lorsqu'on hydrolyse (voy. ce mot) la *salicine* sous l'influence de certains ferments non figurés solubles, tels que l'*émulsine* des amandes ou la *ptyaline* de la salive; la salicine, qui est un glucoside, un éther mixte de la glucose et de la saligénine, se dédouble alors en saligénine et en glucose (Piria):

$$\underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5-O-C^6H^4-CH^2-OH} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Saligénine}}{OH-C^6H^4-CH^2-OH}.$$

3. Préparation. — C'est par cette dernière réaction que l'on prépare d'ordinaire la saligénine.

L'émulsine est un ferment albuminoïde, un enzyme, contenu dans les amandes amères et dans les amandes douces. On la retire du tourteau obtenu en exprimant les amandes douces pour extraire l'huile: on fait macérer ce tourteau pulvérisé dans trois fois son poids d'eau à la température ordinaire, et l'on ajoute à la liqueur filtrée de l'alcool qui précipite l'émulsine. L'extrait aqueux du tourteau, qui est une solution d'émulsine fort impure, peut être employé directement pour préparer la saligénine.

On prend donc 50 grammes de salicine et 200 grammes d'eau, on y ajoute une certaine quantité de solution d'émulsine, et l'on maintient le tout à une température de 40° environ. Après douze heures de digestion, on filtre et on agite la liqueur avec l'éther, afin d'extraire la saligénine. On évapore l'éther et l'on fait recristalliser le produit dans la benzine.

4. Propriétés. — La saligénine se présente en tables rhomboïdales, douées d'un éclat nacré. Sa densité à 25° est 1,1613. Elle fond à 82° et recristallise aussitôt par refroidissement. Elle se sublime dans le vide à la température ordinaire, ou à la température de 100° sous la pression normale. Elle se dissout dans 15 parties d'eau à 22°; elle est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

5. Réactions. — Oxydée par l'acide nitrique étendu ou par l'acide chromique, la salicine se change en aldéhyde salicylique et en acide salicylique, par des réactions inverses de celles formulées plus haut (Piria).

Elle se combine aux alcalis, par sa fonction phénolique, en dégageant, à l'état de dissolution, + 6,2 Calories.

Le perchlorure de fer colore sa dissolution en bleu foncé. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge intense.

Les acides organiques l'éthérifient (M. Berthelot).

Les acides minéraux, même étendus, la déshydratent et la changent en un composé de condensation résineux, insoluble, fixe, la *salirétine*. Cette transformation facile empêche qu'on emploie les acides minéraux pour hydrolyser la salicine dans la préparation de la saligénine, ainsi qu'on le fait pour le dédoublement de beaucoup d'autres glucosides.

II. — *Alcool-phénol métaoxybenzylique.*

OH_1-C^6H^4-CH^2-OH_3.

1. Ce composé présente avec l'aldéhyde métaoxybenzoïque et l'acide métaoxybenzoïque les mêmes relations que la saligénine avec les dérivés ortho correspondants.

On l'obtient en traitant l'*acide métaoxybenzoïque*, OH_1-C^6H^4-CO^2H_3, par l'amalgame de sodium, en liqueur maintenue acide (M. Welden).

2. Il cristallise, fond à 67° et bout vers 300°, en s'altérant. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau froide. Oxydé, il régénère l'acide métaoxybenzoïque.

III. — *Alcool-phénol paraoxybenzylique.*

OH_1-C^6H^4-CH^2-OH_4.

1. Ce troisième isomère correspond à la série paraoxybenzoïque. On l'appelle aussi *alcool paraoxybenzylique*.

Il s'obtient en réduisant l'*aldéhyde paraoxybenzoïque*, OH_1-C^6H^4-COH_4, en solution alcoolique et acide, par l'amalgame de sodium (M. Hertzfeld).

Il se forme, en même temps que son isomère, la saligénine, dans la réaction de l'aldéhyde formique sur le phénol (voy. p. 453).

Il est cristallisé en aiguilles fusibles à 110°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme.

Parmi les éthers qu'il produit suivant les règles ordinaires, nous citerons seulement l'éther méthylique qu'il donne par éthérification de sa fonction phénolique ; c'est un *alcool-éther* désigné d'ordinaire sous le nom d'*alcool anisique*.

2. Alcool anisique, CH^3-O_1-C^6H^4-CH^2-OH_4. — Cet *alcool-éther méthylique paraoxybenzylique*, ou *alcool paraméthoxybenzylique*, a été découvert par MM. Cannizzaro et Bertagnini. Il dérive par hydrogénation de l'*aldéhyde anisique*, l'éther-aldéhyde correspondant :

$$\underset{\text{Aldéhyde anisique}}{CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + H^2 = \underset{\text{Alcool anisique}}{CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH}.$$

On le prépare en traitant cet aldéhyde par la potasse alcoolique : il se forme simultanément un produit de réduction, l'alcool anisique, et un produit d'oxydation, l'acide anisique :

$$\underset{\text{Aldéhyde anisique}}{2\,CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + KOH = \underset{\text{Alcool anisique}}{CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH} + \underset{\text{Anisate de K.}}{CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2K}.$$

Il se forme également quand on traite l'alcool-phénol paraoxybenzylique par l'iodure de méthyle et la soude caustique, en dissolution dans l'alcool méthylique (M. Biedermann).

3. L'alcool anisique cristallise en aiguilles incolores, brillantes, de densité 1,1093 à 26°, fusibles à 45°. Il bout à 259°.

Les oxydants le changent en aldéhyde anisique, puis en acide anisique :

Alcool anisique..... $CH^3-O_4-C^6H^4-CH^2-OH_4$,
Aldéhyde anisique... $CH^3-O_4-C^6H^4-COH_4$,
Acide anisique..... $CH^3-O_4-C^6H^4-CO^2H_4$.

Le gaz chlorhydrique l'éthérifie en donnant l'*éther anisylchlorhydrique*, $CH^3-O-C^6H^4-CH^2-Cl$.

§ 3. — Alcools-phénols dioxybenzyliques.

$C^7H^8O^3$. $(OH)^2=C^6H^3-CH^2-OH$.

1. Aucun alcool-phénol dioxybenzylique n'a été isolé, mais l'alcool-éther monométhylique et l'alcool-éther méthylénique de l'un d'eux, l'*alcool-diphénol protocatéchique* ou [3.4 *phendiol-méthylol* 1], $(OH)^2{}_{3.4}=C^6H^3-CH^2-OH_1$, sont intéressants par leurs relations avec des principes naturels.

2. Alcool vanillique, $C^8H^{10}O^3$ ou $CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-CH^2-OH_1$. — C'est l'alcool-phénol-éther dérivé de l'alcool-diphénol protocatéchique : une des fonctions phénoliques $(_3)$ de ce dernier est éthérifiée par l'alcool méthylique (M. Tiemann).

L'alcool vanillique s'obtient en traitant par l'amalgame de sodium la solution dans l'alcool dilué de l'aldéhyde qui lui correspond, l'*aldéhyde vanillique* ou *vanilline* :

$$\underset{\text{Aldéhyde vanillique}}{CH^3-O-(OH)C^6H^3-COH} + H^2 = \underset{\text{Alcool vanillique}}{CH^3-O-(OH)C^6H^3-CH^2-OH}.$$

Il se produit encore quand on hydrolyse par l'émulsine un glucoside qu'il constitue par sa combinaison avec la glucose ordinaire, l'*alcool glucovanillique* :

$$\underset{\text{Alcool glucovanillique}}{CH^3-O-(OH)C^6H^3-CH^2-O-C^6H^{11}O^5} + H^2O = \underset{\text{Alcool vanillique}}{CH^3-O-(OH)C^6H^3-CH^2-OH} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 115° ; il s'altère avant de bouillir. Les acides minéraux le résinifient. Il se dissout dans l'acide sulfurique en colorant celui-ci en violet.

Par oxydation, il régénère l'aldéhyde vanillique et l'acide vanillique :

Alcool vanillique..... $CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-CH^2-OH_1$,
Aldéhyde vanillique..... $CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-COH_1$,
Acide vanillique..... $CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-CO^2H_1$.

3. Alcool pipéronylique, $C^8H^8O^3$ ou $CH^2\begin{matrix}/\,O_3\,\backslash\\ \backslash\,O_4\,/\end{matrix}C^6H^3-CH^2-OH_1$. — C'est un alcool-éther dérivé de l'alcool-diphénol protocatéchique : les deux fonctions phénoliques de ce dernier y forment un éther méthylénique (MM. Fittig et Remsen).

Il se produit, en même temps que des polymères, quand on traite l'*aldéhyde pipéronylique* ou *pipéronal* par l'amalgame de sodium en présence de l'eau chaude :

$$\underset{\text{Aldéhyde pipéronylique}}{CH^2=O^2=C^6H^3-COH} + H^2 = \underset{\text{Alcool pipéronylique}}{CH^2=O^2=C^6H^3-CH^2-OH}.$$

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 51°. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Oxydé, il donne l'*aldéhyde pipéronylique*, puis l'*acide pipéronylique* :

Alcool pipéronylique..... $CH^2=O^2{}_{3.4}=C^6H^3-CH^2-OH_1$,
Aldéhyde pipéronylique..... $CH^2=O^2{}_{3.4}=C^6H^3-COH_1$,
Acide pipéronylique..... $CH^2=O^3{}_{3.4}=C^6H^3-CO^2H_1$.

§ 4. — Alcool-phénol dioxyphénylpropénylique.

$C^9H^{10}O^3$. $(OH)^2_{3.4}=C^6H^3-CH=CH-CH^2-HO_1$.

1. Cet alcool-phénol non isolé serait le [3.4 *phendiol-propénylol* 1[1]]. Il dériverait de la *propénylbenzine*, $C^6H^5-CH=CH-CH^3$. Il nous intéresse par deux de ses éthers : l'*alcool conifér*ylique, qui résulte du dédoublement d'un produit naturel, et le *cubébin*, principe naturel rencontré dans certains végétaux.

2. Alcool coniférylique, $C^{10}H^{12}O^3$ ou $CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-CH=CH-CH^2-OH_1$. — L'alcool conifér**y**lique ou [*méthoxyphénylolpropénol*] est un des éthers monométhyliques de l'alcool-phénol dioxyphénylpropénylique. Il a été découvert par MM. Tiemann et Haarmann en hydrolysant par l'émulsine la *conifér**i**ne*, glucoside cristallisé existant dans la sève d'un grand nombre de conifères :

$$\underset{\text{Conifér**i**ne}}{CH^3-O-(OH)C^6H^3-C^3H^4-O-C^6H^{11}O^5} + H^2O = \underset{\text{Alcool-phénol conifér**y**lique}}{CH^3-O-(OH)C^6H^3-C^3H^4-OH} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Il cristallise en prismes fusibles à 73° ; il est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Les acides minéraux le changent en un polymère.

Oxydé par l'acide chromique, il donne l'*aldéhyde vanillique* et l'*aldéhyde acétique* :

$$\underset{\text{Alcool conifér**y**lique}}{CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-CH=CH-CH^2-OH_1} + O = \underset{\text{Aldéhyde vanillique}}{CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-COH_1} + \underset{\text{Ald. acétique}}{CH^3-COH};$$

Oxydé plus profondément par la potasse fondante, il fournit l'*acide protocatéchique* :

$$\underset{\text{Alcool conifér**y**lique}}{CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-C^3H^4-OH_1} + 10\,O = \underset{\text{Acide protocatéchique}}{(OH)^2_{3.4}=C^6H^3-CO^2H_1} + 3\,CO^2 + 3\,H^2O.$$

Réduit par l'hydrogène au moyen de l'amalgame de sodium, il est transformé en *eugénol* (voy. p. 442) :

$$\underset{\text{Alcool conifér**y**lique}}{CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-C^3H^4-OH_1} + 2\,H = \underset{\text{Eugénol}}{CH^3-O_3-(OH)_4C^6H^3-C^3H^5_1} + H^2O.$$

3. Cubébin, $C^{10}H^{10}O^3$ ou $CH^2\begin{matrix}/\,O_3\,\backslash\\ \backslash\,O_4\,/\end{matrix}C^6H^3-CH=CH-CH^2-OH_1$. — Le cubébin est l'éther méthylénique de l'*alcool-phénol dioxyphénylpropénylique*, éthérifié par ses deux fonctions phénoliques. Le cubébin a été découvert par Soubeiran et Capitaine dans les semences non mûres de *Piper cubeba ;* on l'en extrait en épuisant par l'alcool la poudre de ce poivre, mélangée à un sixième de son poids de chaux vive, lavant à la potasse l'extrait laissé par l'alcool et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool.

Il forme de petites aiguilles fusibles à 125° ; il n'est pas volatil. L'eau le dissout à peine.

Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit de l'*acide oxalique* et de *acide pipéronylique* (M. Eykmann) :

$$\underset{\text{Cubébin}}{CH^2=O^2_{3.4}=C^6H^3-CH=CH-CH^2-OH_1} + 6O = \underset{\text{Ac. pipéronylique}}{CH^2=O^2_{3.4}=C^6H^3-CO^2H_1} + \underset{\text{Ac. oxalique}}{CO^2H-CO^2H} + H^2O.$$

Oxydé par la potasse fondante, il est transformé en *acide protocatéchique*, *acide acétique* et *gaz carbonique* (M. Eykmann) :

$$\underset{\text{Cubébin}}{CH^2=O^2_{3\ 4}=C^6H^3-CH=CH-CH^2-OH_1} + 5O = \underset{\text{Ac. protocatéchique}}{(OH)^2_{3.4}=C^6H^3-CO^2H_1} + \underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^4O^2} + CO^2.$$

§ 5. — Dioxytriphénylcarbinol.

$(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C(OH)\text{-}C^6H^5$. $OH\text{-}C^6H^4\diagdown\ \diagup C^6H^4\text{-}OH$; $C^6H^5\diagup\ \diagdown OH$.

1. Ce composé résulterait de l'oxydation d'un phénol diatomique dérivé du triphénylméthane, le *dioxytriphénylméthane*, $(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}CH\text{-}C^6H^5$. Quand on cherche à l'isoler, il se change en un éther interne, la *benzaurine*.

On a donné le nom générique de *benzéines* aux carbinols de ce genre, dérivés du triphénylméthane ou de ses homologues tels que le diphényltolylméthane, etc., par substitution de OH à H dans deux groupes benzéniques. Le dioxytriphénylcarbinol non isolé, dont il s'agit ici, est nommé ainsi *phénolbenzéine*. Quant aux phénols diatomiques qui engendrent les benzéines par oxydation, on leur a donné le nom de *leucobenzéines* : le dioxytriphénylméthane précité est une leucobenzéine.

2. **Benzaurine**, $OH\text{-}C^6H^4\diagdown\ \diagup C^6H^4$; $C^6H^5\diagup\ \diagdown O$. — C'est donc l'éther interne du dioxytriphénylcarbinol ; il est engendré par la fonction alcoolique et une fonction phénolique. La benzaurine se forme, par élimination d'eau, toutes les fois qu'on cherche à produire le dioxytriphénylcarbinol (M. Dœbner). Elle se produit ainsi par oxydation du dioxytriphénylméthane, suivie de déshydratation :

$$(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}CH\text{-}C^6H^5 + O = (OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C(OH)\text{-}C^6H^5;$$

$$OH\text{-}C^6H^4\diagdown\ \diagup C^6H^4\text{-}OH = H^2O + OH\text{-}C^6H^4\diagdown\ \diagup C^6H^4.$$
$$C^6H^5\diagup\ \diagdown OH \qquad\qquad C^6H^5\diagup\ \diagdown O$$

Elle résulte encore de la réaction d'un toluène trichloré, $C^6H^5\text{-}CCl^3$, le *chlorure de benzényle*, sur le phénol :

$$C^6H^5\text{-}CCl^3 + 2\,C^6H^5\text{-}OH = 3\,HCl + OH\text{-}C^6H^4\diagdown\ \diagup C^6H^4.$$
$$C^6H^5\diagup\ \diagdown O$$

3. La benzaurine constitue une poudre cristalline rouge brique, mordorée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle donne avec les alcalis une dissolution violette.

Réduite par le zinc en liqueur chlorhydrique, elle se change en dioxytriphénylméthane.

4. **Crésolbenzéine**, $[CH^3\text{-}C^6H^3(OH)]^2{=}C(OH)\text{-}C^6H^5$. — On rattache à ce phénol-alcool non isolé, qui dériverait du *ditolylphénylcarbinol*, $(CH^3\text{-}C^6H^4)^2{=}CH\text{-}C^6H^5$, un composé analogue à la benzaurine, fourni par la réaction de l'orthocrésylol sur le trichlorure de benzényle.

5. La résorcine engendre de même la *résorcinebenzéine*. Etc.

§ 6. — Triphénolcarbinol.

$C^{19}H^{16}O^4$. $(OH\text{-}C^6H^4)^3{=}C\text{-}OH$.

1. Cet alphénol, le [*triphénylolméthanol*], comme beaucoup de ses analogues, n'a pas été isolé : il se change en un produit de déshydratation quand on cherche à le produire. Il tire son intérêt de ses dérivés. Ce serait un phénol triatomique alcool monoatomique, dérivé du *triphénylméthane*, $(C^6H^5)^3{=}CH$, ou, plus immédiatement, du *triphénolméthane*, $(OH\text{-}C^6H^4)^3{=}CH$ (voy. p. 448).

2. Aurine, $C^{19}H^{14}O^3$ ou $\begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix}$. — L'aurine, appelée aussi *acide pararosolique*, est le produit de déshydratation, l'éther interne du triphénolcarbinol ; elle résulte de l'éthérification d'une fonction phénolique par la fonction alcoolique, H^2O étant éliminé :

$$\begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix} + H^2O.$$

Elle prend naissance :

1° Dans la réaction, opérée à chaud, d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique sec sur le phénol ordinaire (J. Persoz) :

$$\underset{\text{Phénol}}{3\,C^6H^5\text{-}OH} + \underset{\text{Ac. oxalique}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Aurine}}{(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix}} + \underset{\text{Ac. formique}}{CH^2O^2} + 2\,H^2O.$$

Une réaction équivalente à la précédente consiste à faire réagir, à 120°, l'acide formique sur le phénol en présence du chlorure de zinc (MM. Nencki et Schmid).

2° Lorsqu'on traite la *pararosaniline* par l'acide nitreux en présence de l'eau. La pararosaniline, triamine-alcool correspondant au triphénolcarbinol, donne ce dernier sous l'action de l'acide azoteux, conformément à la règle générale, et en passant par l'intermédiaire d'un composé diazoïque (voy. p. 402) :

$$\underset{\text{Pararosaniline}}{\begin{matrix}AzH^2\text{-}C^6H^4\\AzH^2\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}AzH^2\\OH\end{matrix}} + 3\,AzO^2H = \underset{\text{Triphénolcarbinol}}{\begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH\\OH\end{matrix}} + 6\,Az + 3\,H^2O\,;$$

le triphénolcarbinol, instable, se déshydrate aussitôt pour former l'aurine (MM. E. et O. Fischer).

3° En chauffant le *tétrachlorure de carbone*, CCl^4, avec le phénol en présence du chlorure de zinc (M. Friedel) :

$$CCl^4 + 3\,C^6H^5\text{-}OH = 4\,HCl + \begin{matrix}OH\text{-}C^6H^4\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4.\\O\end{matrix}$$

3. Préparation. — Pour préparer l'aurine, on chauffe, vers 130°, 10 parties de phénol pur avec 5 parties d'acide sulfurique concentré et 6 ou 7 parties d'acide oxalique sec, jusqu'à ce que le produit se solidifie par le refroidissement (vingt-quatre heures environ). On verse la masse encore chaude dans l'eau, qui enlève l'acide sulfurique et l'acide oxalique en excès ; on épuise le précipité à l'eau bouillante, on le lave à l'alcool froid, et enfin on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'acide acétique.

4. Propriétés. — L'aurine forme des cristaux rhomboïdaux d'un rouge sombre, à reflets mordorés, ne fondant pas encore à 220°, température à laquelle commence leur altération. L'alcool et l'acide acétique la dissolvent en donnant des liquides d'un rouge jaune.

Elle se dissout dans les alcalis en produisant des liqueurs d'un rouge vif, que les acides décolorent ; cette réaction est sensible et permet d'utiliser l'aurine comme indicateur coloré en alcalimétrie.

L'hydrogène naissant, fourni par le zinc en poussière et l'acide acétique, la changent en *triphénolméthane* ou *leucaurine* (voy. p. 448), qui la régénère par oxydation (MM. Dale et Schorlemmer) :

$$(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix} + 2\,H = (OH\text{-}C^6H^4)^3{=}CH.$$

Elle s'unit avec 2 molécules d'ammoniaque, au sein de sa solution alcoolique, pour former un composé cristallisable, rouge, fort instable, qui perd son ammoniaque à l'air ou au contact des acides, en régénérant l'aurine.

Chauffée à 120° avec l'ammoniaque aqueuse, elle se change en une belle matière rouge, une triamine-alcool dérivée du triphénolcarbinol, la *pararosaniline* ou *triaminotriphénylcarbinol :*

$$(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C\begin{cases}C^6H^4\\O\end{cases} + 3\,AzH^3 = \begin{matrix}AzH^2\text{-}C^6H^4\\AzH^2\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}AzH^2\\OH\end{matrix} + 2\,H^2O.$$

Aurine — Pararosaniline

Par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 150°, elle donne la *paraleucaniline* ou *triaminotriphénylméthane*, l'alcool jouant le rôle de réducteur :

$$(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C\begin{cases}C^6H^4\\O\end{cases} + 3\,AzH^3 + C^2H^6O = \begin{matrix}AzH^2\text{-}C^6H^4\\AzH^2\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}AzH^2\\H\end{matrix} + 3\,H^2O + C^2H^4O.$$

Aurine — Alc. éthylique — Triaminotriphénylméthane — Acétaldéhyde

Chauffée à 180° avec un excès d'aniline, $C^6H^5\text{-}AzH^2$, l'aurine produit un beau composé bleu, la *pararosaniline triphénylée*, par une réaction dans laquelle l'aniline joue le même rôle que l'ammoniaque lors de la formation de la pararosaniline :

$$(OH\text{-}C^6H^4)^2{=}C\begin{cases}C^6H^4\\O\end{cases} + 3\,C^6H^5\text{-}AzH^2 = \begin{matrix}C^6H^5\text{-}AzH\text{-}C^6H^4\\C^6H^5\text{-}AzH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^6H^5\\OH\end{matrix} + 2\,H^2O.$$

Aurine — Aniline — Pararosaniline triphénylée

L'aurine, mélangée à son homologue, l'acide rosolique, produit diverses matières colorantes, très utilisées, dont il sera parlé ci-dessous.

§ 7. — Crésoldiphénolcarbinol.

$C^{20}H^{18}O^4$. $\quad \begin{matrix}OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\text{-}OH.\\OH\end{matrix}$

1. Le *diphénolcrésolcarbinol* serait l'alcool-triphénol dérivé du tolyldiphénylméthane, $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}(C^6H^5)^2$, ou, plus directement, du crésoldiphénolméthane, $OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\text{-}CH{=}(C^6H^4\text{-}OH)^2$. Il se change immédiatement, avec perte d'eau, en *acide rosolique* et ne peut dès lors être isolé.

2. Acide rosolique, $C^{20}H^{16}O^3$ ou $\begin{matrix}OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix}$. — Le composé appelé acide rosolique n'est pas un acide. C'est l'éther interne du crésoldiphénolcarbinol ; il présente avec lui les mêmes réactions que l'aurine, son homologue, présente avec le triphénolcarbinol (voy. p. 458). Ses propriétés sont d'ailleurs très analogues à celles de l'aurine.

Il se produit dans l'action de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique sec sur un mélange de phénol et de crésylol :

$$2\,C^6H^5\text{-}OH + (CH^3)C^6H^4\text{-}OH + C^2H^2O^4 = \begin{matrix}OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\\OH\text{-}C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^6H^4\\O\end{matrix} + CH^2O^2.$$

Phénol — Crésylol — Ac. oxalique — Ac. rosolique — Ac. formique

Il résulte encore de l'oxydation par l'acide arsénique, en présence de l'acide sulfurique, d'un mélange de phénol et de crésylol (M. Zulkowsky). C'est, dans ce cas, le crésylol qui fournit le groupe méthane.

Il se produit enfin quand on traite par l'acide nitreux la *rosaniline* ou *triaminocrésoldiphénolcarbinol*, triamine-alcool présentant avec le tolyldiphényl-

méthane les mêmes relations qui unissent la pararosaniline au triphénylméthane (voy. p. 458), et correspondant au crésoldiphénolcarbinol; la réaction est d'ailleurs analogue à celle qui fournit l'aurine en de semblables conditions:

$$\underset{\text{Rosaniline}}{AzH^2\text{-}(CH^3)C^6H^3\langle C(OH)\langle C^6H^4\text{-}AzH^2\rangle\rangle AzH^2\text{-}C^6H^4} + 3\,AzO^2H = \underset{\text{Ac. rosolique}}{OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\langle C(O)\langle C^6H^4\rangle\rangle OH\text{-}C^6H^4} + 6\,Az + 4\,H^2O.$$

3. Pour le préparer on ajoute peu à peu une solution d'azotite alcalin à une solution, acide et diluée, de chlorhydrate de rosaniline. On porte à l'ébullition. Par un alcali on redissout l'acide rosolique qui s'est précipité, on filtre et on précipite de nouveau le produit par l'acide chlorhydrique. On purifie par cristallisation dans l'alcool dilué.

4. L'acide rosolique forme des lamelles cristallines, d'un rouge rubis, à reflets mordorés. Il s'altère vers 270° sans fusion préalable.

Ses réactions sont analogues à celles de l'aurine, avec laquelle on l'a confondu longtemps et dont il a été distingué par MM. Dale et Schorlemmer.

Il se dissout dans les alcalis en donnant des liqueurs d'un beau rouge et en formant des combinaisons cristallisables, que les acides décomposent.

Chauffé avec l'alcool et la poudre de zinc, il est hydrogéné et changé en *acide leucorosolique* ou *crésoldiphénolméthane* (voy. p. 449), $OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\text{-}CH\text{=}(C^6H^4\text{-}OH)^2$, lequel le régénère par oxydation.

Il donne à froid avec l'ammoniaque un dérivé ammoniacal instable, semblable à celui de l'aurine. A chaud, l'ammoniaque aqueuse change l'acide rosolique en *rosaniline*, dont les combinaisons avec les acides constituent la *fuchsine*, c'est-à-dire l'une des matières tinctoriales les plus usitées:

$$\underset{\text{Acide rosolique}}{OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\langle C(O)\langle C^6H^4\rangle\rangle OH\text{-}C^6H^4} + 3\,AzH^3 = \underset{\text{Rosaniline}}{AzH^2\text{-}(CH^3)C^6H^3\langle C(OH)\langle C^6H^4\text{-}AzH^2\rangle\rangle AzH^2\text{-}C^6H^4} + 2\,H^2O.$$

A chaud également, l'aniline le change en *rosaniline triphénylée*, qui constitue une très belle matière colorante bleue :

$$\underset{\text{Acide rosolique}}{OH\text{-}(CH^3)C^6H^3\langle C(O)\langle C^6H^4\rangle\rangle OH\text{-}C^6H^4} + 3\,\underset{\text{Aniline}}{C^6H^5\text{-}AzH^2} = \underset{\text{Rosaniline triphénylée}}{C^6H^5\text{-}AzH\text{-}(CH^3)C^6H^3\langle C(OH)\langle C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^6H^5\rangle\rangle C^6H^5\text{-}AzH\text{-}C^6H^4} + 2\,H^2O.$$

5. La *coralline jaune*, belle matière colorante fort employée en teinture, est un mélange d'aurine et d'acide rosolique, que l'on fabrique d'ordinaire en chauffant, avec l'acide sulfurique et l'acide oxalique, du phénol plus ou moins chargé de crésylols. De même, tous les produits colorants, fournis par l'action de l'ammoniaque ou de l'aniline sur la coralline jaune, sont dès lors formés de dérivés de l'aurine et de l'acide rosolique.

La *coralline rouge* ou *péonine*, par exemple, est le produit de l'action de l'ammoniaque aqueuse, au-dessus de 120°, sur la coralline jaune; il résulte de là que cette substance contient les divers produits fournis par l'action de l'ammoniaque sur l'aurine et sur l'acide rosolique, produits qui ont été indiqués plus haut.

L'*azuline*, matière colorante bleue, que l'on a fabriquée par l'action de l'aniline sur la coralline jaune, était de même un mélange dans lequel dominait la rosaniline triphénylée.

LIVRE IV

ALDÉHYDES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS ET ALDÉHYDES PRIMAIRES

GÉNÉRALITÉS

§ 1er. — **Historique.**

1. L'aldéhyde ordinaire, prototype des aldéhydes, est un corps très volatil, entrevu par Dœbereiner en 1821, étudié en 1835 par Liebig, qui a établi ses relations avec l'alcool ordinaire. Ce savant le rapprocha par ses fonctions et ses caractères généraux de l'essence d'amandes amères, composé dont il venait, en commun avec Woehler (1832), de constater la nature et les transformations principales; il fit de cette essence l'*aldéhyde benzoïque*. L'histoire des aldéhydes se développa dès lors parallèlement à celle des alcools eux-mêmes : à côté de chaque alcool vint se ranger un aldéhyde correspondant. Plusieurs essences oxygénées furent également rattachées à cette fonction : telles sont l'essence de cannelle ou *aldéhyde cinnamique* (Dumas et Peligot), l'essence de reine des prés ou *aldéhyde salicylique* (Piria), l'essence de cumin ou *aldéhyde cuminique* (Cahours et Gerhardt), etc.

2. La découverte des alcools polyatomiques entraîna, par une conséquence nécessaire, celle des aldéhydes polyatomiques et des aldéhydes à fonction mixte (voy. p. 331).

3. Les exemples précédents se rapportent aux aldéhydes dérivés des alcools primaires. Or ces alcools ne sont pas les seuls qui donnent naissance à des aldéhydes; l'oxydation des alcools secondaires produit également des aldéhydes, dits aussi secondaires : le type en est l'acétone, composé étudié d'abord par Liebig et Dumas, mieux caractérisé par Chancel, et dont les relations avec l'alcool propylique secondaire ont été principalement établies par M. Friedel. La synthèse des acétones au moyen des chlorures acides est due à MM. Pébal et Freund.

4. Le camphre, substance connue de toute antiquité, a été caractérisé comme un aldéhyde, en 1859, par M. Berthelot, qui en a fait depuis le type d'une nou-

velle classe, celle des *camphres;* ceux-ci tirent leurs propriétés spéciales de la nature des carbures hydrocycliques dont ils dérivent.

5. Ce n'est pas tout, les phénols eux-mêmes donnent naissance à des corps congénères des aldéhydes, mais qui n'ont été formés méthodiquement jusqu'ici qu'avec les phénols polyatomiques. Ce sont les *quinones.* Le prototype, la benzoquinone, a été découvert par Woskresensky en 1838 et étudié surtout par Laurent ; mais ce sont MM. Graebe et Liebermann qui en ont fait les premiers le type d'une fonction spéciale, et qui ont été conduits ainsi à la synthèse de l'alizarine (1869). M. Berthelot a rapproché les quinones des aldéhydes, en les comprenant dans une même définition.

§ 2. — Définition, notation et classification.

1. Les *aldéhydes* sont des corps formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui dérivent des alcools par élimination d'hydrogène, et régénèrent les alcools par fixation inverse d'hydrogène :

(Alcool ordinaire) $C^2H^6O - H^2 = C^2H^4O$ (Aldéhyde ordinaire) ;

(Aldéhyde ordinaire) $C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$ (Alcool ordinaire).

Cette double propriété constitue la définition la plus générale de la fonction des aldéhydes.

Le mot *aldéhyde* a d'ailleurs été choisi pour rappeler en abrégé cette génération du prototype des aldéhydes par déshydrogénation de l'alcool : *alcool deshydrogenatum.*

2. En notation atomique, le groupement divalent =C=O ou -CO-, appelé *carbonyle*, est caractéristique de la fonction aldéhyde :

$CH^3\text{-}CO\text{-}H$, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, $C^6H^4\begin{smallmatrix}/\text{CO}\backslash\\\backslash\text{CO}/\end{smallmatrix}C^6H^4$.

Aldéhyde ordinaire — Acétone ordinaire — Diphénylènediacétone

3. Les aldéhydes se partagent en cinq classes : première classe, *Aldéhydes proprement dits* ou *Aldéhydes primaires ;* deuxième classe, *Acétones* ou *Aldéhydes secondaires ;* troisième classe, *Camphres ;* quatrième classe, *Quinones ;* cinquième classe, *Aldéhydes à fonction mixte.*

4. Aldéhydes primaires. — Les *aldéhydes primaires* dérivent des alcools primaires, toute fonction alcoolique primaire engendrant une fonction aldéhydique primaire par élimination de H^2.

La *fonction aldéhyde primaire* est indiquée dans les formules par la présence du groupement -COH ou -CO-H, c'est-à-dire du groupe carbonyle -CO- ayant une valence saturée par un atome d'hydrogène, l'autre valence l'étant par un groupe hydrocarboné quelconque :

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

Aldéhyde acétique — Aldéhyde propionique — Aldéhyde benzoïque

Le groupement $-CH^2\text{-}OH$, qui caractérise les alcools primaires dans les formules, est ainsi changé en groupement -CO-H dans la formule de l'aldéhyde, ce qui correspond à la perte de H^2 effectuée pendant la transformation de l'alcool primaire en aldéhyde proprement dit :

$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH - H^2 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}H$.

Alcool propylique prim. — Aldéhyde propionique

Jusqu'ici on a dénommé les aldéhydes proprement dits par le mot aldéhyde suivi du qualificatif employé pour désigner l'alcool générateur (*aldéhyde méthy-*

lique, *aldéhyde éthylique*, *aldéhyde propylique*, etc.) ou, plus souvent encore, du qualificatif particulier à l'acide engendré par l'aldéhyde en fixant O (*aldéhyde formique*, *aldéhyde acétique*, *aldéhyde propionique*, etc.).

La nomenclature de Genève leur donne le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent (ou, plus précisément, du carbure qui leur correspond en remplaçant O par H^2), en faisant suivre ce nom de la désinence *al* pour les aldéhydes monoatomiques, et des désinences *dial*, *trial*, *tétral*, etc., pour les aldéhydes polyatomiques. Exemples :

$H-COH$, CH^3-CH^2-COH, $CH^2=CH-COH$, $HOC-COH$, $CH^3-CH^2-CH(CH^3)-COH$.

Méthanal — Propanal — Propénal — Éthanedial — Méthylbutanal

5. Aldéhydes secondaires. — Ils dérivent des alcools secondaires, toute fonction d'alcool secondaire engendrant une fonction d'aldéhyde secondaire par perte de H^2. Dans les formules, la *fonction aldéhyde secondaire* ou *fonction acétone* est indiquée par un groupe carbonyle -CO- dont aucune valence n'est saturée par de l'hydrogène, autrement dit dont les deux valences sont saturées par des groupements hydrocarbonés :

$CH^3-CO-CH^3$, $CH^3-CO-C^6H^5$, $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^4$.

Acétone ordinaire — Acétophénone — Dioxanthraquinone

Le groupement =CH-OH, caractéristique des alcools secondaires, est changé en groupement -CO- par la perte de H^2, réalisée lors de la transformation de l'alcool secondaire en aldéhyde secondaire :

$$CH^3-CH(OH)-CH^3 \quad - \quad H^2 \quad = \quad CH^3-CO-CH^3.$$

Alcool propylique secondaire — Acétone ordinaire

Les noms généralement donnés aux acétones sont, avec la désinence *one*, ceux des acides qui fournissent ces composés lorsqu'on décompose par la chaleur leurs sels alcalino-terreux (*acétone*, *propione*, *butyrone*, *benzone*, etc.).

Lorsque l'acétone dérive de 2 molécules acides différentes, on fait figurer de même, dans le nom de l'acétone, celui des deux acides (*acéto-butyrone*, *acéto-caprone*, etc.). Souvent on les désigne par les noms des radicaux unis au groupe -CO- en ajoutant la terminaison *kétone* ou *cétone ;* on dit ainsi *diméthylcétone* ou *diméthylkétone*, *méthylpropylcétone* ou *méthylpropylkétone*, *diphénylkétone* ou *diphénylcétone*, etc.

La nomenclature de Genève les dénomme comme les aldéhydes, mais en remplaçant la désinence *al* des noms d'aldéhydes par la désinence *one :*

$CH^3-CO-CH^3$, $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CH^3$, $CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3$.

Propanone — Pentanone — Pentanedione

On a vu que les alcools tertiaires ne donnent pas d'aldéhydes par oxydation (voy. p. 219).

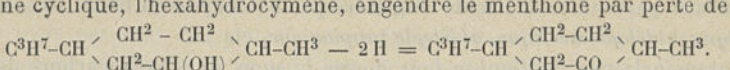
6. Camphres. — Les camphres sont des aldéhydes dérivés de carbures et d'alcools hydroaromatiques.

Ils sont indiqués dans les formules par la nature hydrocyclique du groupe hydrocarboné dans lequel le carbonyle -CO- se trouve engagé :

$C^3H^7-CH\langle{}^{CH^2-CO}_{CH^2-CH}\rangle C-CH^3$, $C^3H^7-CH\langle{}^{CH^2-CH^2}_{CH^2-CO}\rangle CH-CH^3$.

Camphre — Menthone

L'alcool mentholique, par exemple, qui dérive d'un carbure relativement saturé, à chaîne cyclique, l'hexahydrocymène, engendre le menthone par perte de H^2 :

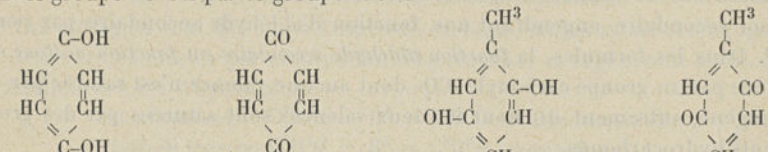


Alcool mentholique — Menthone

On voit par là que les camphres sont des aldéhydes secondaires d'un genre particulier.

7. Quinones. — Les quinones ou *quinons* dérivent de certains phénols polyatomiques ; ceux-ci les engendrent en perdant un atome d'hydrogène par fonction phénolique transformée en fonction aldéhydique.

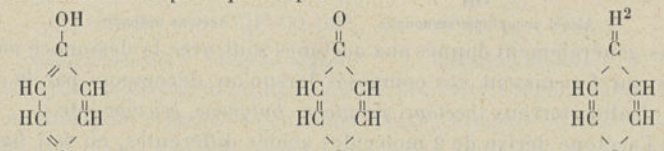
On formule les quinones comme les phénols dont ils proviennent, en remplaçant le groupe ≡C-OH par le groupe -CO- :



Paraoxyphénol — Benzoquinone — Oxycrésylol — Toluquinone

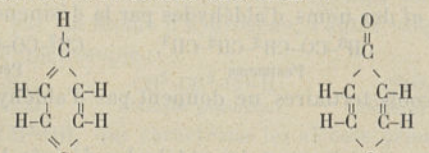
Comme ce remplacement ne s'effectue que pour les fonctions phénoliques dites en position ortho et surtout para, on distingue les *orthoquinones* des *paraquinones* ou *quinones vraies*.

Cette manière de formuler fait dériver les quinones, non pas du carbure aromatique correspondant au phénol générateur, mais d'un carbure hydrocyclique contenant H^2 de plus que le premier :



Hydroquinone — Benzoquinone — Carbure

On remarquera en effet que, si l'on rapproche la formule d'une quinone de celle du carbure aromatique correspondant, 2 atomes d'hydrogène de la chaîne fermée aromatique sont remplacés chacun par =O, ce qui entraîne une modification dans les liaisons de la chaîne elle-même :



Benzine — Benzoquinone

On désigne le plus ordinairement les quinones par le mot *quinone* que l'on fait précéder d'une abréviation du nom du carbure générateur : *benzoquinone, toluquinone, xyloquinone*, etc. La nomenclature de Genève a conservé cette convention.

8. Aldéhydes a fonction mixte. — Ce sont des corps qui, en même temps qu'une ou plusieurs fonctions aldéhydiques, présentent quelque autre fonction chimique. On les formule et on les dénomme suivant les règles propres aux diverses fonctions qu'ils possèdent.

§ 3. — Aldéhydes primaires.

1. Formations. — Les *aldéhydes proprement dits* ou aldéhydes primaires ont pour type l'aldéhyde ordinaire ou aldéhyde acétique. On les obtient :

1° En déshydrogénant par oxydation les alcools primaires (Dœbereiner) :

(Alcool éthylique) $CH^3-CH^2-OH + O = H^2O + CH^3-CO-H$ (Aldéhyde acétique) ;

(Glycol éthylénique) $OH-CH^2-CH^2-OH + 2O = 2H^2O + HOC-COH$ (Glyoxal).

2° En fixant directement l'oxygène sur les carbures correspondants à même nombre d'atomes d'hydrogène (M. Berthelot) :

(Éthylène) $CH^2=CH^2 + O = CH^3-CO-H$ (Aldehyde acétique).

L'acide chromique convient particulièrement pour effectuer les deux réactions précédentes.

3° En oxydant indirectement des carbures plus hydrogénés :

(Toluène) $C^3H^5-CH^3 + O = H^2O + C^6H^5-CO-H$ (Aldéhyde benzoïque).

4° En désoxydant partiellement les acides (Limpricht, Piria, Kolbe) :

(Acide acétique) $CH^3-CO^2H - O = CH^3-CO-H$ (Aldéhyde acétique) ;

(Acide phtalique) $CO^2H-C^6H^4-CO^2H - 2O = H-CO-C^6H^4-CO-H$ (Aldéhyde phtalique).

Cette réaction s'effectue en calcinant un mélange intime de formiate de chaux avec le sel de chaux de l'acide à désoxygéner :

$$\underset{\text{Acétate de Ca}}{(CH^3-CO^2)^2Ca} + \underset{\text{Formiate de Ca}}{(H-CO^2)^2Ca} = \underset{\text{Carbonate de Ca}}{2CO^3Ca} + \underset{\text{Aldéhyde acétique}}{2CH^3-CO-H}.$$

Dans beaucoup de cas, les sels de baryte sont avantageusement substitués aux sels de chaux.

On verra plus loin qu'en l'absence d'un formiate la décomposition pyrogénée du sel de chaux donne un aldéhyde secondaire, un acétone (voy. p. 503), celle d'un mélange de deux sels différents du formiate donnant un acétone mixte (voy. p. 504).

5° En décomposant par l'acide sulfurique dilué, au-dessus de 130°, certains acides-alcools $C^nH^{2n}O^3$ (isomères α) ; il se produit simultanément de l'acide formique :

$$\underset{\text{Acide lactique}}{CH^3-CH(OH)-CO^2H} = \underset{\text{Aldéhyde acétique}}{CH^3-CO-H} + \underset{\text{Acide formique}}{H-CO^2H}.$$

6° Dans la fixation de l'hydrogène naissant sur les chlorures acides ou, plus généralement encore, sur les anhydrides d'acides :

$$\underset{\text{Chlorure benzoïque}}{C^6H^5-COCl} + 2H = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{C^6H^5-COH} + HCl ;$$

$$\underset{\text{Anhydride acétique}}{CH^3-CO-O-CO-CH^3} + 2H^2 = \underset{\text{Aldéhyde acétique}}{2CH^3-COH} + H^2O.$$

7° En traitant par l'eau divers composés de substitution halogénée de carbures d'hydrogène (Carius) :

(Éthylène bromé) $CH^2=CHBr + H^2O = HBr + CH^3-CO-H$ (Aldéhyde acétique).

On doit signaler tout spécialement comme génératrice des aldéhydes, l'action de l'eau sur certains carbures dichlorés ou dibromés, les *chlorures* ou *bromures*

aldéhydiques, composés substitués que les aldéhydes régénèrent d'ailleurs sous l'action du perchlorure de phosphore (voy. p. 468).

$$\underset{\text{Chlorure d'éthylidène}}{CH^3\text{-}CHCl^2} + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde acétique}}{CH^3\text{-}COH} + 2\,HCl;$$

$$\underset{\text{Chlorure de benzylidène}}{C^6H^5\text{-}CHCl^2} + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + 2\,HCl.$$

On a vu que des isomères de ces carbures disubstitués donnent dans les mêmes circonstances des glycols. Conformément à cette convention qu'une seule fonction alcoolique peut dépendre d'un même atome de carbone, on admet qu'un glycol se produit lorsque les deux substitutions portent sur des groupements hydrocarbonés différents, comme dans le chlorure d'éthylène, par exemple (voy. p. 80), un aldéhyde prenant naissance quand la double substitution est effectuée dans un même groupement; c'est ce qu'exprime plus haut la formule du chlorure d'éthylidène.

On a été conduit par là à envisager les aldéhydes comme les produits de déshydratation de glycols instables, analogues au suivant :

$$\underset{\text{(Glycol éthylidénique)}}{CH^3\text{-}C(OH)^2\text{-}H} = H^2O + \underset{\text{(Aldéhyde).}}{CH^3\text{-}CO\text{-}H}$$

8° Ajoutons encore que des aldéhydes prennent naissance dans l'oxydation d'un grand nombre de matières organiques complexes, dans celle des principes albuminoïdes notamment.

2. Réactions. — Ainsi que l'indiquent leurs générations en partant des alcools ou des acides correspondants, les aldéhydes primaires sont des corps non saturés. Cela se traduit dans les formules par la double liaison du groupe carbonyle, =C=O. Aussi donnent-ils lieu avec facilité à de nombreuses réactions d'addition.

1° Ils engendrent les *acides* par oxydation directe ou indirecte :

$$\underset{\text{(Aldéhyde acétique)}}{CH^3\text{-}CO\text{-}H} + O = \underset{\text{(Acide acétique),}}{CH^3\text{-}CO^2H}$$

$$\underset{\text{(Aldéhyde phtalique)}}{H\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}H} + 2\,O = \underset{\text{(Acide phtalique),}}{CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H}$$

propriété qui caractérise spécialement les aldéhydes primaires et qui les différencie des aldéhydes secondaires.

La réaction s'effectue souvent avec énergie; elle fait des aldéhydes de véritables agents réducteurs; elle leur permet de réduire le réactif cupropotassique et, plus aisément encore, le nitrate d'argent ammoniacal.

2° Ils fixent l'hydrogène naissant, pour régénérer les *alcools primaires* (Wurtz) :

$$\underset{\text{(Aldéhyde benzoïque)}}{C^6H^5\text{-}CO\text{-}H} + H^2 = \underset{\text{(Alcool benzylique).}}{C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH}$$

3° Ils se combinent à eux-mêmes avec une grande facilité pour former des *polymères*, sous l'influence de réactifs très divers ou sous l'action de la chaleur.

En présence de certains agents, ils peuvent également se combiner à eux-mêmes, toujours sans perte d'éléments, dans des transformations plus profondes, donnant naissance à des *aldéhydes-alcools* (Wurtz) :

$$\underset{\text{(Aldéhyde acétique)}}{2\,CH^3\text{-}COH} = \underset{\text{(Aldol).}}{CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}COH}$$

4° Les aldéhydes ne s'unissent pas à l'eau, mais certains de leurs dérivés de substitution halogénée forment des hydrates par addition; tel est le cas de l'acétaldéhyde trichloré ou de l'acétaldéhyde tribromé.

5° D'une façon analogue, les aldéhydes se combinent aux anhydrides d'acides

en donnant des composés que l'on a envisagés comme les éthers-sels du glycol hypothétique dont l'aldéhyde serait l'anhydride (voy. plus haut) :

$$CH^3\text{-}COH + O\begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{cases} = CH^3\text{-}CH\begin{cases} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2. \end{cases}$$

Acétaldéhyde Anhyd. acétique Diacétate d'éthylidène

6° Ils se combinent directement à l'acide cyanhydrique pour former les nitriles d'acides-alcools contenant CH^2O^2 de plus (MM. Maxwel Simpson et Gautier) :

$$CH^3\text{-}COH + CAzH = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz.$$

Acétaldéhyde Ac. cyanhydrique Nitrile lactique

7° Ils s'unissent aux *bisulfites métalliques*, pour donner des combinaisons, le plus souvent cristallisables, que dédoublent les alcalis ou les acides (Bertagnini) : la combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec le bisulfite de soude, $C^7H^6O\,(NaHSO^3)$, par exemple. Ces composés sont souvent utilisés pour la purification des aldéhydes ou leur séparation d'avec d'autres produits.

3. Toutes les réactions précédentes sont effectuées par addition, sans élimination d'aucun élément. D'autres se réalisent avec élimination des éléments de l'eau :

1° En dehors des combinaisons intégrales citées plus haut, les aldéhydes s'unissent encore à eux-mêmes, mais avec élimination d'eau. Ils engendrent ainsi des *aldéhydes* dérivés d'alcools appartenant à une série d'hétérologues moins riches en hydrogène :

(Aldéhyde acétique) $2\,CH^3\text{-}COH = H^2O + CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}COH$ (Aldéhyde crotonique).

2° Beaucoup d'aldéhydes s'unissent directement à l'ammoniaque, à froid, pour former des composés cristallisés, peu stables, les *aldéhydammoniaques* ou *aldéhydates d'ammoniaque*, que les acides ou les alcalis dédoublent immédiatement. A chaud, la combinaison avec l'ammoniaque se fait avec élimination d'eau ; elle engendre des *bases pyridiques* :

(Aldéhyde butyrique) $4\,C^2H^7\text{-}COH + AzH^3 = 3\,H^2O + C^{16}H^{29}AzO$ (Tétrabutyraldine).

Avec les alcalis primaires et secondaires, mais non avec les alcalis tertiaires, les aldéhydes forment des composés d'addition, analogues à celui de l'ammoniaque,

3° Ils se combinent directement et à froid à l'*oxyammoniaque*, AzH^3O, avec élimination d'eau, pour donner une classe d'*oximes*, les *aldoximes* (Victor Meyer) :

(Aldéhyde propionique) $CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH + AzH^3O = H^2O + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$ (Propionaldoxime)

(Glyoxal) $COH\text{-}COH + 2\,AzH^3O = 2\,H^2O + OH\text{-}Az{=}CH\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$ (Glyoxime).

Les aldoximes se forment aisément en ajoutant un alcali à une liqueur froide, contenant l'aldéhyde avec du chlorhydrate d'oxyammoniaque ; on extrait l'oxime du mélange par agitation avec l'éther.

Les aldoximes se combinent à l'acide chlorhydrique, en solution éthérée, pour former des composés cristallisés ; les acides minéraux provoquent à chaud leur hydratation avec reproduction de l'oxyammoniaque et de l'aldéhyde. Les aldoximes sont solubles dans les alcalis.

La production d'oximes par substitution de AzO à H dans certains corps (voy. p. 507) a fait donner aussi aux oximes le nom de *composés isonitrosés*.

4° Avec l'*hydrazine*, Az^2H^4 ou $H^2Az\text{-}AzH^2$, les aldéhydes s'unissent en deux proportions, toujours avec élimination d'eau (M. Curtius) :

$$R\text{-}COH + H^2Az\text{-}AzH^2 = R\text{-}CH{=}Az\text{-}AzH^2 + H^2O ;$$
$$2\,R\text{-}COH + H^2Az\text{-}AzH^2 = R\text{-}CH{=}Az\text{-}Az{=}CH\text{-}R + 2\,H^2O.$$

La *phénylhydrazine*, $Az^2H^3-C^6H^5$ ou $H^2Az-AzH-C^6H^5$, donne directement et facilement avec les aldéhydes, en même temps que 1 molécule d'eau, un composé, tantôt liquide, tantôt cristallisé, d'ordinaire insoluble, une *phénylhydrazone* ou, par abréviation, une *hydrazone* (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Aldéhyde propionique}}{CH^3-CH^2-COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{H^2Az-AzH-C^6H^5} = \underset{\text{Propylidènehydrazone}}{CH^3-CH^2-CH=Az-AzH-C^6H^5} + H^2O.$$

L'insolubilité de ces composés, la facilité de leur préparation, leur dédoublement par l'acide chlorhydrique avec fixation d'eau qui conduit à la reproduction de leurs générateurs, les font employer pour caractériser ou pour isoler les aldéhydes.

5° Au contact de la *semicarbazide*, $AzH^2-CO-AzH-AzH^2$ (voy. ce mot), ou des sels de semicarbazide, le chlorhydrate par exemple, $AzH^2-CO-AzH-AzH^2=HCl$, les aldéhydes produisent des combinaisons engendrées avec élimination d'eau, les *aldéhyde-semicarbazides* ou *aldéhyde-semicarbazones ;* celles-ci sont d'ordinaire cristallisées et peu solubles (M. Curtius) :

$$\underset{\text{Semicarbazide}}{AzH^2-CO-AzH-AzH^2} + \underset{\text{Benzaldéhyde}}{COH-C^6H^5} = H^2O + \underset{\text{Benzalsemicarbazone}}{AzH^2-CO-AzH-Az=CH-C^6H^5}.$$

Ces combinaisons étant décomposables par hydratation, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et régénérant ainsi leur aldéhyde, sont utilisées avantageusement pour isoler les aldéhydes.

6° Les aldéhydes s'unissent directement à 2 molécules d'un alcool monoatomique, avec élimination de H^2O, pour former les *acétals* (Dœbereiner) ; ceux-ci sont susceptibles d'être envisagés comme les éthers-oxydes de glycols hypothétiques, les alcools diatomiques homologues du glycol éthylidénique, $CH^3-CH=(OH)^2$, isomère non connu du glycol éthylénique, CH(OH)-CH(OH) (voy. p. 466) :

$$\underset{\text{Aldéhyde formique}}{H-COH} + \underset{\text{Alcool éthylique}}{2\,C^2H^5-OH} = \underset{\text{Éther diméthylméthylénique}}{H-CH=(-O-C^2H^5)^2} + H^2O.$$

7° Comme avec les alcools, mais seulement sous l'action de l'acide chlorhydrique, les aldéhydes s'unissent aux alcools sulfurés ou *mercaptans* pour donner les *thioacétals* ou *mercaptals* (M. Baumann) :

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique}}{CH^3-COH} + \underset{\text{Éthylmercaptan}}{2\,C^2H^5-SH} = \underset{\text{Éthylmercaptal}}{CH^3-CH=(-S-C^2H^5)^2} + H^2O.$$

8° En solution neutre, les aldéhydes se combinent à l'hydrogène sulfuré en formant des composés d'addition que l'on a nommés *oxysulfhydrures :*

$$\text{(Ald. formique)}\quad H-COH + H^2S = H-CH\begin{cases}SH\\OH\end{cases}\quad\text{(Oxysulfhydrure)};$$

en présence de l'acide chlorhydrique, la réaction s'opère avec élimination d'eau et formation d'un *aldéhyde sulfuré* ou *thioaldéhyde*,

$$\text{(Ald. formique)}\quad H-COH + H^2S = H^2O + H-CSH\quad\text{(Thioaldéhyde formique)},$$

mais les corps de ce genre se polymérisent immédiatement pour engendrer un *trithioaldéhyde*, le trithioaldéhyde formique $(CH^2S)^3$, par exemple.

4. Les éléments halogènes donnent avec les aldéhydes des dérivés de substitution.

Le perchlorure de phosphore PCl^5 détruit les aldéhydes : l'atome d'oxygène de ces derniers se trouve remplacé par Cl^2 et on obtient des dérivés dichlorés des carbures correspondants, contenant un groupement $-CHCl^2$ à la place du groupement -COH de l'aldéhyde. Ce sont les *chlorures aldéhydiques*, que l'on

envisage d'ordinaire comme les éthers dichlorhydriques du glycol hypothétique auquel on rattache l'aldéhyde (voy. p. 466). L'aldéhyde benzoïque, C^6H^5-COH, fournit ainsi le chlorure de benzylidène, C^6H^5-$CHCl^2$, par exemple, et l'aldéhyde acétique, CH^3-COH, le chlorure d'éthylidène, CH^3-$CHCl^2$, éthers dichlorhydriques d'un glycol benzylidénique ou d'un glycol éthylidénique.

5. Caractères analytiques. — Certaines réactions permettent de caractériser les aldéhydes, en dehors des actions de réduction, des combinaisons avec les bisulfites et avec l'ammoniaque, qui ont été citées plus haut.

Une solution de fuchsine décolorée par un excès de gaz sulfureux prend une coloration rouge violacé intense par addition d'un aldéhyde (M. Schiff). Quelques acétones (acétone ordinaire, acétophénone) donnent également cette réaction.

Si à une solution aqueuse, récente, d'acide paradiazobenzolsulfonique au 60e, alcalinisée par la soude, on ajoute un aldéhyde, puis de l'amalgame de sodium et qu'on agite, il se développe après quelques minutes une coloration d'un rouge violet intense (MM. Penzoldt et E. Fischer).

Une solution de 1 partie de résorcine dans 2 parties d'alcool absolu, étant additionnée d'une petite quantité d'un aldéhyde et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis abandonnée durant plusieurs heures et versée dans l'eau, donne un précipité amorphe ou cristallin. Les acétones ne produisent pas cette réaction (MM. Michael et Ryder).

6. Classification. — La classe des aldéhydes primaires à fonction simple se partage en divers ordres, suivant le nombre de fonctions aldéhydiques présentées par ces composés : aldéhydes monoatomiques, aldéhydes diatomiques, etc. Les corps qui constituent ces ordres se rangent d'ailleurs par familles parallèlement, en quelque sorte, aux familles des alcools primaires.

I. — Premier ordre : Aldéhydes primaires monoatomiques.

Les aldéhydes monoatomiques contiennent 1 atome d'oxygène ; ils dérivent des alcools monoatomiques primaires.

Première famille : Aldéhydes $C^nH^{2n}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-1}$-CO-H.

Aldéhyde formique	CH^2O	ou H-COH,
» acétique	C^2H^4O	ou CH^3-COH,
» propionique	C^3H^6O	ou C^2H^5-COH,
Aldéhydes butyriques (2 isomères)	C^4H^8O	ou C^3H^7-COH,
» valériques (4 isomères)	$C^5H^{10}O$	ou C^4H^9-COH,
» caproïques (3 isomères)	$C^6H^{12}O$	ou C^5H^{11}-COH,
Aldéhyde œnanthylique	$C^7H^{14}O$	ou C^6H^{13}-COH,
» éthylbutylacétique	$C^8H^{16}O$	ou C^7H^{15}-COH,
.....	.....	.....
Aldéhydes capriques (2 isomères)	$C^{10}H^{20}O$	ou C^9H^{19}-COH,
.....	.....	.....
Aldéhyde laurique	$C^{12}H^{24}O$	ou $C^{11}H^{23}$-COH,
.....	.....	.....
Aldéhyde myristique et 1 isomère	$C^{14}H^{28}O$	ou $C^{13}H^{27}$-COH,
Aldéhyde palmitique	$C^{16}H^{32}O$	ou $C^{15}H^{31}$-COH,
.....	.....	.....
Aldéhyde stéarique	$C^{18}H^{36}O$	ou $C^{17}H^{35}$-COH.

Entre les propriétés physiques de ces corps : points d'ébullition, densités, etc., il existe des progressions analogues à celles qui ont été signalées pour les alcools (voy. p. 227).

La chaleur de formation de ces aldéhydes par les éléments répond en moyenne, pour le composé $C^nH^{2n}O$ liquide, à la formule $+ 45{,}7 + 5{,}7n$.

Deuxième famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-2}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-3}$–CO–H.

Aldéhyde acrylique	C^3H^4O	ou C^2H^3–COH,
» crotonique	C^4H^6O	ou C^3H^5–COH,
» tiglique et 1 isomère	C^5H^8O	ou C^4H^7–COH,
Méthyléthylacroléine	$C^6H^{10}O$	ou C^5H^9–COH,
.....		
Aldéhyde citronellique	$C^{10}H^{18}O$	ou C^9H^{17}–COH.

Troisième famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-4}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-5}$–CO–H.

Citral	$C^{10}H^{16}O$	ou C^9H^{15}–COH.

Cinquième famille : Aldéhydes aromatiques $C^nH^{2n-8}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-9}$–CO–H.

Aldéhyde benzoïque	C^7H^6O	ou C^6H^5–COH,
Aldéhydes toluiques (4 isomères)	C^8H^8O	ou C^7H^7–COH,
Aldéhyde hydrocinnamique et 1 isomère.	$C^9H^{10}O$	ou C^8H^9–COH,
Aldéhydes cuminiques (5 isomères)	$C^{10}H^{12}O$	ou C^9H^{11}–COH.
.....		

Ces aldéhydes correspondent aux alcools aromatiques, c'est-à-dire à l'alcool benzylique et à ses homologues. Ils reproduisent assez fidèlement les réactions des aldéhydes de la première famille.

Sixième famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-10}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-11}$–CO–H.

Aldéhyde cinnamique	C^9H^8O	ou C^8H^7–COH,
Aldéhydes méthylcinnamiques (2 isomères).	$C^{10}H^{10}O$	ou C^9H^9–COH.

Huitième famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-14}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-15}$–CO–H.

Aldéhydes naphtoïques (2 isomères)	$C^{11}H^8O$	ou $C^{10}H^7$–COH.

Neuvième famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-16}O$ ou $C^{n-1}H^{2n-17}$–CO–H.

Aldéhyde diphénylacétique	$C^{14}H^{12}O$	ou $C^{13}H^{11}$–COH.

II. — Deuxième ordre : Aldéhydes primaires diatomiques.

1. A tout alcool diatomique primaire correspondent deux aldéhydes. L'un possède 2 fois la fonction aldéhyde ; tel est le glyoxal dérivé du glycol éthylénique :

(Glycol éthylénique) $CH(OH)$–$CH(OH) - 2H^2 = COH$–COH (Glyoxal) ;

c'est un aldéhyde diatomique proprement dit. L'autre joue à la fois le rôle d'aldéhyde monoatomique et d'alcool monoatomique ; tel est l'aldéhyde glycolique dérivé du même glycol :

(Glycol éthylénique) $CH(OH)$–$CH(OH) - H^2 = COH$–CH_2OH (Aldéhyde glycolique).

Ce second composé est donc un aldéhyde à fonction mixte ; nous le retrouverons dans un autre chapitre.

2. L'histoire des aldéhydes diatomiques proprement dits est encore peu déve-

loppée. On n'en cite encore qu'un petit nombre d'exemples dans chacune des familles entre lesquelles on peut partager ceux que la théorie prévoit :

Première famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-2}O^2$ ou $C^{n-2}H^{2n-4}=(CO-H)^2$.

Glyoxal..... $C^2H^2O^2$ ou COH-COH,

.....

Aldéhyde succinique..... $C^4H^6O^2$ ou $C^2H^4=(COH)^2$.

Cinquième famille : Aldéhydes $C^nH^{2n-10}O^2$ ou $C^{n-2}H^{2n-12}=(CO-H)^2$.

Aldéhydes phtaliques (3 isomères)..... $C^8H^6O^2$ ou $C^6H^4=(COH)^2$.

3. On prévoit l'existence d'aldéhydes proprement dits d'atomicité plus élevée, dérivés des alcools primaires triatomiques, tétratomiques, etc. ; mais leur étude n'a pas encore été faite.

Nous allons étudier individuellement les principaux aldéhydes proprement dits.

ALDÉHYDES PRIMAIRES

A. — Aldéhydes primaires monoatomiques.

§ 4. — Aldéhyde formique.

CH^2O. H-COH.

1. L'aldéhyde formique, *aldéhyde méthylique*, *méthylal*, *formol* ou [*méthanal*], a été découvert par W. Hofmann en 1868, mais son étude ne s'est développée que dans ces derniers temps. Ses propriétés un peu spéciales, ses réactions souvent différentes de celles des autres aldéhydes, s'expliquent par la grande simplicité de sa composition.

2. Formations. — Il prend naissance : 1° Conformément à la règle générale, quand on enlève H^2, par oxydation, à l'*alcool méthylique*, CH^3-OH.

2° Quand on désoxyde l'*acide formique*, H-CO^2H ; c'est ainsi que la décomposition par la chaleur du formiate de chaux donne une petite quantité d'aldéhyde formique (M. Mulder) :

$$(H-CO^2)^2=Ca = CO^3=Ca + H-COH.$$

3° Dans l'action du courant électrique sur un mélange de *formène* et d'oxygène (M. Maquenne) :

$$CH^4 + 2O = H-COH + H^2O.$$

4° Dans l'action d'une température de 400° sur l'éthylène mélangé d'un peu d'oxygène (Schützenberger) ;

5° Lorsqu'on chauffe avec l'eau, à 100°, en vase clos, l'*éther méthylacétique chloré* (M. Michael) :

$$\underset{\text{Éther méthyl-acétique chloré}}{CH^2Cl-C^2H^3O^2} + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde formique}}{H-COH} + HCl + \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^4O^2}.$$

6° Quand on dédouble son polymère, le *trioxyméthylène* $(H-COH)^n$, en le chauffant seul ou au contact de l'eau.

7° En décomposant par l'acide sulfurique son acétal méthylique, le *méthylal*, $CH^2=(O-CH^3)^2$ (M. Wohl) :

$$\underset{\text{Méthylal}}{CH^2=(O-CH^3)^2} + 2SO^4H^2 = \underset{\text{Aldéhyde formique}}{H-COH} + 2\underset{\text{Acide méthylsulfurique}}{CH^3-SO^4H} + H^2O.$$

8° L'action de la lumière sur le gaz carbonique humide, c'est-à-dire sur l'*acide carbonique*, CO^3H^2, en donnerait aussi (M. Bach),

$$CO^3H^2 = H\text{-}COH + O^2,$$

dans une transformation fort intéressante au point de vue de l'absorption du gaz carbonique par les végétaux. Du moins, une solution étendue de sulfate de diméthylaniline, dans laquelle on a fait passer un courant de gaz carbonique pendant qu'elle est exposée à la lumière, donne la réaction colorée dont il sera parlé plus loin comme caractéristique pour l'aldéhyde formique (voy. p. 476); elle ne la donne pas quand elle a été tenue dans l'obscurité.

9° En traitant l'*iodure de méthylène*, CH^2I^2, par l'acétate d'argent, ce qui produit le *diacétate de méthylène*,

$$CH^2I^2 + 2\,C^2H^3O^2Ag = 2\,AgI + CH^2{=}(C^2H^3O^2)^2,$$

puis en saponifiant ce dernier par la potasse :

$$CH^2{=}(C^2H^3O^2)^2 + 2\,KOH = H\text{-}COH + H^2O + 2\,C^2H^3O^2K.$$

Les analogies avec les réactions productrices des glycols feraient prévoir ici la formation du *glycol méthylénique*, $CH^2{=}(OH)^2$, mais dans cette circonstance, et plus généralement toutes les fois que l'on cherche à produire le glycol méthylénique, on obtient les produits de sa déshydratation, soit de l'aldéhyde formique et de l'eau. Réciproquement, on verra plus loin l'aldéhyde formique donner, en présence de l'eau, des dérivés du glycol méthylénique. Ceci se rattache, d'ailleurs, à ce qui a été dit plus haut sur les relations des aldéhydes avec certains glycols hypothétiques (voy. p. 466).

3. Préparation. — On chauffe dans un ballon son polymère, le trioxyméthylène sec ou métaldéhyde formique, et on recueille le gaz sur le mercure; le polymère se dédouble. En dirigeant le produit gazeux dans un appareil entouré d'un mélange réfrigérant énergique, l'aldéhyde méthylique se condense à l'état liquide.

En faisant passer de la vapeur d'alcool méthylique, mélangée d'air, à travers un tube de cuivre, chauffé au rouge sombre et contenant soit un tampon de toile de cuivre (M. Lœw), soit, et mieux encore, quelques morceaux de coke (M. Trillat), une combustion partielle s'effectue; elle donne naissance à un mélange d'aldéhyde formique, d'alcool méthylique et d'eau, pouvant ne renfermer que des traces d'acide formique et contenant une assez forte proportion d'aldéhyde formique. Pratiquement, on fait barboter l'air à travers l'alcool méthylique maintenu à 40°, et on l'entraîne dans le tube métallique au moyen d'un appareil aspirateur convenablement réglé. Les vapeurs sortant du tube de cuivre sont condensées dans des récipients bien refroidis. Par distillation fractionnée, on élimine l'alcool méthylique et on concentre la solution d'aldéhyde jusqu'à ce qu'elle contienne au maximum 45 pour 100 de ce dernier. C'est la liqueur ainsi obtenue qui porte dans le commerce le nom de *formol*.

4. Propriétés. — L'aldéhyde formique gazeux est relativement stable; il ne tarde guère cependant à se polymériser en donnant le métaldéhyde formique. Le liquide condensé par le froid est incolore, mobile, de densité 0,8153 à la température de — 21°. Il bout à — 21°. Dès cette température basse, il se polymérise lentement en donnant le métaldéhyde formique; exposé à la température ordinaire, en tube scellé, il se transforme tout à coup, en s'échauffant fortement,

par une action tellement énergique que le polymère solide est projeté vers le haut du tube en crépitant.

La solution aqueuse est incolore, neutre, douée d'une odeur caractéristique et très irritante. Elle est assez stable tant que sa teneur n'atteint pas 50 pour 100. L'étude cryoscopique des solutions étendues indique qu'elles contiennent de l'aldéhyde formique libre ; celle des solutions concentrées y dénonce la présence de corps à poids moléculaires plus élevés, soit le *paraformaldéhyde* ou *diformaldéhyde* $(H\text{-}COH)^2$, qui n'a jamais été isolé, soit certains hydrates et notamment le *glycol méthylénique* (voy. ci-dessus).

Les vapeurs d'aldéhyde formique et celles émises par sa dissolution sont antiseptiques. Le formaldéhyde se combinant rapidement aux principes albuminoïdes, sa solution aqueuse désorganise les tissus vivants ; diluée, même fortement, elle constitue un antiseptique énergique.

5. Réactions. — L'aldéhyde formique dissous est changé en *acide formique*, $H\text{-}CO^2H$, par fixation de O, sous l'action des oxydants. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en produisant un miroir d'argent.

L'acide chlorhydrique, en se combinant à lui, le change en *alcool oxychlorométhylique*, $CH^2Cl\text{-}OH$, liquide bouillant à 160°-170°, et en *éther chlorométhylique*, $CH^2Cl\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}OH$ (M. Lösekann).

L'ammoniaque, ajoutée à la dissolution aqueuse, transforme presque immédiatement et entièrement l'aldéhyde formique en un alcali monoacide, l'*hexaméthylènetétramine*, $(CH^2)^6Az^4$ (Butlerow) :

$$6\,CH^2O + 4\,AzH^3 = (CH^2)^6Az^4 + 6\,H^2O.$$

Cette réaction est utilisée pour doser les dissolutions d'aldéhyde formique, par une détermination alcalimétrique de la quantité d'ammoniaque neutralisée.

L'oxyammoniaque donne avec l'aldéhyde formique une oxime, mais la réaction s'accompagne d'une polymérisation et il se précipite un corps insoluble, qui est un polymère de la formoxime. Ce dernier corps, chauffé vers 134°, se décompose en donnant la *formoxime*, $CH^2{=}Az\text{-}OH$, sous l'état d'une vapeur condensable par refroidissement en un liquide qui ne tarde pas à se polymériser de nouveau. Chauffé fortement, la formoxime se dédouble en acide cyanhydrique, CAzH, et eau, H^2O.

La solution aqueuse d'aldéhyde formique, additionnée de 2 ou 3 fois son volume d'acide chlorhydrique, étant saturée d'hydrogène sulfuré, puis chauffée doucement, donne naissance au *trithioformaldéhyde*, *trisulfométhylène* ou *trithiométhylène*, $(CH^2S)^3$ (W. Hofmann), que l'on représente souvent par une formule hétérocyclique, $S\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}S\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}S\diagup\end{matrix}CH^2$. Le même composé se produit dans l'action de l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone (M. A. Girard). Il est incolore, inodore, cristallisé et fusible à 216°. Oxydé par le permanganate de potasse, le trithioformaldéhyde se change en *triméthylènetrisulfone*, $C^3H^6S^3O^6$ ou $SO^2\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}SO^2\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}SO^2\diagup\end{matrix}CH^2$, corps incolore, encore solide à 30°, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis.

Avec le cyanhydrate d'ammoniaque, l'aldéhyde formique dissous se combine

directement, en dégageant de la chaleur et en formant le *méthylènamido-acétonitrile*, $CH^2{=}Az{-}CH^2{-}CAz$:

$$CAz{-}AzH^4 + 2\,H{-}COH = CH^2{=}Az{-}CH^2{-}CAz + 2\,H^2O\,;$$

ce composé est cristallisé en gros prismes fusibles à 129°,5 ; il peut être considéré comme une combinaison, avec élimination d'eau, d'aldéhyde formique avec l'*amido-acétonitrile*, $H^2Az{-}CH^2{-}CAz$ (MM. Jay et Curtius).

Le formaldéhyde donne avec le bisulfite de soude, en liqueur alcoolique, un composé cristallisant avec 1 molécule d'eau, très soluble dans l'eau et l'alcool méthylique, insoluble dans l'alcool éthylique.

6. L'aldéhyde formique se combine aux phénols, sous l'influence des alcalis, pour donner des alcools-phénols (M. Manasse) :

$$\underset{\text{Phénol}}{C^6H^5{-}OH} + H{-}COH = \underset{\text{Alcool-phénol paraoxybenzylique}}{OH{-}CH^2{-}C^6H^4{-}OH}\,;$$

$$\underset{\text{Gaïacol}}{OH{-}C^6H^4{-}O{-}CH^3} + H{-}COH = \underset{\text{Alcool vanillique}}{OH{-}CH^2{-}C^6H^3(OH){-}O{-}CH^3}.$$

Il se combine directement, en présence de l'acide sulfurique, aux carbures aromatiques nitrés, en produisant, avec de l'eau, des dérivés soit du diphénylméthane, soit des homologues du diphénylméthane (M. Schöpff) :

$$2\,\underset{\text{Nitrobenzine}}{C^6H^5{-}AzO^2} + H{-}COH = \underset{\text{Dinitrodiphénylméthane}}{AzO^2{-}C^6H^4{-}CH^2{-}C^6H^4{-}AzO^2} + H^2O.$$

De même, il s'unit aux acides aromatiques pour former des acides dérivés du diphénylméthane ou de ses homologues (M. Schöpff) :

$$2\,\underset{\text{Acide benzoïque}}{C^6H^5{-}CO^2H} + H{-}COH = \underset{\text{Acide diphénylméthanedicarbonique}}{CO^2H{-}C^6H^4{-}CH^2{-}C^6H^4{-}CO^2H} + H^2O.$$

Mélangée avec une solution aqueuse d'aniline, la solution d'aldéhyde formique abandonne peu à peu un précipité blanc d'*anhydroformaldéhydaniline* (M. Tollens) :

$$\underset{\text{Aniline}}{C^6H^5{-}AzH^2} + H{-}COH = \underset{\text{Anhydroformaldéhydaniline}}{C^6H^5{-}Az{=}CH^2} + H^2O.$$

Ce composé est insoluble ; il se forme assez nettement pour que sa pesée constitue un dosage de l'aldéhyde formique (M. Trillat).

En présence de la potasse, les bases aromatiques engendrent avec ce dernier des alcalis méthyléniques, dérivés de 2 molécules de la base employée (MM. Eberhardt et Welter) :

$$2\,\underset{\text{Aniline}}{C^6H^5{-}AzH^2} + H{-}COH = \underset{\text{Méthylènediphényldi-imide}}{CH^2{=}(-AzH{-}C^6H^5)^2} + H^2O.$$

Ces quelques exemples montrent que l'aldéhyde formique se prête à la réalisation de réactions fort nombreuses et très variées, qui font de lui un réactif synthétique précieux ; l'industrie en tire dès maintenant un parti intéressant.

Rappelons, à ce propos, que l'aldéhyde formique se combine aux substances albuminoïdes ; avec la gélatine, il forme une matière dure, élastique, transparente, analogue au celluloïde, et qu'on substitue à ce dernier pour certaines applications.

7. Métaformaldéhyde, $(H{-}COH)^n$. — L'aldéhyde formique se combine spontanément à lui-même pour produire un polymère, le métaformaldéhyde (Butlerow), auquel on donne plus souvent le nom de *trioxyméthylène* qui correspond à la formule $(H{-}COH)^3$. Ce polymère prend naissance dans plusieurs des réactions indiquées plus haut comme génératrices de l'aldéhyde formique. On le prépare en évaporant à froid, dans le vide maintenu sec par l'acide sulfurique, une

solution aqueuse et concentrée de formaldéhyde ; on obtient comme résidu, à l'état polymérisé, un tiers environ de l'aldéhyde employé. Le produit peut être purifié par sublimation en vase clos.

Il constitue une masse cristalline, fusible à 172°, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui se dépolymérise sous l'action de la chaleur pour se reformer ensuite à la température ordinaire. Chauffé avec l'eau à 170° en vase clos, il donne une solution d'aldéhyde formique. La facilité avec laquelle il reproduit l'aldéhyde formique fait qu'il fournit la plupart des réactions de ce dernier : il produit avec l'ammoniaque l'hexaméthylènetétramine, avec l'hydrogène sulfuré le trithiométhylène, etc.

Quant au *paraformaldéhyde* ou *diformaldéhyde*, $(H\text{-}COH)^2$, dont on suppose l'existence dans la solution aqueuse d'aldéhyde formique, il n'a pas été isolé.

8. Transformation en matières sucrées par aldolisation. — Sous l'action des alcalis, l'aldéhyde formique engendre des polymères d'un autre genre, non dédoublables par la chaleur ou par l'eau comme les précédents, mais dont la formation présente un grand intérêt au point de vue de la synthèse des matières sucrées. Si, en effet, on fait agir à froid un lait de chaux sur le trioxyméthylène (Butlerow) ou sur une solution d'aldéhyde formique (M. Lœw), il se produit la *formose* (voy. *Fructose-i*), mélange de matières sucrées analogues à la glucose, $C^6H^{12}O^6$ ou $(CH^2O)^6$ (M. E. Fischer). Ces substances plus complexes prennent naissance par *aldolisation*, c'est-à-dire par un mode de condensation dont le mécanisme a été vu d'abord dans la formation de l'aldol (voy. p. 483).

D'ailleurs l'aldéhyde formique s'unit à d'autres aldéhydes, comme il s'unit à lui-même. C'est ainsi, par exemple, que sous l'action de la chaux il produit, avec l'aldéhyde acétique, la pentaérythrite, $C^5H^{12}O^4$ (voy. p. 379).

9. Formacétals. — L'aldéhyde formique s'unit aux divers alcools pour donner des acétals particuliers, lesquels peuvent être envisagés comme les éthers-oxydes dérivés du glycol méthylénique (voy. p. 472).

10. L'*éther méthylènediméthylique*, $CH^2=(-O\text{-}CH^3)^2$, appelé aussi *méthylal* ou *formal*, se produit directement dans l'oxydation de l'alcool méthylique, cet alcool et l'aldéhyde formique se trouvant en présence dans le produit (Kane). Il prend naissance régulièrement, comme tous ses analogues, quand on chauffe le métaformaldéhyde avec l'alcool méthylique, en présence d'un peu de perchlorure de fer (MM. Trillat et Cambier) :

$$H\text{-}COH + 2\,CH^3\text{-}OH = CH^2=(O\text{-}CH^3)^2 + H^2O.$$

C'est un liquide éthéré, de densité 0,854 à 20°, bouillant à 42°, soluble dans 3 parties d'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Il est hypnotique. Les acides, même dilués, en régénèrent l'alcool méthylique et l'aldéhyde formique. Il peut ainsi être employé à la place de l'aldéhyde formique pour produire les réactions synthétiques propres à celui-ci.

11. L'*éther méthylènediéthylique*, $CH^2=(-O\text{-}C^2H^5)^2$, est un liquide de densité 0,8404, bouillant à 88°. Son hydrate à 1 molécule d'eau bout à 75°.

12. Se fondant sur l'ensemble des propriétés précédentes, M. Baeyer attribue à l'aldéhyde formique un rôle important en physiologie végétale : ce serait l'agent de la transformation de l'acide carbonique de l'air en hydrates de carbone dans les végétaux. On a vu plus haut, en effet, qu'il prend naissance aux dépens de

l'acide carbonique soumis à l'action de la lumière (voy. p. 472) ; on a vu de plus qu'il est susceptible de se changer en matières sucrées par polymérisation sous l'influence des alcalis (voy. p. 475). Toutefois on n'a jamais réussi à constater sa présence dans les végétaux. D'autre part, une expérience de M. Bokorny vient à l'appui de cette hypothèse : certaines algues, ordinairement dépourvues d'amidon, peuvent végéter dans les solutions aqueuses, contenant la combinaison du bisulfite de soude avec le formol, et additionnées de phosphate de potasse; or ces plantes se chargent alors d'une quantité considérable d'amidon, c'est-à-dire d'un hydrate de carbone dérivé des sucres.

13. Caractères. — Les synthèses d'alcalis organiques, rapportées plus haut comme propres à l'aldéhyde formique, peuvent être utilisées pour caractériser cet aldéhyde. Ajouté, en effet, à une solution acide de sulfate de diméthylaniline, l'aldéhyde formique engendre un alcali dérivé du diphénylméthane, le *tétraméthyldiamidodiphénylméthane*, $CH^2=[C^6H^4-Az=(CH^3)^2]^2$:

$$H-COH + C^6H^5-Az=(CH^3)^2 = CH^2=(C^6H^4-Az=(CH^3)^2 + H^2O.$$

Si, après avoir neutralisé par la soude, qui précipite les bases, on chasse l'excès de diméthylaniline par ébullition et qu'on filtre, la nouvelle base insoluble reste sur le filtre. Celui-ci étant imbibé d'acide acétique, puis saupoudré de bioxyde de plomb, cet oxydant change le dérivé du diphénylméthane en carbinol correspondant, le *tétraméthyldiamidodiphénylcarbinol*, $OH-CH=[C^6H^4-Az=(CH^3)^2]^2$, ou *tétraméthyldiamidobenzhydrol ;* or la solution de ce carbinol dans l'acide acétique présente une coloration bleue intense (M. Trillat).

La formation de l'anhydroformaldéhydaniline (voy. p. 474) constitue un caractère fort sensible de la présence de l'aldéhyde formique ; après un contact de quarante-huit heures, le trouble formé par ce composé apparaît encore dans une solution à 1/20000. Toutefois l'aldéhyde acétique donne une réaction analogue.

§ 5. — Aldéhyde acétique.

C^2H^4O. CH^3-COH.

1. L'aldéhyde acétique, appelé aussi *éthylal*, *hydrure d'acétyle*, *aldéhyde ordinaire*, *acétaldéhyde*, *oxyde d'éthylidène*, [*éthanal*], a été entrevu par Scheele et isolé en 1821 par Dœbereiner; il a été étudié surtout par Liebig, qui en a fixé la composition.

2. Formation. — Ce corps se forme: 1° Avec l'*éthylène* pur, chauffé brusquement vers 120°, en ballon scellé, avec une solution concentrée d'acide chromique (M. Berthelot). Il y a fixation de O sur l'éthylène C^2H^4. La réaction dégage 65,9 Calories.

2° Avec l'*alcool éthylique*, toutes les fois que l'oxydation est suffisamment ménagée et opérée en liqueur neutre ou acide (Dœbereiner), conformément au mode général de production des aldéhydes (voy. p. 462) :

$$C^2H^6O + O = C^2H^4O + H^2O \quad \text{ou} \quad CH^3-CH^2-OH + O = CH^3-COH + H^2O.$$

La réaction dégage 55 Calories.

Cette déshydrogénation, à laquelle l'aldéhyde doit son nom (abréviation de *alcool deshydrogenatum*), peut être réalisée, soit par les réactifs oxydants habituellement employés, soit encore, et directement, par l'oxygène libre sous l'influence des corps poreux. C'est ainsi que l'alcool exposé à l'air, au contact

du noir de platine, s'oxyde et fournit de l'aldéhyde. Le platine métallique détermine aussi la même réaction : il se produit, en effet, des quantités d'aldéhyde notables dans l'expérience de la *lampe sans flamme* de Davy (voy. p. 247).

Les liqueurs fermentées, le vin, le vinaigre, le cidre, etc., renferment toujours un peu d'aldéhyde acétique, même lorsque la fermentation a été opérée à l'abri de l'oxygène de l'air (MM. Schützenberger et Destrem). L'aldéhyde se forme dans les fabriques d'alcool, surtout quand on filtre les flegmes sur du charbon pour les purifier. Il s'accumule en quantités assez considérables dans les produits les plus volatils que l'on sépare lors de la rectification des alcools de diverses provenances (voy. p. 240).

L'alcool, décomposé par son passage à travers un tube chauffé au rouge sombre, fournit aussi de l'aldéhyde, par perte de H^2.

3° Aux dépens des *éthers de l'alcool éthylique*, oxydés dans des liqueurs acides ; et, d'une manière générale, aux dépens des combinaisons de l'alcool, de l'*éthylamine*, C^2H^7Az, par exemple (M. Carstanjen) :

$$C^2H^7Az + O = C^2H^4O + AzH^3.$$

4° Avec le *glycol*, $C^2H^6O^2$, lorsqu'on déshydrate celui-ci par le chlorure de zinc (Wurtz) :

$$C^2H^6O^2 = C^2H^4O + H^2O.$$

5° Quand on enlève O à l'*acide acétique*, $CH^3\text{-}CO^2H$, à l'aide de divers procédés de réduction indirecte, par exemple dans la distillation sèche d'un mélange à molécules égales de formiate et d'acétate de chaux (Ritter) :

$$(H\text{-}CO^2)^2{=}Ca + (CH^3\text{-}CO^2)^2{=}Ca = 2\,CH^3\text{-}COH + 2\,CO^3{=}Ca.$$

6° Par la distillation sèche du *lactate* de cuivre (MM. Engelhardt et Staedeler), ou par l'électrolyse du lactate de soude (Kolbe) :

$$\text{(Acide lactique) } C^3H^6O^3 + O = C^2H^4O + CO^2 + H^2O.$$

7° Par la distillation sèche du sucre de canne ou du bois.

8° Par l'oxydation d'un assez grand nombre de substances albuminoïdes : l'albumine, la caséine, la fibrine, etc. (M. Gückelberger).

3. Préparation. — On peut préparer l'aldéhyde en oxydant l'alcool par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (Staedeler). Dans la cornue d'un appareil distillatoire, on place 15 parties de bichromate de potasse et on fait écouler lentement, par un tube à entonnoir effilé, un mélange refroidi de 15 parties d'alcool, 60 parties d'eau et 20 parties d'acide sulfurique. On chauffe la cornue dès qu'elle a reçu une petite quantité de liquide, de manière à provoquer la réaction de l'acide dès son arrivée et à éviter que le mélange s'accumule sans réagir pour réagir ensuite tout à coup. On condense les vapeurs produites dans un serpentin métallique entouré de glace. L'aldéhyde recueilli est mélangé d'eau, d'alcool, d'acide acétique, d'éther acétique et d'acétal. On soumet le mélange à la distillation fractionnée, en condensant soigneusement à 0° les portions les plus volatiles ; ce qui passe au-dessous de 50° étant séparé et déshydraté par une distillation sur le chlorure de calcium, on le dissout dans l'éther sec et on fait passer dans la liqueur un courant de gaz ammoniac sec : l'aldéhyde se sépare à l'état d'*aldéhydate d'ammoniaque*, C^2H^4O,AzH^3, nettement cristallisé.

On recueille l'aldéhydate d'ammoniaque, on lave ses cristaux à l'éther anhydre,

on les sèche à l'air, puis on les décompose par l'acide sulfurique dilué, dans un appareil distillatoire permettant de condenser les vapeurs d'aldéhyde au moyen d'un mélange réfrigérant. On sèche le produit au contact du chlorure de calcium et on le rectifie.

L'industrie se procure plus aisément l'acétaldéhyde en distillant en hiver, dans un appareil à colonne, les liquides les plus volatils séparés dans la rectification de l'alcool (voy. p. 240).

Pour avoir rapidement l'aldéhyde pur, on ajoute 2 gouttes d'acide sulfurique concentré à 100 grammes de paraldéhyde et on chauffe au bain-marie tiède; le paraldéhyde se dédouble en régénérant l'aldéhyde. On dirige les vapeurs dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant; on obtient ainsi 90 ou 95 grammes d'aldéhyde.

4. Propriétés. — L'aldéhyde est un liquide incolore et très mobile, d'une odeur suffocante et caractéristique. Il est miscible avec l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 0,801; à 16°, 0,788. Il bout à 21°. Sa chaleur de combustion, sous pression constante, est + 275,5 Calories, à l'état gazeux.

5. Réactions. — Ainsi que tous les aldéhydes, en général, l'acétaldéhyde se comporte comme un composé non saturé, très prompt à s'unir avec d'autres corps ou avec lui-même, à s'oxyder, à se réduire, et dès lors à servir d'intermédiaire dans les métamorphoses synthétiques.

6. Chaleur. — Une température soutenue de 160° décompose l'aldéhyde : elle transforme la plus grande partie en eau et produits résineux de déshydratation (M. Berthelot); une petite quantité se change en alcool et acide acétique, avec le concours de l'eau engendrée par la réaction dominante :

$$2\,C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O + C^2H^4O^2.$$

Vers le rouge sombre, l'aldéhyde se dédouble en *formène* et oxyde de carbone (M. Berthelot) :

$$C^2H^4O = CH^4 + CO.$$

Au rouge vif, il y a production d'*acétylène*, d'eau et de divers autres produits.

7. Hydrogène. — L'aldéhyde, mis en contact avec l'eau acidulée et l'amalgame de sodium, se change en *alcool éthylique* (Wurtz), par une réaction qui dégage + 15 Calories et qui est inverse de la réaction génératrice ordinaire :

$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O.$$

L'acide iodhydrique à 280° le transforme en *éthane*, C^2H^6 (M. Berthelot).

8. Oxygène. — Au rouge, l'oxygène brûle l'aldéhyde, avec production d'eau et de gaz carbonique. A froid, ce même oxygène le change en acide acétique, comme il a été dit, par une réaction dégageant + 59,2 Calories.

L'acide azotique dilué oxyde l'aldéhyde en donnant surtout du *glyoxal*, $C^2H^2O^2$, mais avec formation intermédiaire de *paraldéhyde* (M. Liubawin) :

$$C^2H^4O + 2\,O = C^2H^2O^2 + H^2O.$$

Les hydrates alcalins oxydent à chaud l'aldéhyde acétique, avec dégagement d'hydrogène et formation d'acétate alcalin. L'expérience s'effectue en dirigeant la vapeur d'aldéhyde dans un tube chauffé, contenant de la chaux sodée (Dumas et Stas) :

$$C^2H^4O + NaOH = C^2H^3O^2Na + H^2.$$

L'aldéhyde se comporte d'ailleurs comme un réducteur énergique.

Quand on le met en contact avec l'oxyde d'argent ammoniacal, il s'oxyde en réduisant celui-ci et forme un dépôt miroitant d'argent métallique. L'expérience réussit bien en présence d'un hydrate alcalin. Cette réduction a été utilisée pour argenter le verre; toutefois le dépôt d'argent est presque toujours accompagné d'une matière résineuse, qui donne des taches et trouble le miroir; ce fait conduit à préférer d'autres réducteurs à l'aldéhyde.

Le chlorure d'or est réduit également en milieu alcalinisé par la soude; cette réduction est appliquée à la dorure du verre.

L'aldéhyde acétique réduit le tartrate cupropotassique, par une réaction qui ne doit pas être oubliée dans la recherche analytique des matières sucrées.

9. Métaux et alcalis. — L'aldéhyde dissout le potassium en dégageant de l'hydrogène et formant un composé cristallisé, C^2H^3OK, que la chaleur décompose immédiatement.

Au contact d'une solution alcaline caustique chaude, l'aldéhyde brunit et se change en produits résineux, bruns (Weidenbusch). A froid, sous l'action de la potasse alcoolique diluée, l'aldéhyde donne des produits de polymérisation et de condensation: le métaldéhyde, le paraldéhyde, l'aldéhyde crotonique (voy. plus loin). En même temps prend naissance, par des réactions complexes, une matière résineuse, analogue à la colophane et donnant, dans toutes ses transformations, des dérivés aromatiques (M. Ciamician).

10. On a vu que l'acétaldéhyde se combine à molécules égales avec l'ammoniaque pour former l'*aldéhydate d'ammoniaque* ou *aldéhyde-ammoniaque*, C^2H^4O,AzH^3, composé qui doit être envisagé comme l'*hydrate d'éthylidène-imine*, $(C^2H^5Az,H^2O)^3$. L'aldéhydate d'ammoniaque cristallise en beaux rhomboèdres brillants; il est assez stable quand il est sec. Il fond vers 75° et distille à 100° sans s'altérer. Les acides dilués le dédoublent à chaud :

$$C^2H^4O,AzH^3 + SO^4H^2 = C^2H^4O + SO^4H\text{-}AzH^4.$$

Exposé dans le vide séché par l'acide sulfurique, il perd une molécule d'eau et se change en *éthylidène-imine*, $(CH^3\text{-}CH{=}AzH)^3$ (M. Delépine).

La chaleur le détruit en produisant des alcalis organiques complexes et notamment l'*aldéhydine*, $C^8H^{11}Az$, qui est une *méthyléthylpyridine*, $(CH^3)(C^2H^5)C^5H^3Az$. Il se combine directement à l'acide cyanhydrique, au sulfure de carbone, à l'hydrogène sulfuré, etc. Avec l'hydrogène sulfuré, l'aldéhydate d'ammoniaque forme un alcali sulfuré, monoacide, la *thialdine*, $C^6H^{13}AzS^2$, composé en cristaux volumineux, fusible à 43° (Woehler et Liebig) :

$$(C^2H^5Az,H^2O)^3 + 3\,H^2S = C^6H^{13}AzS^2 + (AzH^4)^2S + 3\,H^2O.$$

11. L'oxyammoniaque donne, avec l'acétaldéhyde, l'*acétaldoxime*, C^2H^5AzO ou $CH^3\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$ (Victor Meyer) :

$$CH^3\text{-}COH + AzH^2\text{-}OH = CH^3\text{-}CH{=}Az\text{-}OH + H^2O.$$

La réaction s'opère à froid, par le simple mélange avec l'aldéhyde d'une solution aqueuse d'oxyammoniaque, ou d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'oxyammoniaque, additionnée d'une quantité équivalente de soude. L'acétaldoxime se produit encore au contact de l'aldéhydate d'ammoniaque et du chlorhydrate d'oxyammoniaque. Dans tous les cas, on extrait l'acétaldoxime par agitation du mélange avec l'éther.

L'acétaldoxime cristallise en aiguilles fusibles à 47°, mais elle existe aussi sous

la forme d'une modification liquide. Elle bout à 115°. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent en toutes proportions.

12. Acides. — Les acides peuvent se combiner à l'acétaldéhyde en donnant trois groupes de composés bien distincts.

1° Ils s'y combinent directement, à molécules égales et sans élimination d'eau. C'est ce qui s'observe avec l'*acide cyanhydrique*, CAzH, qui forme ainsi le *nitrile lactique* (MM. Simpson et Gautier) :

$$CH^3\text{-}COH + CAzH = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz \text{ (Nitrile lactique)},$$

lequel, au contact de l'acide chlorhydrique et de l'eau, se change en acide lactique :

$$CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz + 2\,H^2O = AzH^3 + CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H \text{ (Acide lactique)}.$$

Cet ensemble de réactions équivaut à la fixation indirecte des éléments de l'*acide formique*, CH^2O^2, sur l'acétaldéhyde. Il peut être effectué d'un seul coup en faisant réagir simultanément sur l'aldéhyde, l'acide cyanhydrique, l'acide chlorhydrique et l'eau (M. Wislicenus).

Avec l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde refroidi donne un *chlorhydrate d'aldéhyde*, C^2H^4O,HCl, corps peu stable qui se détruit bientôt (M. Hanriot).

2° Les acides se combinent encore à l'acétaldéhyde, à molécules égales, avec séparation de 1 molécule d'eau. Telle est la formation de l'*acide cinnamique*, $C^9H^8O^2$, par l'union de l'acétaldéhyde avec l'*acide benzoïque* naissant, fourni par le chlorure benzoïque, C^7H^5OCl (Bertagnini) :

$$C^6H^5\text{-}COCl + CH^3\text{-}COH = HCl + C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H \text{ (Acide cinnamique)},$$

c'est-à-dire :

$$\underset{\text{Acide benzoïque}}{C^6H^5\text{-}CO^2H} + \underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} = \underset{\text{Acide cinnamique}}{C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H} + H^2O.$$

Telle est encore la réaction donnée par l'hydrogène sulfuré qui produit directement l'*aldéhyde sulfuré*, $CH^3\text{-}CSH$, ou *thio-acétaldéhyde*, substance cristalline, sublimable à 45° (M. Weidenbusch) :

$$CH^3\text{-}COH + H^2S = CH^3\text{-}CSH + H^2O.$$

Le thioacétaldéhyde est fort instable; par polymérisation il se transforme presque immédiatement en *sulfoparaldéhyde* ou *trithio-acétaldéhyde* α, $(C^2H^4S)^3$ ou $S\begin{cases}CH(CH^3)\text{-}S\\CH(CH^3)\text{-}S\end{cases}CH(CH^3)$, composé cristallisé, insoluble dans l'eau, fusible à 101°, bouillant à 247°.

Au contact de certains réactifs, de l'iode par exemple, le trithio-acétaldéhyde α se change en un isomère, le *trithio-acétaldéhyde* β, cristallisable en aiguilles, fusible à 126°, bouillant sensiblement à la même température que l'isomère α. D'ailleurs l'isomère α prend naissance en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhyde en liqueur peu chargée d'acide chlorhydrique, l'isomère β se produisant en présence d'un excès de cet acide. On a expliqué cette isomérie par des différences d'arrangement des atomes dans l'espace, différences analogues à celles admises pour l'acide cismaléique et l'acide transmaléique (voy. p. 42). Il est remarquable, d'ailleurs, que tous les homologues supérieurs de l'acétaldéhyde engendrent des isomères analogues par les mêmes réactions.

Par oxydation, les deux trithio-acétaldéhydes se changent finalement en *triéthylidènetrisulfone* $(CH^3\text{-}CH\text{-}SO^2)^3$ ou $SO^2\begin{cases}CH(CH^3)\text{-}SO^2\\CH(CH^3)\text{-}SO^2\end{cases}CH(CH^3)$, composé fort peu fusible.

Le trithio-acétaldéhyde α réagit sur l'ammoniaque pour former la *thialdine*, c'est-à-dire le même alcali résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'aldéhydate d'ammoniaque :

$$S\begin{matrix}\nearrow CH(CH^3)\text{–}S\\ \searrow CH(CH^3)\text{–}S\end{matrix}\searrow CH(CH^3) + AzH^3 = H^2S + S\begin{matrix}\nearrow CH(CH^3) - S\\ \searrow CH(CH^3)\text{–}AzH\end{matrix}\searrow CH(CH^3).$$

Trithio-acétaldéhyde — Thialdine

3° Enfin les acides se combinent à l'acétaldéhyde dans la proportion de 2 molécules d'acide pour 1 molécule d'aldéhyde, avec élimination d'eau. C'est ainsi que l'*aldéhyde diacétique* ou *diacétate d'éthylidène* se forme aux dépens de l'acide acétique et de l'acétaldéhyde (M. Geuther) :

$$CH^3\text{–}COH + 2\,C^2H^3O^2\text{–}H = CH^3\text{–}CH{=}(C^2H^3O^2)^2 + H^2O,$$

Acide acétique — Diacétate d'éthylidène

lorsqu'on traite l'aldéhyde par l'anhydride acétique, $(C^2H^3O)^2{=}O$:

$$CH^3\text{–}COH + (C^2H^3O)^2{=}O = CH^3\text{–}CH{=}(C^2H^3O^2)^2.$$

C'est ainsi également que l'acide chlorhydrique naissant et l'acétaldéhyde donnent un *éthane dichloré*, $C^2H^4Cl^2$, le *chlorure d'éthylidène :*

$$CH^3\text{–}COH + 2\,HCl = CH^3\text{–}CH{=}Cl^2 + H^2O,$$

lorsqu'on fait agir sur l'aldéhyde soit le perchlorure de phosphore, PCl^5 (M. Geuther), soit l'oxychlorure de carbone, $COCl^2$ (M. Eckenroth) :

$$CH^3\text{–}COH + COCl^2 = CH^3\text{–}CH{=}Cl^2 + CO^2.$$

13. Aux combinaisons avec les acides se rattachent les composés formés avec les sulfites acides (Redtenbacher). Le composé sodique, le *bisulfite d'acétal-sodium*, se sépare en petites aiguilles, de formule $C^2H^4O,SO^3HNa + 1/2\,H^2O$, quand on mélange l'aldéhyde à une solution de bisulfite de soude. Le composé ammoniacal, le *bisulfite d'acétalammonium*, C^2H^4O,SO^3HAzH^4, se forme quand on dirige du gaz sulfureux dans une solution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque. Les combinaisons bisulfitiques de l'aldéhyde acétique sont plus solubles et moins faciles à préparer que celles de la plupart des autres aldéhydes.

On considère parfois les composés de l'aldéhyde avec les bisulfites acides comme les sels d'un *acide oxysulfoné :* $CH^3\text{–}CH(OH)\text{–}SO^3Na$ ou $CH^3\text{–}CH(OH)\text{–}SO^3AzH^4$, par exemple.

14. Acétals. — L'aldéhyde se combine aux alcools pour donner des *acétals*, 1 molécule d'aldéhyde s'unissant à 2 molécules d'alcool avec élimination de 1 molécule d'eau :

$$CH^3\text{–}COH + 2\,C^2H^5\text{–}OH = CH^3\text{–}CH{=}(\text{–}O\text{–}C^2H^5)^2 + H^2O.$$

Aldéhyde — Alcool éthylique — Acétal

On a déjà dit (p. 466) que les composés de ce genre sont souvent considérés comme les éthers-oxydes d'un glycol hypothétique, le glycol éthylidénique, $CH^3\text{–}CH{=}(OH)^2$. Leur type est l'*acétal ordinaire* ou *acétal éthylique*, dont on vient d'indiquer la formation.

Celui-ci, appelé aussi *éther diéthyléthylidénique*, $CH^3\text{–}CH{=}(\text{–}O\text{–}C^2H^5)^2$, se forme avec dégagement de chaleur toutes les fois que l'acétaldéhyde est mis en présence de l'alcool éthylique (Dœbereiner, Wurtz et Frapolli), surtout en milieu acide. Il prend dès lors naissance dans l'oxydation de cet alcool.

C'est un liquide de densité 0,831 à 20°, bouillant à 104°, miscible à l'alcool, soluble dans 18 parties d'eau.

A 200°, l'acide acétique le change en aldéhyde et éther éthylacétique (Wurtz).

L'action du chlore sur l'alcool étendu, produisant d'abord de l'aldéhyde, donne naissance, entre autres produits, à des acétals chlorés : l'*acétal monochloré*, $CH^2Cl\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)^2$, liquide éthéré, de densité 1,026 à 15°, bouillant à 157°, insoluble dans l'eau ; l'*acétal dichloré*, $CHCl^2\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)^2$, liquide de densité 1,1383 à 14°, bouillant à 184° ; l'*acétal trichloré*, $CCl^3\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)^2$, cristallisé en fines et longues aiguilles, fusible à 83°, altérable à la distillation vers 230°. Au contact de l'acide sulfurique, les acétals chlorés se dédoublent en alcool, que l'acide éthérifie, et en un aldéhyde chloré :

$$\underset{\text{Acétal monochloré}}{CH^2Cl\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)^2} + 2\,SO^4H^2 = \underset{\text{Aldéhyde monochloré}}{CH^2Cl\text{-}COH} + 2\,\underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{C^2H^5\text{-}SO^4H} + H^2O.$$

L'*acétal méthylique*, $CH^3\text{-}CH(O\text{-}CH^3)^2$, *diméthylacétal* ou *éther diméthyléthylidénique*, se produit quand on chauffe à 100° un mélange d'aldéhyde, d'alcool méthylique et d'acide acétique. C'est un liquide bouillant à 64°,4, de densité 0,8787 à 0°.

15. Mercaptans. — Les alcools sulfurés ou mercaptans (voy. p. 264) se combinent également à l'aldéhyde, dans des conditions semblables à celles indiquées pour les alcools, en produisant des *thioacétals* ou *mercaptals* (M. Baumann). En faisant agir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acétaldéhyde et de mercaptan éthylique, on obtient, par exemple, le *thioacétal ordinaire*, $CH^3\text{-}CH(S\text{-}C^2H^5)^2$, ou *éthylidène-diéthylmercaptal*, liquide bouillant à 186° :

$$CH^3\text{-}COH + 2\,C^2H^5\text{-}SH = CH^3\text{-}CH(S\text{-}C^2H^5)^2 + H^2O.$$

Oxydé par le permanganate de potasse acide, l'éthylidène-diéthylmercaptal se change en une sulfone, l'*éthylidène-diéthylsulfone*, composé cristallisé, fusible à 75°, bouillant en s'altérant vers 320° :

$$\underset{\text{Éthylidène-diéthylmercaptan}}{CH^3\text{-}CH(\text{-}S\text{-}C^2H^5)^2} + 4\,O = \underset{\text{Éthylidène-diéthylsulfone}}{CH^3\text{-}CH(\text{-}SO^2\text{-}C^2H^5)^2}.$$

Ce dernier composé, lorsqu'on y remplace l'hydrogène du groupe CH par un groupe méthyle, donne le sulfonal (voy. *Sulfonal*).

16. Polymères. — L'aldéhyde se polymérise sous des influences très diverses. Il se change avec une facilité particulière en deux polymères paraissant répondre l'un et l'autre à la formule $(C^2H^4O)^3$, le paraldéhyde et le métaldéhyde.

17. Le *paraldéhyde* ou *élaldéhyde* se produit, avec une ébullition tumultueuse, quand on ajoute à l'aldéhyde quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ; en refroidissant le liquide clair dans un mélange réfrigérant, le paraldéhyde se solidifie ; on le recueille, on l'exprime et on le distille. L'acide sulfurique dilué, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, l'éther éthyliodhydrique, le chlorure de zinc, etc., effectuent aussi la même transformation, mais moins rapidement.

Le paraldéhyde constitue un liquide limpide, à odeur agréable et à saveur brûlante ; sa densité est 0,994 à 20° ; il bout à 124°. Solidifié par le froid, il fond à + 10°,5. Il se dissout dans 8 fois son volume d'eau à 13°, mais il se sépare à mesure qu'on chauffe la liqueur.

Sa vapeur se dissocie en régénérant l'aldéhyde : la transformation est complète et rapide quand on le distille sur l'acide sulfurique. Oxydé, il donne en abondance du *glyoxal*, COH-COH (voy. p. 478). Ses réactions sont, en général, celles de l'aldéhyde ; toutefois il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal, il ne donne pas d'aldéhydate d'ammoniaque, il ne se combine pas aux bisulfites alcalins, il ne se résinifie pas en brunissant au contact de la potasse.

Il est anesthésique. On l'utilise industriellement pour fabriquer une méthylquinoléine, la *quinaldine* (voy. p. 484).

D'après MM. Kékulé et Zincke, le paraldéhyde devrait être représenté par la formule : $CH^3-CH\begin{cases} O-CH-CH^3 \\ O-CH-CH^3 \end{cases}O$.

18. Le *métaldéhyde* se forme dans l'action des mêmes réactifs sur l'acétaldéhyde, mais à très basse température : le paraldéhyde prend naissance quand on opère à la température ordinaire ou à chaud, le métaldéhyde au-dessous de 0°. On l'obtient en faisant passer quelques bulles de gaz chlorhydrique ou de gaz sulfureux dans de l'acétaldéhyde refroidi par un mélange réfrigérant ; après quelques heures, on sépare les cristaux de métaldéhyde formés.

Il constitue de longues aiguilles ou prismes à base rectangulaire, sublimables sans fusion préalable vers 112°-115°, en régénérant partiellement l'aldéhyde ; la dissociation est complète quand on le chauffe en tube scellé au-dessus de 120°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est relativement très stable : la potasse ne le résinifie pas, il ne réduit ni la liqueur cupropotassique, ni le nitrate d'argent ammoniacal, non plus que le permanganate de potasse. Distillé après addition d'acide sulfurique dilué, il régénère l'aldéhyde.

19. Aldolisation. — L'aldéhyde peut encore se combiner à lui-même dans des conditions autres que celles qui produisent ses polymères proprement dits, c'est-à-dire les corps susceptibles de le régénérer par dédoublement. Lorsqu'on abandonne l'aldéhyde en solution dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, ou lorsqu'on le met en contact avec une solution de carbonate de potasse, il s'unit à lui-même, sans élimination d'eau, pour former l'*aldol* (Wurtz), *aldéhyde oxybutyrique* β ou [*3-butanolal*] :

$$\underset{\text{Acétaldéhyde}}{2\,CH^3-COH} = \underset{\text{Aldol}}{CH^3-CH(OH)-CH^2-COH}.$$

Ce composé est un aldéhyde-alcool dérivé du glycol diéthylique, $CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^2-OH$. Il sera décrit plus loin.

Ce mode de formation d'aldéhydes-alcools est général en partant des aldéhydes (voy. p. 466).

L'aldol, chauffé avec l'acide chlorhydrique ou avec divers réactifs, perd 1 molécule d'eau et se change en *aldéhyde crotonique*, C^4H^6O (M. Lieben) :

$$CH^3-CH(OH)-CH^2-COH = CH^3-CH=CH-COH + H^2O.$$

Ces réactions correspondent à la formation de l'aldéhyde crotonique par l'union de 2 molécules d'acétaldéhyde, 1 molécule d'eau étant éliminée ; elles expliquent la formation de l'aldéhyde crotonique qui s'observe quand on soumet l'acétaldéhyde à l'action de divers agents.

20. Aldéhydes. — L'acétaldéhyde peut aussi se combiner à d'autres aldéhydes. C'est ainsi que, lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique un mélange à molécules égales d'aldéhyde acétique et d'aldéhyde benzoïque, ou, lorsqu'on chauffe le même mélange avec la lessive de soude, il se forme de l'eau et de l'*aldéhyde cinnamique* (M. Chiozza) :

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5-COH} + \underset{\text{Ald. acétique}}{CH^3-COH} = \underset{\text{Ald. cinnamique}}{C^6H^5-CH=CH-COH} + H^2O.$$

Les réactions de ce genre sont analogues à celle qui engendre l'aldéhyde crotonique par l'union de 2 molécules aldéhydiques semblables.

21. Alcalis organiques. — L'acétaldéhyde, ou mieux encore le paraldéhyde, se combine à l'*aniline*, C^6H^5-AzH^2, sous l'action de l'acide chlorhydrique, pour donner de l'eau, de l'hydrogène et un alcali, l'*α-méthylquinoléine* ou *quinaldine*, $C^{10}H^9Az$ ou $C^6H^4{=}C^3H^2Az$-CH^3 (MM. Doebner et Miller) :

$$C^6H^5\text{-}AzH^2 + 2\,CH^3\text{-}COH = C^6H^4{=}C^3H^2Az\text{-}CH^3 + 2\,H^2O + H^2.$$

Avec la phénylhydrazine, l'aldéhyde acétique forme directement l'*acétaldéhydehydrazone*, CH^3-$CH{=}Az$-AzH-C^6H^5, ou *éthylidènehydrazone* (M. E. Fischer), composé liquide, bouillant à 205° :

$$\underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} = \underset{\text{Acétaldéhydehydrazone}}{CH^3\text{-}CH{=}Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} + H^2O.$$

22. Caractères analytiques. — En dehors des réactions caractéristiques de l'aldéhyde citées plus haut, on peut ajouter les suivantes.

Quand on verse une solution récente de chlorhydrate de métaphénylènediamine dans une liqueur aqueuse ou alcoolique, chargée d'aldéhyde, même en faible quantité, il se développe une coloration jaune ; les alcalis et l'ammoniaque font disparaître celle-ci, qui réapparaît par addition d'un acide (M. Windisch). En liqueurs concentrées, les produits formés donnent une solution rouge, montrant une fluorescence verte.

Si à une solution aqueuse de fuchsine, décolorée par l'acide sulfureux, on ajoute de l'aldéhyde, la liqueur se recolore à froid, d'autant plus rapidement que l'aldéhyde est plus abondant (Schmidt). Cette réaction est très sensible, mais elle n'est pas spécifique de l'aldéhyde ; la plupart des aldéhydes la fournissent.

I. — *Action du chlore sur l'aldéhyde.*

1. Dérivés de substitution. — Le chlore, en agissant sur l'aldéhyde, engendre successivement les produits de substitution suivants : C^2H^3ClO, $C^2H^2Cl^2O$, C^2HCl^3O et C^2Cl^4O.

Il se forme ainsi deux séries de dérivés isomériques.

1° Les uns, composant une première série, sont facilement dédoublables par l'eau, d'une part en acide chlorhydrique, et d'autre part en acide acétique ou en acides acétiques chlorés renfermant 1 atome de chlore de moins qu'eux. Ce sont de vraies combinaisons de l'acide acétique ou des acides acétiques chlorés avec l'acide chlorhydrique, autrement dit des *anhydrides mixtes*, des *chlorures acides* :

(Chlorure acétique) $C^2H^3ClO + H^2O = HCl + C^2H^4O^2$ (Acide acétique) ;

(Chlorure acétique chloré) $C^2H^2Cl^2O + H^2O = HCl + C^2H^3ClO^2$ (Acide acétique chloré) ; etc.

2° Les autres, composant la seconde série, ne sont pas décomposés par l'eau ; les agents oxydants les changent en acides acétiques chlorés, suivant le même mode de transformation qui change l'aldéhyde acétique en acide acétique :

(Acétaldéhyde chloré) $C^2H^3ClO + O = C^2H^3ClO^2$ (Acide acétique chloré) ;

(Acétaldéhyde dichloré) $C^2H^2Cl^2O + O = C^2H^2Cl^2O^2$ (Acide acétique dichloré) ; etc.

Ceux-ci sont donc les véritables *aldéhydes acétiques chlorés*, correspondant aux divers acides acétiques chlorés ; ils peuvent dériver réciproquement de ces derniers par perte d'oxygène. Le chlorure acétique et les corps analogues de la première série ne sont pas oxydables de la même manière.

2. Réactions secondaires. — Tels sont les produits immédiats du chlore agissant sur l'acétaldéhyde; mais ces composés se trouvent accompagnés, ou même remplacés dans le mélange, par d'autres corps formés en vertu de réactions secondaires.

Tout d'abord le chlorure acétique se combine à l'aldéhyde pour produire un composé, C^2H^4O,C^2H^3OCl, qui est un liquide bouillant à 124° (Wurtz).

En outre, l'aldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se combine à lui-même, avec élimination d'eau, pour engendrer, ainsi qu'il a été dit, l'*aldéhyde crotonique*, C^4H^6O (voy. p. 483).

Ce n'est pas tout : le chlore continuant à intervenir, sa réaction donne lieu aux dérivés chlorés de l'aldéhyde crotonique, et notamment à l'*aldéhyde crotonique monochloré*, C^4H^5ClO ou $CH^3-CH=CCl-COH$.

Enfin ce dernier corps s'unit directement au chlore pour former le *chloral butylique*, $C^4H^5Cl^3O$, ou *aldéhyde butyrique trichloré :*

$$\underset{\text{Ald. crotonique monochloré}}{CH^3-CH=CCl-COH} + Cl^2 = \underset{\text{Ald. butyrique trichloré}}{CH^3-CHCl-CCl^2-COH}.$$

C'est ce dernier composé qui prédomine quand on fait passer un courant de chlore sec dans l'acétaldéhyde liquide (MM. Kraemer et Pinner).

Nous nous occuperons ici des dérivés chlorés proprement dits de l'aldéhyde acétique. Le chlorure acétique et ses dérivés chlorés, c'est-à-dire les composés du premier groupe, seront étudiés à propos de l'acide acétique auquel ils se rattachent plus directement.

II. — *Aldéhyde acétique monochloré et aldéhyde acétique bichloré.*

1. Acétaldéhyde monochloré, C^2H^3ClO ou $CH^2Cl-COH$. — Ce composé, isomère du chlorure acétique, $CH^3-CO-Cl$, s'obtient par l'action de certains acides, et en particulier de l'acide oxalique sec, sur l'acétal monochloré (voy. p. 482); les groupes éthyliques de l'acétal monochloré sont changés en éther éthyloxalique (Natterer).

C'est un corps liquide, très instable, bouillant à 85°,5. Il s'oxyde à l'air en donnant l'acide monochloracétique, CH^2Cl-CO^2H. Il se polymérise très rapidement. Il forme avec l'eau un *hydrate* cristallisé, C^2H^3ClO,H^2O, fusible vers 45°.

2. Acétaldéhyde bichloré, $C^2H^2Cl^2O$ ou $CHCl^2-COH$. — L'aldéhyde bichloré, isomère du chlorure acétique monochloré, $CH^2Cl-CO-Cl$, s'obtient en traitant par l'acide sulfurique le *dichloracétal*, $CHCl^2-CH=(O-C^2H^5)^2$ (M. Paterno) :

$$CHCl^2-CH=(O-C^2H^5)^2 + 2\,SO^4H^2 = CHCl^2-COH + 2\,C^2H^5-SO^4H + H^2O.$$

C'est un liquide mobile, plus dense que l'eau, soluble dans celle-ci, bouillant à 90°. Il n'est pas oxydable à l'air comme l'aldéhyde monochloré ; cependant l'acide nitrique le transforme par oxydation en acide dichloracétique. Au contact prolongé de l'acide sulfurique, il se change en un polymère cristallisé en pyramides hexagonales, le *paradichloraldéhyde*, $(C^2H^2Cl^2O)^3$, fusible à 129°, sublimable vers 210° en se dissociant.

III. — *Aldéhyde acétique trichloré ou chloral.*

C^2HCl^3O. CCl^3-COH.

1. Le chloral, [*trichloréthanal*], est l'aldéhyde trichloré proprement dit, l'aldéhyde de l'acide trichloracétique. Il est l'isomère du chlorure de dichlora-

cétyle, $CHCl^2$-CO-Cl. Découvert par Liebig en 1832, il est surtout connu par les travaux de Dumas et de Stœdeler, ainsi que par ceux plus récents de M. Liebreich, de Personne et de M. Pinner.

2. Formation. — 1° Il se forme dans l'action du chlore sur l'*aldéhyde acétique*, quand on absorbe l'acide chlorhydrique produit dans la substitution, de façon à empêcher cet acide de transformer l'acétaldéhyde en aldéhyde crotonique (M. Pinner).

2° Il se forme également dans l'action du chlore sur l'*alcool éthylique*. Celui-ci perd d'abord de l'hydrogène H^2 et se transforme en aldéhyde, C^2H^4O, sur lequel le chlore agit ensuite par substitution (Liebig) :

$$C^2H^4O + 6\,Cl = C^2HCl^3O + 3\,HCl.$$

3° Il prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur le *trichloracétal* (M. Paterno), dont les molécules alcooliques sont éthérifiées (voy. p. 482) :

$$CCl^3\text{-}CH{=}(O\text{-}C^2H^5)^2 + 2\,SO^4H^2 = CCl^3\text{-}COH + 2\,C^2H^5\text{-}SO^4H + H^2O.$$

4° Le chloral résulte encore, avec de l'éther éthylchlorhydrique, de la distillation de l'*oxyde d'éthyle tétrachloré* sur l'acide sulfurique (MM. Wurtz et Vogt) :

(Éther tétrachloré) $CCl^3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}C^2H^5 = CCl^3\text{-}COH + C^2H^5\text{-}Cl.$

5° Il se produit enfin du chloral dans l'action du chlore naissant sur les hydrates de carbone : amidon, glucose, sucre, etc. (Staedeler).

3. Préparation. — On prépare le chloral en faisant arriver un courant rapide de chlore sec dans l'alcool éthylique absolu, ou tout au moins à 97 centièmes, soigneusement refroidi. Quand l'absorption du chlore commence à se ralentir, on élève peu à peu la température, sans cesser le courant gazeux ; on finit par chauffer dans un bain-marie bouillant le vase qui contient la substance. Lorsqu'on opère en grand, le courant de gaz doit être maintenu pendant fort longtemps, soit pendant deux semaines, sans aucune interruption, pour 75 kilogrammes d'alcool ; la chaleur dégagée rend alors tout chauffage inutile, la température s'élevant jusque vers 74°. Le produit brut, dont la densité a atteint 1,4 environ, est agité avec son volume d'acide sulfurique concentré, qui dissout ou décompose la plupart des matières autres que le chloral, et provoque un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le produit mélangé d'acide sulfurique concentré, aussi longtemps qu'il se dégage du gaz chlorhydrique, en condensant soigneusement les vapeurs entraînées par le gaz ; puis on distille, en recueillant tout ce qui passe avant 100° (thermomètre dans la vapeur). On rectifie ensuite le produit après l'avoir additionné de craie en poudre, qui neutralise l'acide chlorhydrique. Pour éliminer toute trace d'acide libre, on répète une seconde fois le dernier traitement.

L'opération marche plus rapidement et donne un meilleur rendement quand on additionne l'alcool d'un peu de perchlorure de fer anhydre (M. Page). Quoi que l'on fasse, le rendement est loin d'être considérable, parce qu'il se forme, comme on l'a vu plus haut, des proportions énormes d'acide chlorhydrique, qui transforme en éther chlorhydrique une grande partie de l'alcool employé. Cet éther, se dégageant à l'état gazeux avec l'acide libre, oblige à refroidir exactement les vapeurs qui sortent de l'appareil, afin d'éviter l'entraînement du chloral. De plus, il se produit, en même temps que le chloral, de l'alcoolate de chloral, des dérivés chlorés de l'*acétal* (voy. p. 482), d'autres aldé-

hydes chlorés, des chlorures acides, du chlorure d'éthylidène, du chlorure d éthylène, du chlorure d'éthylène chloré, etc.

4. Propriétés. — Le chloral est liquide ; il bout à 98°. Sa densité à 0° est 1,542. Son odeur est irritante et provoque le larmoiement. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses solutions ne précipitent pas les sels d'argent.

5. Hydrate de chloral, $C^2HCl^3O + H^2O$ ou $CCl^3\text{-}CH=(OH)^2$. — Le chloral se combine directement à 1 molécule d'eau (Dumas), avec dégagement de chaleur (+ 11,8 Calories), pour former un hydrate cristallisé, de densité 1,901, fusible à 58°, bouillant à 97°,5 en se dissociant partiellement. Cet hydrate, que l'une des formules ci-dessus représente comme le *glycol trichloréthylidénique*, est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans 45 parties de sulfure de carbone froid. Quand on mélange l'hydrate de chloral fondu avec un tiers de son volume de chloroforme, il cristallise lentement en beaux prismes rhomboïdaux droits. L'hydrate de chloral présente à peu près les mêmes réactions que le chloral.

Ce composé est fréquemment employé comme anesthésique et hypnotique (M. Liebreich) et comme antiseptique (M. Jacobsen). A la suite de son ingestion, on trouve dans les urines un acide particulier, l'*acide urochloralique*, $C^8H^{11}Cl^3O^7$, dérivé de l'acide glycuronique.

6. Alcoolates de chloral. — Le chloral se combine de même aux divers alcools pour former des alcoolates, pour la plupart cristallisés (Personne). L'*éthylate de chloral*, $C^2HCl^3O + C^2H^6O$ ou $CCl^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup O\text{-}C^2H^5\\ \diagdown OH\end{matrix}$, constitue de beaux cristaux fusibles à 56° ; il bout à 115° ; il prend naissance quand on mélange à molécules égales le chloral et l'alcool absolu. Traité par le chlorure acétique, $CH^3\text{-}CO\text{-}Cl$, il donne l'*éthylacétate de chloral*, $CCl^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup O\text{-}C^2H^5\\ \diagdown C^2H^3O^2\end{matrix}$, qui est liquide et bout à 198°.

7. Réactions du chloral. — Sous l'influence des acides, même en très faible proportion, le chloral se transforme lentement en un polymère solide, insoluble dans l'eau, le *chloral insoluble* ou *métachloral* $(C^2H^3ClO)^n$, avec dégagement de $(8,9 \times n)$ Calories. Cette transformation s'effectue rapidement au contact du chloral et de l'acide sulfurique, à froid. Le métachloral est une poudre blanche, qui possède la plupart des réactions du chloral. Lentement, dès la température ordinaire et en présence de l'eau, il se dédouble en régénérant le chloral ; à 180° le dédoublement est rapide (Regnault).

8. L'hydrogène naissant, en liqueur acide (zinc et acide chlorhydrique), change le chloral en aldéhyde (Personne).

9. L'acide azotique oxyde le chloral et le transforme en *acide trichloracétique*, $C^2HCl^3O^2$ (Kolbe, M. Clermont).

Le chloral réduit l'azotate d'argent ammoniacal.

10. L'une des réactions les plus remarquables du chloral est celle qu'il éprouve sous l'influence des hydrates alcalins ou alcalino-terreux, lesquels le changent en chloroforme et formiate (Liebig) :

$$CCl^3\text{-}COH + KOH = CHCl^3 + H\text{-}CO^2K.$$

C'est à cette production de chloroforme, effectuée par les alcalis du sang, que l'on a attribué la propriété anesthésique du chloral.

L'action des hydrates alcalins sur le chloral est d'ailleurs assez nette pour

servir soit à la production du chloroforme pur, soit au *dosage* volumétrique de ce composé : dans ce dernier cas, on opère sur un poids connu du chloral à essayer, qu'on traite par un volume déterminé d'une solution alcaline titrée ; un dosage alcalimétrique fait connaître ensuite le poids d'alcali neutralisé dans la réaction, et par suite celui du chloral.

11. Comme l'acétaldéhyde, dont il dérive, le chloral donne, avec l'ammoniaque, un composé cristallisé, le *chloralammoniaque* ou *chloralamide*, C^2HCl^3O,AzH^3 ou $CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}AzH^2$; ce corps s'obtient en dirigeant du gaz ammoniac dans une solution chloroformique de chloral. Il constitue de fines aiguilles fusibles à 64°. Le chloralammoniaque se déshydrate par la chaleur en donnant le *chloralimide*, $(CCl^3\text{-}CH{=}AzH)^3$, qui est, comme lui, doué de propriétés hypnotiques.

A froid, le chloral se combine à l'oxyammoniaque, sans élimination d'eau, en formant un composé de formule $CCl^3\text{-}COH + AzH^2O$, cristallisé en fines aiguilles, fusible à 98°. A une douce température, l'oxyammoniaque étant prise en excès et agissant en liqueur concentrée, il se produit la *trichloraldoxime*, $CCl^3\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$, cristallisée, fusible à 39°, fortement odorante.

12. Le chloral forme, avec l'acide sulfhydrique, plusieurs combinaisons, entre autres le *sulfhydrate de chloral*, $2\ C^2HCl^3O + H^2S$ ou $(CCl^3\text{-}CH\text{-}OH)^2{=}S$, composé cristallisé, fusible à 127°, en s'altérant (Byasson).

13. Le chloral se combine directement à l'acide cyanhydrique, en donnant le *cyanhydrate de chloral* ou *nitrile trichlorolactique*, $CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz$, composé cristallisé, fusible à 62°, bouillant vers 220° en s'altérant. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ce nitrile fixe les éléments de l'eau et forme l'*acide trichlorolactique* (MM. Pinner et Bischoff) :

$$CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz + 2\,H^2O = CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H + AzH^3.$$

Le cyanure de potassium réagit à chaud sur la solution de chloral dans l'alcool ordinaire, c'est-à-dire sur l'hydrate de chloral, en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'*acide dichloracétique :*

$$CCl^3\text{-}CH{=}(OH)^2 + KCAz = KCl + CAzH + CHCl^2\text{-}CO^2H ;$$

ce dernier est changé en éther éthylique par l'alcool employé comme dissolvant.

14. L'acide sulfurique fumant, employé en excès, dédouble à chaud le chloral en produisant du chloroforme et un composé cristallisé en longs prismes, fusible à 115°, connu sous le nom de *chloralide*, $C^5H^2Cl^6O^3$ (Staedeler). Ce corps, appelé aussi *éther trichloréthylidène-trichlorolactique*, n'est autre chose qu'une combinaison de chloral et d'acide trichlorolactique (M. Wallach) :

$$\underset{\text{Chloral}}{3\,CCl^3\text{-}COH} = \underset{\text{Chloroforme}}{CHCl^3} + CCl^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup\ O\ \diagdown\\ \diagdown\ CO^2\ \diagup\end{matrix}\underset{\text{Chloralide}}{CH\text{-}CCl^3} ;$$

$$\underset{\text{Acide trichlorolactique}}{CCl^3\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H} + \underset{\text{Chloral}}{CCl^3\text{-}COH} = CCl^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup\ O\ \diagdown\\ \diagdown\ CO^2\ \diagup\end{matrix}\underset{\text{Chloralide}}{CH\text{-}CCl^3} + H^2O.$$

15. Aldéhyde perchloré. — On ne connaît qu'un seul dérivé perchloré de l'aldéhyde, C^2Cl^4O. C'est un *chlorure acétique trichloré*, $CCl^3\text{-}CO\text{-}Cl$, et non, à proprement parler, un aldéhyde substitué.

IV. — *Dérivés bromés et iodés de l'aldéhyde acétique.*

1. Le brome donne avec l'aldéhyde, et dans des conditions semblables, deux séries de dérivés bromés isomériques, analogues aux composés formés par le chlore. Parmi les aldéhydes acétiques bromés, le plus intéressant est l'*aldéhyde acétique tribromé* ou *bromal*, C^2HBr^3O ou CBr^3-COH, lequel correspond au chloral. C'est un liquide bouillant à 174°, qui s'obtient en faisant agir le brome sur l'alcool absolu. Sa densité est 3,34. Les alcalis le résolvent en formiate et bromoforme. Il se combine à l'eau pour donner l'*hydrate de bromal*, $C^2HBr^3O + H^2O$, qui constitue de larges lamelles rhomboïdales, incolores, fusibles à 53°,5; cet hydrate est décomposable par la distillation. Le bromal présente des réactions semblables à celles du chloral.

2. Les composés de substitution iodés ont été moins étudiés.

§ 6. — Homologues supérieurs de l'aldéhyde acétique.

1. Par oxydation des alcools primaires $C^nH^{2n+2}O$, on obtient les homologues de l'aldéhyde acétique. L'histoire de ces composés est calquée sur celle de l'aldéhyde acétique.

2. Aldéhyde propionique, C^3H^6O ou C^2H^5-COH. — Appelé aussi *aldéhyde propylique* ou [*propanal*], ce composé a été obtenu par Chancel en oxydant l'alcool propylique primaire (voy. p. 295). C'est un liquide à odeur suffocante, de densité 0,807 à 21°, bouillant à 49°.

3. Aldéhydes butyriques, C^4H^8O. — Aux deux alcools butyliques primaires correspondent deux aldéhydes butyriques.

L'*aldéhyde butyrique normal*, CH^3-CH^2-CH^2-COH, ou [*butanal*], correspond à l'*alcool butylique primaire* normal, qui le fournit par oxydation (voy. p. 296). Il se prépare en distillant un mélange de butyrate de chaux et de formiate de chaux (voy. p. 465). C'est un liquide bouillant à 75°, de densité 0,817 à 20°, soluble dans 27 parties d'eau. Un de ses dérivés de substitution chlorée, le *butylchloral*, $CHCl^2$-$CHCl$-CH^2-COH, se produit dans l'action du chlore sur l'aldéhyde acétique humide (voy. p. 485); il est liquide, a pour densité 1,395 à 20°, et bout à 165°. Il forme un hydrate cristallisable.

L'*aldéhyde isobutyrique*, $(CH^3)^2$=CH-COH, ou [*méthylpropanal*], correspond au second alcool butylique primaire, à l'*alcool isobutylique*, $(CH^3)^2$=CH-CH^2-OH, qui le fournit par oxydation ménagée (voy. p. 296). C'est un liquide doué d'une odeur forte, de densité 0,862 à 0°, bouillant à 61°.

4. Aldéhydes valériques, $C^5H^{10}O$. — De chacun des trois alcools amyliques primaires dérive, par oxydation, un aldéhyde valérique (voy. p. 297).

L'*aldéhyde isovalérique* ou *adéhyde isovalérianique*, $(CH^3)^2$=CH-CH^2-COH, appelé aussi [2-*méthylbutanal*-4], est le plus intéressant de ces composés. Il se produit dans l'oxydation de l'alcool isoamylique (Dumas et Stass). Il se forme aussi quand on distille un mélange d'isovalérate de chaux et de formiate de chaux (Chancel). Il constitue un liquide à odeur de fruit, de densité 0,821 à 0°, bouillant à 92°,5. Par oxydation, il fournit l'acide isovalérique.

5. Aldéhyde œnanthylique, $C^7H^{14}O$ ou CH^3-$(CH^2)^5$-COH. — L'aldéhyde œnanthylique, *œnanthol* ou [*heptanal*], se produit quand on décompose l'huile de ricin

par la chaleur (Bussy). C'est un liquide à odeur forte, de densité 0,8231 à 15°, bouillant à 154°. Il donne par oxydation l'*acide heptylique normal*, $CH^3-(CH^2)^5-CO^2H$, ou *acide œnanthylique*.

§ 7. — Aldéhyde acrylique.

C^3H^4O. $CH^2=CH-COH$.

1. L'aldéhyde acrylique, plus généralement nommé *acroléine* ou *aldéhyde allylique*, est appelé encore [*propénal*]. Il a été découvert par Brandes et étudié d'abord par Redtenbacher.

2. Formations. — Il se forme :

1° Par oxydation de l'*alcool allylique* (Cahours et Hofmann) :

$$CH^2=CH-CH^2-OH + O = CH^2=CH-COH + H^2O.$$

2° Par détonation d'un mélange d'éthylène et d'oxygène en proportions convenables (M. von Meyer) ; il résulte alors de l'union de l'éthylène avec l'oxyde de carbone engendré par la combustion incomplète d'une partie de ce carbure :

$$C^2H^4 + CO = C^3H^4O.$$

3° Par déshydratation de la *glycérine* :

$$CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2(OH) = CH^2=CH-COH + 2H^2O.$$

Cette dernière réaction se réalise notamment dans la décomposition par la chaleur de la glycérine et des corps gras (Brandes).

3. Préparation. — On l'obtient le plus régulièrement en distillant 1 partie de glycérine sèche avec 2 parties de bisulfate de potassium. Le produit est dépouillé d'acide sulfureux par contact prolongé avec l'oxyde de plomb, distillé au bain-marie, desséché par le chlorure de calcium et rectifié (MM. Hübner et Geuther).

4. Propriétés. — L'acroléine est un liquide limpide, très réfringent, plus léger que l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, soluble dans l'eau, doué d'une odeur des plus irritantes. Elle bout à 52°,5.

5. L'hydrogène change l'acroléine en *alcool allylique*, $CH^2=CH-CH^2-OH$.

Elle s'oxyde directement à l'air, en formant de l'*acide acrylique*, $C^3H^4O^2$ ou $CH^2=CH-CO^2H$. Elle réduit les sels d'argent ammoniacaux.

Elle se combine à l'ammoniaque, avec élimination d'eau, pour former l'*acroléine-ammoniaque* :

$$2C^3H^4O + AzH^3 = C^6H^9AzO + H^2O.$$

Le composé amorphe, ainsi obtenu, brunit quand on le chauffe ; détruit par la distillation sèche, il donne la *picoline* ou *méthylpyridine*, $CH^3-C^5H^4Az$.

L'acroléine ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

6. En s'unissant avec le brome, elle forme un *dibromure d'acroléine*, $CH^2Br-CHBr-COH$, que l'eau de baryte change en *aldéhyde glycérique* et en son isomère, le *dioxyacétone* :

$$\underset{\text{Dibromure d'acroléine}}{CH^2Br-CHBr-COH} + 2H^2O = 2HBr + \underset{\text{Aldéhyde glycérique}}{CH^2(OH)-CH(OH)-COH},$$

$$= 2HBr + \underset{\text{Dioxyacétone}}{CH^2(OH)-CO-CH^2(OH)}.$$

Ces deux dérivés aldéhydiques, en s'aldolisant (voy. p. 483), forment synthétiquement un mélange de matières sucrées isomères, $C^6H^{12}O^6$, que l'on a désigné à l'origine sous le nom d'*acrose* α (MM. E. Fischer et Tafel) (voy. *Glycérose*).

7. L'aldéhyde acrylique se combine à l'acide chlorhydrique en formant l'*aldéhyde propionique chloré* β :

$$\underset{\text{Acroléine}}{CH^2{=}CH{-}COH} + HCl = \underset{\text{Aldéhyde propionique chloré}}{CH^2Cl{-}CH^2{-}COH};$$

ce dernier corps, traité par la potasse, perd HCl et engendre un polymère de l'acroléine, la *métacroléine*, $(C^3H^4O)^3$, fusible à 45°.

§ 8. — Homologues de l'aldéhyde acrylique.

1. Aldéhyde crotonique, C^4H^6O ou $CH^3{-}CH{=}CH{-}COH$. — L'aldéhyde correspondant à l'*acide crotonique* α, $CH^3{-}CH{=}CH{-}CO^2H$, autrement dit le [2-*buténal*], a été découvert par Kékulé. Il se forme dans l'action de certains réactifs sur l'aldéhyde acétique (voy. p. 483). Il prend également naissance dans la déshydratation de l'aldol par la chaleur (Wurtz) :

$$\underset{\text{(Aldol)}}{CH^3{-}CH(OH){-}CH^2{-}COH} = CH^3{-}CH{=}CH{-}COH + H^2O.$$

Il se rencontre dans les produits de tête de rectification des alcools éthyliques de diverses origines (voy. p. 240).

On l'obtient en chauffant en vases clos, à 100° et pendant deux jours, l'aldéhyde ordinaire additionné d'un peu de chlorure de zinc et de quelques gouttes d'eau.

C'est un liquide incolore, à odeur suffocante, de densité 1,033 à 0°, bouillant à 105°, soluble dans l'eau, s'oxydant à l'air en formant l'acide crotonique α.

2. Aldéhyde tiglique, C^5H^8O ou $CH^3{-}CH{=}C(CH^3){-}COH$. — Cet aldéhyde, appelé aussi *diméthylacroléine*, *gaïol* ou [2-*méthyl*-2-*buténal*], se produit dans la distillation pyrogénée de la résine de gaïac (Wölckel). Il prend aussi naissance quand on chauffe vers 100°, pendant longtemps, un mélange à molécules égales d'aldéhyde acétique et d'aldéhyde propionique (voy. p. 483). C'est un liquide de densité 0,871, bouillant à 116°. Il s'oxyde à l'air en donnant l'*acide tiglique*, $C^5H^8O^2$.

3. Aldéhyde citronnellique, $C^{10}H^{18}O$. — Cet aldéhyde (M. Dodge, M. Semmler) fait partie avec le géraniol (voy. p. 311) de l'*essence* dite de *citronnelle*, fournie par l'*Andropogon nardus*. Il existe aussi dans l'essence d'*Eucalyptus maculata citrioda* et dans d'autres essences encore.

Il constitue un liquide bouillant vers 205°, dextrogyre. Il se combine au bisulfite de soude. L'hydrogène naissant le change en *alcool citronnellique*, $C^{10}H^{20}O$. Oxydé par l'oxyde d'argent, il fournit l'*acide citronnellique*, $C^{10}H^{18}O^2$.

4. Le citronnellol de l'essence de roses (voy. p. 308) fournit par oxydation un isomère du corps précédent, le *rhodinal* (MM. Barbier et Bouvault).

§ 9. — Citral.

$C^{10}H^{16}O$. $(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C(CH^3){=}CH{-}COH$.

1. Le citral ou *géranial* est l'un des aldéhydes les plus répandus dans les plantes odorantes. Il a été étudié surtout par MM. Tiemann et Semmler et par MM. Barbier et Bouvault.

Il existe dans un grand nombre d'essences végétales, et notamment dans les essences d'orange et de citron. On le forme par l'oxydation de l'alcool correspondant, le *géraniol*, $C^{10}H^{18}O$, et des alcools optiquement actifs, isomères du géraniol (voy. p. 312).

2. Préparation. — On l'extrait de l'essence de citron ou de celle de lemongrass

(*Andropogon citratus*), en agitant cette essence avec une solution de bisulfite de soude, qui le dissout et donne une combinaison bisulfitique cristallisée ; celle-ci le fournit ensuite quand on la traite par un alcali ; on le rectifie dans le vide.

3. Propriétés. — Le citral est un liquide incolore, de densité 0,897 à 15°, bouillant vers 225° en s'altérant, dépourvu d'action sur la lumière polarisée ; il est à peu près insoluble dans l'eau ; il se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il présente une odeur citronnée intense, qui le fait employer en parfumerie.

4. Réactions. — Oxydé, il produit l'*acide géranique*, $C^{10}H^{16}O^2$. Par réduction, il fournit le géraniol. Chauffé avec le bisulfate de potasse ou avec l'acide iodhydrique, il se déshydrate en produisant du cymène ordinaire ou *paraméthylisopropylbenzine*, c'est-à-dire un carbure aromatique :

$$\underset{\text{Citral}}{(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C(CH^3){=}CH{-}COH} = \underset{\text{Cymène}}{(CH^3)^2{=}CH{-}CH\begin{matrix}\diagup\ CH{=}CH\ \diagdown\\ \diagdown\ CH{-}CH\ \diagup\end{matrix}C{-}CH^3} + H^2O.$$

Il donne avec l'oxyammoniaque la *citraloxime*, $C^9H^{15}{-}CH{=}Az{-}OH$, qui est huileuse ; avec la phénylhydrazine, il forme la *citralphénylhydrazone*, $C^9H^{15}{-}CH{=}Az^2H{-}C^6H^5$, qui constitue une huile rouge ; avec l'aniline il produit le *citralanilide*, $C^9H^{15}{-}CH{=}Az{-}C^6H^5$, huileux également.

Sa combinaison bisulfitique s'altère spontanément quand on la conserve ; on obtient ensuite un isomère du citral quand on dédouble le produit altéré.

Le citral s'unit à l'acétone ordinaire, $CH^3{-}CO{-}CH^3$, en présence de l'hydrate de baryte, pour donner un acétone, la *pseudo-ionone*, $C^{13}H^{20}O$; celui-ci, sous l'action des acides minéraux dilués et chauds, se change en son isomère, l'*ionone*. La pseudo-ionone et l'ionone sont en outre isomères avec l'*irone*, principe parfumé de la violette ; or l'ionone présente la même odeur que son isomère l'irone ; elle est, pour cette raison, employée en parfumerie. Avec les homologues de l'acétone ordinaire, le citral donne aussi des combinaisons du même genre.

§ 10. — Aldéhyde benzoïque.

C^7H^6O. $C^6H^5{-}COH$.

1. L'essence d'amandes amères a été découverte en 1803 par Martrès ; elle est constituée, pour la plus grande partie, par l'aldéhyde benzoïque, autrement dit *aldéhyde benzylique*, *benzylal*, *hydrure de benzoïle*, [*toluénal*]. Elle a été étudiée d'abord par Liebig et Woehler, qui en ont défini les réactions fondamentales ; mais c'est à Robiquet et Boutron que l'on doit la connaissance du mécanisme de sa formation. Elle a été produite synthétiquement par Piria.

Elle existe à l'état de liberté dans les feuilles du *Prunus padus* et de l'*Amygdalus persica*.

2. Formation. — L'aldéhyde benzoïque se forme :

1° En oxydant l'*alcool benzylique* par l'acide nitrique dilué, par l'acide chromique, ou même par l'oxygène libre et les corps poreux (M. Cannizzaro) :

$$\underset{\text{(Alcool benzylique)}}{C^6H^5{-}CH^2{-}OH} + O = C^6H^5{-}COH + H^2O.$$

2° Par l'oxydation indirecte du *toluène*, $C^6H^5{-}CH^3$, effectuée à l'aide de divers procédés :

a) Soit en transformant par le chlore le toluène en chlorure aldéhydique

correspondant, en *chlorure de benzylidène* (voy. p. 468), C^6H^5-$CHCl^2$, que l'on décompose ensuite par l'oxyde de mercure (Gerhardt):

$$C^6H^5\text{-}CHCl^2 + HgO = C^6H^5\text{-}COH + HgCl^2,$$

ou par l'eau à 140° (Cahours):

$$C^6H^5\text{-}CHCl^2 + H^2O = C^6H^5\text{-}COH + 2\,HCl.$$

D'autres réactifs, l'acide sulfurique à 50°, une solution bouillante de carbonate de potasse, un lait de chaux chauffé au-dessus de 100°, etc., réalisent la même transformation.

b) Soit en traitant à chaud le toluène par le chlore pour le changer en *chlorure de benzyle* ou *éther benzylchlorhydrique*, C^6H^5-CH^2Cl; on saponifie ensuite cet éther par ébullition avec une dissolution de potasse (M. Cannizzaro) ou un lait de chaux pour avoir l'*alcool benzylique*, C^6H^5-CH^2-OH (voy. p. 321); ce dernier est enfin oxydé par l'acide nitrique et changé en aldéhyde benzoïque, comme il vient d'être dit.

Ces deux réactions peuvent d'ailleurs être effectuées simultanément, par exemple en traitant le chlorure de benzyle par l'acide azotique ou par les azotates métalliques (MM. Lauth et Grimaux) :

$$C^6H^5\text{-}CH^2Cl + O = C^6H^5\text{-}COH + HCl.$$

c) Soit encore en combinant le toluène à l'acide chlorochromique (voy. p. 157), ce qui donne le composé C^7H^8,$2\,CrO^2Cl^2$, puis en traitant ce dernier par l'eau (M. Étard).

3° En réduisant l'*acide benzoïque*, C^6H^5-CO^2H, soit par la distillation sèche d'un mélange de formiate et de benzoate (Piria), soit par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'acide benzoïque (Kolbe), soit encore en dirigeant les vapeurs d'acide benzoïque sur du zinc en poussière chauffé (M. Baeyer).

4° Par une réaction inverse de celle qui donne naissance à l'*aldéhyde cinnamique* au moyen de l'aldéhyde ordinaire (voy. p. 483), c'est-à-dire par l'hydratation et l'oxydation simultanées de l'aldéhyde cinnamique (M. Mülder) :

$$\underset{\text{Ald. cinnamique}}{C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COH} + H^2O + O = \underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + \underset{\text{Ac. acétique}}{CH^3\text{-}CO^2H}.$$

D'autres composés cinnamiques, tels que l'acide cinnamique, la styrone, la styracine, etc., fournissent l'aldéhyde benzoïque par des décompositions analogues.

5° Dans l'oxydation du *stilbène*, C^6H^5-$CH{=}CH$-C^6H^5 (Laurent), qui est d'ailleurs un dérivé du chlorure de benzylidène (voy. p. 172).

6° Dans l'oxydation des *corps albuminoïdes*.

7° Dans le dédoublement par hydratation de l'*amygdaline*, $C^{20}H^{27}AzO^{11}$, principe contenu dans les amandes amères (Robiquet et Boutron), les amandes de fruits à noyaux, les pépins des *pomacées* et les feuilles de laurier-cerise. L'amygdaline mise en dissolution dans l'eau froide avec l'*émulsine* ou *synaptase*, principe albuminoïde contenu dans les amandes amères et dans les amandes douces, fixe 2 molécules d'eau et se transforme en essence d'amandes amères, glucose et acide cyanhydrique (Liebig et Woehler) :

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2\,H^2O = C^6H^5\text{-}COH + 2\,C^6H^{12}O^6 + CAzH.$$

3. Préparation. — Pendant longtemps on a préparé exclusivement l'aldéhyde benzoïque par le dédoublement de l'amygdaline, réaction qui n'est employée aujourd'hui que pour avoir l'essence d'amandes amères proprement dite. Dans

ce but on utilise le tourteau laissé par les amandes amères quand on les a exprimées pour en extraire l'huile. On pulvérise ce tourteau, et on le délaye dans l'eau froide, l'eau chaude altérant l'émulsine ; après un contact de vingt-quatre heures durant lequel la réaction s'effectue, on distille dans un alambic ordinaire, ou mieux on dirige dans la masse un courant de vapeur d'eau : l'essence est entraînée par la vapeur d'eau et est condensée avec elle. Cette essence est plus lourde que l'eau ; elle contient de l'acide cyanhydrique qui lui communique ses propriétés toxiques, tandis que l'aldéhyde benzoïque pur n'est pas vénéneux à faible dose. On peut la débarrasser de l'acide cyanhydrique en la rectifiant sur un peu d'oxyde de mercure.

Actuellement l'industrie prépare l'aldéhyde benzoïque avec le toluène. Elle traite le toluène bouillant par le chlore. Il se forme surtout un toluène monochloré, le *chlorure de benzyle*, et un toluène dichloré, le *chlorure de benzylidène* (voy. p. 158).

Le chlorure de benzyle (1 partie) est maintenu en ébullition, pendant quelques heures, avec une solution de 1,5 partie d'azotate de plomb dans 10 parties d'eau. Il se fait du chlorure de plomb et de l'éther benzylnitrique, lequel se détruit en donnant de l'aldéhyde benzoïque (MM. Lauth et Grimaux).

Le chlorure de benzylidène, que l'industrie utilise principalement pour l'objet qui nous occupe, est chauffé sous pression dans un autoclave, avec un lait de chaux ; comme il a été dit plus haut (voy. p. 493), il donne ainsi de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide chlorhydrique.

On peut encore maintenir le mélange de chlorure de benzyle et de chlorure de benzylidène en ébullition avec de l'eau et du bioxyde de manganèse pulvérulent :

$$2\,C^6H^5\text{-}CH^2Cl + C^6H^5\text{-}CHCl^2 + 2\,MnO^2 = H^2O + 2MnCl^2 + 3C^6H^5\text{-}COH.$$

Dans tous les cas on isole l'aldéhyde par distillation avec la vapeur d'eau.

L'aldéhyde benzoïque préparé avec le toluène retient, en petite quantité, des toluènes chlorés autres que ceux cités plus haut et formés en même temps que ceux-ci.

Quelle que soit son origine, l'aldéhyde benzoïque peut être purifié en l'agitant avec 3 ou 4 volumes d'une solution récemment préparée de bisulfite de soude (D = 1,231) ; il se forme un composé cristallisé, $C^7H^6O + SO^3HNa + H^2O$ (Bertagnini) ; on recueille les cristaux après quelques heures, on les essore à la trompe, on les lave avec un peu d'alcool, et on les décompose ; dans ce but, on les dissout dans l'eau bouillante et on ajoute un excès de soude qui forme du sulfite neutre de soude et sépare l'aldéhyde. Celui-ci est décanté, desséché sur le chlorure de calcium et rectifié.

4. Propriétés. — L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur agréable et d'une saveur brûlante. Sa densité à 0° est 1,063 ; à 15°, 1,050. Il bout à 179°,5. Il se dissout dans 300 parties d'eau froide ; il se mêle à l'alcool et à l'éther, aux huiles grasses.

5. Chaleur. — Au rouge sombre la vapeur de benzylal se dédouble en benzine et oxyde de carbone (Barreswil et Boudault) :

$$C^6H^5\text{-}COH = C^6H^6 + CO.$$

6. Hydrogène. — Traité avec ménagement par l'acide iodhydrique à 280°

(M. Berthelot), l'aldéhyde benzoïque fournit d'abord du *toluène*, puis, par un excès de réactif, les produits de l'hydrogénation du toluène (voy. p. 156 et 157) :

$$C^6H^5\text{-}COH + 4H = C^6H^5\text{-}CH^3 + H^2O.$$

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, le transforme à froid en *alcool benzylique* (M. Friedel) :

$$C^6H^5\text{-}COH + H^2 = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

Il se forme en même temps des produits de condensation, engendrés par des réactions qui rappellent la production de la pinacone (voy. p. 295) ; ce sont : l'*hydrobenzoïne*, $C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$, ou *glycol toluylénique*, et son isomère, l'*isohydrobenzoïne*.

Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, le benzylal donne simultanément l'alcool benzylique, par réduction, et l'acide benzoïque, par oxydation (M. Cannizzaro) :

$$2\,C^6H^5\text{-}COH + KOH = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH + C^6H^5\text{-}CO^2K.$$

7. Oxygène. — Le benzylal absorbe lentement l'oxygène de l'air en fournissant de l'*acide benzoïque* :

$$C^6H^5\text{-}COH + O = C^6H^5\text{-}CO^2H.$$

On observe fréquemment la production de cristaux d'acide benzoïque dans les flacons d'essence d'amandes amères imparfaitement bouchés. Les agents oxydants les plus divers produisent rapidement la même réaction. C'est ainsi, par exemple, qu'on obtient l'acide benzoïque en chauffant le benzylal, dans un tube fermé par un bout, avec de l'hydrate de potasse en fusion.

L'aldéhyde benzoïque ne réduit pas le réactif cupropotassique, ce qui le distingue, avec les autres aldéhydes aromatiques, des aldéhydes de la série grasse.

8. Chlore. — Le chlore, agissant directement sur l'aldéhyde benzoïque, forme par substitution le *chlorure benzoïque*, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}Cl$ (Liebig et Woehler), dérivé chlorhydrique de l'acide benzoïque, $C^6H^5\text{-}CO^2H$, qu'il régénère au contact de l'eau (voy. *Chlorure benzoïque*) :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}Cl + H^2O = C^6H^5\text{-}CO^2H + HCl.$$

Avec le perchlorure de phosphore, l'aldéhyde benzoïque produit le *chlorure de benzylidène*, $C^6H^5\text{-}CHCl^2$ (Cahours) :

$$C^6H^5\text{-}COH + PCl^5 = C^6H^5\text{-}CHCl^2 + PCl^3O.$$

On a préparé, mais par voie indirecte, des aldéhydes chlorés proprement dits, présentant les réactions caractéristiques des aldéhydes (voy. p. 484). Nous citerons les suivants :

		Fusion.	Ébullition.
Aldéhyde benzoïque chloré ortho.....	$C^6H^4Cl_2\text{-}COH_1$	liq.	220°
— — para.....	$C^6H^4Cl_4\text{-}COH_1$	47°,5	213°
— dichloré.....	$C^6H^3Cl^2{}_{2.3}\text{-}COH_1$	68°	—
— trichloré.....	$C^6H^2Cl^3{}_{2.4.5}\text{-}COH_1$	111°	—
— —	$C^6H^2Cl^3{}_{2.3.4}\text{-}COH_1$	90°	—

Le brome, en agissant sur le benzylal, donne de même le *bromure benzoïque*, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}Br$ (Liebig et Woehler).

9. Métaux et alcalis. — Les métaux alcalins attaquent le benzylal ; mais l'hydrogène dégagé demeure fixé sur l'aldéhyde, de façon à le changer en alcool benzylique et divers autres composés.

L'action de la potasse alcoolique a été signalée plus haut ; elle forme de l'alcool benzylique et du benzoate de potasse.

L'ammoniaque aqueuse produit l'*hydrobenzamide* ou *tribenzylène-diamide*, $(C^6H^5\text{-}CH=)^3Az^2$, substance cristallisée en primes rhomboïdaux, fusibles à 110° (Laurent) :

$$3\,C^6H^5\text{-}COH + 2\,AzH^3 = (C^6H^5\text{-}CH=)^3Az^2 + 3\,H^2O.$$

Cette réaction est, on le voit, très différente de celle donnée par les aldéhydes de la série grasse, qui produisent des aldéhydates d'ammoniaque (voy. p. 467).

L'ammoniaque alcoolique transforme l'aldéhyde benzoïque en une matière cristallisée, l'*amarine*, $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}AzH \\ C^6H^5\text{-}C\text{-}AzH \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}C^6H^5$, isomère de l'hydrobenzamide (Laurent).

Avec l'oxyammoniaque, le benzylal donne directement la *benzaldoxime* α, $C^6H^7\text{-}CH=Az\text{-}OH$ (M. Petraczec), composé cristallisé, fusible à 30° ; les acides minéraux changent cette oxime en un isomère cristallisé, la *benzaldoxime* β, fusible vers 125°. Distillé dans le vide, l'isomère β se transforme en benzaldoxime α.

10. Acide nitrique. — L'acide nitrique, mélangé d'acide sulfurique, transforme à froid l'aldéhyde benzoïque en trois dérivés mononitrés isomériques (ortho, méta, para), $AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH$ (Bertagnini).

L'*aldéhyde orthonitrobenzoïque*, $AzO^2{}_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$, cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes, fusibles à 46° ; il distille sans altération dans le vide et est entraîné par la vapeur d'eau. L'eau le dissout peu ; il est assez soluble dans l'alcool et l'éther. On peut le préparer en oxydant l'*acide orthonitrocinnamique*, par une réaction analogue à celle qui transforme, dans les mêmes circonstances, l'acide cinnamique en benzylal (voy. p. 493). On l'obtient encore au moyen du chlorure de benzyle orthonitré, que l'on fait bouillir avec une solution de nitrate.

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque se combine à l'acétone ordinaire, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, en présence de la soude très diluée ; les deux composés aldéhydiques s'*aldolisent* (voy. p. 483), pour engendrer un produit de condensation, l'*orthonitro-phényl-lactique-méthylacétone*, qu'un excès de soude diluée dédouble en *indigotine* et *acide acétique* (M. Baeyer) :

$$\underset{\text{Ald. orthonitrobenzoïque}}{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + \underset{\text{Acétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Orthonitro-phényllactique-méthylacétone}}{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3};$$

$$2\,AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + 2\,H^2O = \underset{\text{Indigotine}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2} + \underset{\text{Ac. acétique}}{2\,C^2H^4O^2} + 4\,H^2O.$$

L'*aldéhyde métanitrobenzoïque*, $AzO^2{}_3\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$, se forme presque seul quand on fait agir le mélange nitrosulfurique à basse température. Il cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fusibles à 58°.

Quant à l'*aldéhyde paranitrobenzoïque*, on l'obtient en combinant le toluène paranitré avec l'acide chlorochromique et décomposant par l'eau le produit obtenu (voy. p. 493). Il cristallise en lames minces, fusibles à 107°.

Les réactions des aldéhydes benzoïques nitrés rappellent, dans beaucoup de cas, celles de l'aldéhyde benzoïque. Par réduction, ces composés donnent des amines-aldéhydes, les *aminobenzaldéhydes*, $AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH$.

11. Acides minéraux divers. — L'acide sulfurique fumant dissout le benzylal en produisant un acide sulfoné, l'*acide benzaldéhyde-sulfonique*, $SO^3H\text{-}C^6H^4\text{-}COH$, qui est cristallisé, ainsi que ses combinaisons salines.

L'acide sulfhydrique, en liqueur alcoolique, le change en deux *trithiobenzaldéhydes* α et β, $(C^6H^5\text{-}CSH)^3$, fusibles à 167° et 225°, polymères du *thiobenzaldéhyde*, $C^6H^5\text{-}CSH$, fusible à 83°.

Avec le sulfite de soude acide en solution concentrée, il donne une combinaison cristallisée, assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, de formule $C^7H^6O,SO^3NaH + H^2O$. La combinaison ammoniacale correspondante est très soluble.

12. Acide cyanhydrique. — Comme les aldéhydes de la série grasse, l'aldéhyde benzoïque se combine directement à l'acide cyanhydrique en formant un nitrile-alcool, soit le *nitrile phénylglycolique*, qui, par hydratation, fournit l'acide phénylglycolique :

$$C^6H^5\text{-}COH + CAzH = C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CAz \text{ (Nitrile phénylglycolique)};$$

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CAz + 2\,H^2O = AzH^3 + C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H \text{ (Acide phénylglycolique)}.$$

13. Acides organiques. — Les combinaisons avec les acides organiques oxygénés se produisent tantôt par voie indirecte, tantôt par voie directe. Dans le premier cas elles résultent de trois mécanismes différents :

1° Combinaison à molécules égales, sans élimination d'eau : la formation de l'*acide phénylglycolique*, $C^8H^8O^3$ (M. Winckler), rapportée plus haut, en est un exemple ; cet acide résulte finalement de l'union de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque et de 1 molécule d'*acide formique*, $H\text{-}CO^2H$:

$$C^6H^5\text{-}COH + H\text{-}CO^2H = C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H.$$

2° Combinaison à molécules égales, avec séparation de 1 molécule d'eau : l'acide cinnamique, que donne le *chlorure acétique*, $CH^3\text{-}COCl$, en réagissant sur l'aldéhyde benzoïque (Bertagnini), résulte ainsi de l'union de l'acide acétique avec l'aldéhyde benzoïque, 1 molécule d'eau étant éliminée :

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + \underset{\text{Chlor. acétique}}{CH^3\text{-}COCl} = \underset{\text{Ac. cinnamique}}{C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H} + HCl\,;$$

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Ac. cinnamique}}{C^9H^8O^2} + H^2O.$$

3° Combinaison de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque à 2 molécules d'acide, avec séparation de 1 seule molécule d'eau : telle est la formation du *benzylal-diacétique* ou *diacétate de benzylidène*, $C^6H^5\text{-}CH{=}(C^2H^3O^2)^2$, corps cristallisé, fusible à 44° et bouillant vers 220°, qui résulte indirectement de l'union de l'acide acétique et de l'aldéhyde benzoïque, par l'action de l'acétate d'argent sur le chlorure de benzylidène, $C^6H^5\text{-}CHCl^2$ (M. Wicke) :

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + \underset{\text{Ac. acétique}}{2\,C^2H^4O^2} = \underset{\text{Diacétate de benzylidène}}{C^6H^5\text{-}CH{=}(C^2H^3O^2)^2} + H^2O\,;$$

$$\underset{\text{Chlor. de benzylidène}}{C^6H^5\text{-}CHCl^2} + \underset{\text{Acétate d'Ag}}{2\,C^2H^3AgO^2} = \underset{\text{Diacétate de benzylidène}}{C^6H^5\text{-}CH{=}(C^2H^3O^2)^2} + 2\,AgCl.$$

14. Par voie directe, la combinaison du benzylal avec les acides organiques ne s'effectue qu'avec élimination d'eau et sous l'influence de divers agents de condensation : l'acide chlorhydrique ou sulfurique, le chlorure de zinc, les alcalis, le cyanure de potassium, l'acide acétique cristallisable, les acétates alcalins, l'anhydride acétique, etc. Par exemple, un mélange d'acétate de soude et d'anhydride acétique détermine à chaud la combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec l'acide acétique, laquelle produit l'acide cinnamique. De même, la présence de l'acide acétique cristallisable provoque la combinaison du benzylal avec l'*acide malonique* bibasique pour former l'*acide benzalmalonique :*

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + \underset{\text{Ac. malonique}}{CH^2\begin{matrix}\swarrow CO^2H\\ \searrow CO^2H\end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Ac. benzalmalonique}}{C^6H^5\text{-}CH{=}C\begin{matrix}\swarrow CO^2H.\\ \searrow CO^2H\end{matrix}}$$

15. Alcalis organiques. — Par son union avec les alcalis organiques de la série aromatique, l'aldéhyde benzoïque engendre, par des réactions analogues à celles citées plus haut pour l'ammoniaque, des dérivés du triphénylméthane :

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + 2\,\underset{\text{Aniline}}{C^6H^5\text{-}AzH^2} = \underset{\text{Paradiamido-triphénylméthane}}{C^6H^5\text{-}CH=(C^6H^4\text{-}AzH^2)^2} + H^2O\,;$$

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + 2\,\underset{\text{Diméthylaniline}}{C^6H^5\text{-}Az=(CH^3)^2} = \underset{\text{Tétraméthyl-paradiamido-triphénylméthane}}{C^6H^5\text{-}CH=[C^6H^4\text{-}Az=(CH^3)^2]^2} + H^2O\,;\ \text{etc.}$$

Ces réactions s'effectuent sous l'influence de réactifs déshydratants, tels que le chlorure de zinc, l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique sec, l'oxychlorure de phosphore, etc. ; elles sont fort utilisées pour la production de matières colorantes.

La phénylhydrazine produit directement, comme avec les autres aldéhydes, une hydrazone, la *benzylidènephénylhydrazone*, $C^6H^5\text{-}CH=Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5$, qui constitue des cristaux incolores, fusibles à 152°.

16. Aldéhydes. — Les aldéhydes s'unissent au benzylal de deux manières :

1° Soit par aldolisation (voy. p. 483), c'est-à-dire sans séparation d'eau et avec production d'un aldéhyde-alcool. Telle est la réaction par laquelle le benzylal, lorsqu'on le traite par une solution alcoolique de cyanure de potassium, se combine à lui-même, pour former la *benzoïne*, $C^{14}H^{12}O^2$ (Liebig et Woehler), composé qui est à la fois alcool secondaire et aldéhyde secondaire :

$$2\,C^6H^5\text{-}COH = C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \text{ (Benzoïne).}$$

2° Soit encore par une réaction accomplie avec élimination d'eau, comme dans la formation de l'*aldéhyde cinnamique*, C^9H^8O, par l'union, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde benzoïque et de l'aldéhyde acétique (M. Chiozza) :

$$\underset{\text{Ald. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}COH} + \underset{\text{Ald. acétique}}{CH^3\text{-}COH} = \underset{\text{Ald. cinnamique}}{C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}COH} + H^2O.$$

17. Dihydrobenzaldéhyde, C^7H^8O ou $C^6H^5(H^2)\text{-}COH$. — Rapprochons de l'aldéhyde benzoïque l'*aldéhyde dihydrobenzoïque* qui dérive de la dihydrobenzine, $C^6H^6=H^2$, carbure hydroaromatique (voy. p. 166), et fournit par oxydation l'*acide dihydrobenzoïque*, $C^6H^5(H^2)\text{-}CO^2H$. Ce corps se produit dans la destruction d'un alcaloïde naturel, la cocaïne (voy. ce mot). Il constitue un liquide incolore, altérable à la lumière, à odeur suffocante, bouillant à 122° sous la pression $0^m,120$.

§ 11. — Aldéhydes toluiques.

C^8H^8O. $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}COH$.

1. Quand on traite par l'eau les composés formés par l'acide chlorochromique avec les trois *diméthylbenzines* ou *xylènes* (M. Étard), on obtient l'*aldéhyde toluique* (ortho, méta, para) correspondant à chacun d'eux.

L'*aldéhyde orthotoluique*, $CH^3{}_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}COH_{(2)}$, ressemble à l'aldéhyde benzoïque et présente la même odeur ; il bout à 199°.

L'*aldéhyde métatoluique*, $CH^3{}_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}COH_{(3)}$, est huileux, possède la même odeur avec plus d'intensité encore ; il bout à 198°.

L'*aldéhyde paratoluique*, $CH^3{}_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}COH_{(4)}$, constitue une huile à odeur poivrée, bouillant à 204°.

2. L'*aldéhyde α-toluique*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COH$, est un quatrième isomère ; il correspond à l'*acide phénylacétique* ou *α-toluique*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, alors que les trois

premiers correspondent aux trois acides toluiques, CH^3-C^6H^4-CO^2H. Il résulte de la distillation d'un mélange de phénylacétate et de formiate de chaux. C'est un liquide à odeur pénétrante, bouillant à 206°.

§ 12. — Aldéhyde cuminique.

$C^{10}H^{12}O$. $(CH^3)^2=CH_4$-C^6H^4-COH_1.

1. L'aldéhyde cuminique, *cuminal*, *cuminol*, *para-isopropylbenzaldéhyde*, [*4 métho-éthyl-benzène-méthanal* 1], a été découvert par Gerhardt et Cahours. C'est un dérivé du cymène ordinaire (voy. p. 164). L'essence de graines de cumin (*Cuminum cyminum*) en est constituée pour la plus grande partie; il existe aussi dans les semences de *Cicuta virosa*.

2. Préparation. — On l'isole en agitant l'essence de cumin avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude. Les cristaux qui se forment sont recueillis, essorés, lavés avec un peu d'alcool et décomposés par la soude. On obtient le cuminal par distillation du mélange.

3. Propriétés. — Le cuminal est liquide, incolore et doué d'une odeur de cumin assez désagréable. Sa densité est 0,983 à 0°. Il bout à 237°.

L'hydrogène le change en *alcool cyménique*, $(CH^3)^2=CH_4$-C^6H^4-CH^2-OH_1. L'oxygène de l'air, l'acide nitrique, l'hydrate de potasse, le transforment en *acide cuminique*, $(CH^3)^2=CH_4$-C^6H^4-CO^2H_1 ; l'acide chromique donne avec lui l'*acide téréphtalique* ou *paraphtalique*, $C^6H^4=(CO^2H)^2_{1.4}$. Distillé sur le zinc en poussière, il fournit du *cymène*, $(CH^3)^2=CH_4$-C^6H^4-CH^3_1.

4. Les isomères du cymène ordinaire engendrent des isomères de l'aldéhyde cuminique.

§ 13. — Aldéhyde cinnamique.

C^9H^8O. C^6H^5-CH=CH-COH.

1. L'aldéhyde cinnamique, *phénylacroléine* β ou [*benzènepropénal*], a été découvert par Dumas et Peligot. Il constitue la plus grande partie des essences de cannelle (*Cinnamomum zeylanicum*) et de cassia (*Cinnamomum cassia*) ; il s'y trouve mélangé à des hydrocarbures.

2. Il correspond à la *styrone*, C^6H^5-CH=CH-CH^2-OH, ou alcool cinnamylique, qui le fournit par oxydation. Il correspond aussi à l'*acide cinnamique*, C^6H^5-CH=CH-CO^2H, qui le donne par réduction effectuée avec les moyens ordinaires.

On a vu plus haut (p. 498) qu'il se produit synthétiquement quand on sature de gaz chlorhydrique un mélange à molécules égales d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde acétique, puisqu'on soumet le produit à l'action de la chaleur (Chiozza). La même réaction s'effectue au contact d'une solution de soude caustique au dixième ou de l'alcool éthylique sodé.

Il se produit en petite quantité dans la digestion pancréatique de la fibrine.

3. Préparation. — On le retire des essences de cannelle et de cassia, en les agitant avec une solution très concentrée de bisulfite de potasse (D = 1,25) ; la combinaison bisulfitique se sépare presque entièrement à l'état cristallisé (Bertagnini). On essore les cristaux, on les lave à la trompe avec un peu d'alcool, on les délaye dans une lessive alcaline et on distille.

4. Propriétés. — L'aldéhyde cinnamique constitue un liquide huileux, incolore, présentant une odeur forte et aromatique, de densité 1,097 à 20°, bouillant à 247°. La vapeur d'eau l'entraîne abondamment à la distillation.

Il présente les réactions caractéristiques des aldéhydes et fournit l'acide cinnamique par oxydation à l'air ou sous l'action des oxydants.

La chaleur rouge le dédouble en *styrolène*, C^8H^8, et oxyde de carbone (M. Mulder) :

$$C^9H^8O = C^8H^8 + CO.$$

Avec l'ammoniaque aqueuse, il se conduit de la même manière que l'aldéhyde benzoïque et donne l'*hydrocinnamide*, $(C^9H^8)^3Az^2$ ou $(C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=})^3Az^2$, fusible à 106° et analogue à l'hydrobenzamide (voy. p. 496).

La *cinnamalphénylhydrazone*, $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5$, est cristallisée et fond à 168°.

Traité par un mélange froid d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, il donne les *aldéhydes cinnamiques mononitrés*, $AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}COH$ (ortho et para). Ces composés fournissent des réactions analogues à celles des benzylals nitrés (voy. p. 496) ; le premier fond à 127°, et le second à 142°.

L'aldéhyde cinnamique forme avec le bisulfite de potasse deux combinaisons cristallisées : d'abord, des cristaux de formule $C^9H^8O + SO^3KH$, résultant de l'union molécule à molécule ; puis, d'autres cristaux, plus insolubles, formés avec une proportion double de bisulfite, $C^9H^8O + 2SO^3KH + 2H^2O$.

B. — Aldéhydes primaires diatomiques.

§ 14. — Caractères généraux des aldéhydes diatomiques.

1. On n'a étudié jusqu'ici qu'un nombre limité d'aldéhydes polyatomiques.

Les caractères des aldéhydes diatomiques sont ceux que fait prévoir la connaissance des aldéhydes monoatomiques : les aldéhydes diatomiques effectuent deux fois les réactions que ces derniers ne fournissent qu'une fois.

2. Monohydrazones et dihydrazones. — La réaction de la phénylhydrazine sur les aldéhydes diatomiques donne ainsi naissance à deux dérivés, une *monophénylhydrazone* ou *monohydrazone*, et une *diphénylhydrazone* ou *dihydrazone* appelée plus souvent encore *osazone* (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Dialdéhyde}}{COH\text{-}R\text{-}COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} = \underset{\text{Hydrazone}}{COH\text{-}R\text{-}CH{=}Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} + H^2O ;$$

$$\underset{\text{Dialdéhyde}}{COH\text{-}R\text{-}COH} + 2\,\underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} = \underset{\text{Dihydrazone}}{C^6H^5\text{-}AzH\text{-}Az{=}CH\text{-}R\text{-}CH{=}Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} + 2\,H^2O.$$

Autrement dit, dans les formules de ces composés les groupements $=Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5$ remplacent O du carbonyle.

§ 15. — Glyoxal.

$C^2H^2O^2$. $COH\text{-}COH$.

1. Le glyoxal, *aldéhyde oxalique*, *diformyle* ou [*éthanedial*], a été découvert par M. Debus en 1856.

Il prend naissance dans l'oxydation du *glycol éthylénique* (voy. p. 338), en même temps que l'aldéhyde glycolique, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique et l'acide oxalique.

Il se forme aussi dans l'oxydation de l'*alcool éthylique* et plus abondamment dans celle de l'*acétaldéhyde* et de ses polymères :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}OH + 3\,O = COH\text{-}COH + 2\,H^2O ;$$
$$CH^3\text{-}COH + 2\,O = COH\text{-}COH + H^2O.$$

Il se produit également quand on chauffe, soit le sel de soude de l'*acide dioxytartrique*, $C^8H^6O^8$ ou $CO^2H\text{-}C(OH)^2\text{-}C(OH)^2\text{-}CO^2H$, soit celui de l'*acide nitrotartrique*, $CO^2H\text{-}CH(AzO^3)\text{-}CH(AzO^3)\text{-}CO^2H$, avec une dissolution de bisulfite de soude (M. Hinsberg).

2. Préparation. — On peut l'obtenir en oxydant l'alcool par l'acide nitrique (M. Debus). Il vaut mieux cependant oxyder l'acétaldéhyde ou le paraldéhyde (M. Lubavine). On mélange, dans une éprouvette à pied, 125 grammes de paraldéhyde avec 125 grammes d'eau, et on fait arriver au dessous, au moyen d'un tube à entonnoir, d'abord 200 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,37, puis 10 centimètres cubes d'acide nitrique fumant; après plusieurs jours de repos dans un endroit froid, les couches liquides se sont mélangées lentement par diffusion et ont réagi ; on neutralise le mélange par du carbonate de chaux pulvérulent et on évapore à 250 centimètres cubes. On traite la liqueur par l'acétate de plomb, qui précipite certains acides (glycolique, glyoxylique, etc.), on sépare la chaux exactement par l'acide oxalique, puis on évapore le liquide au bain-marie ; il laisse un résidu de glyoxal. On dessèche celui-ci à 120° dans le vide (M. de Forcrand).

3. Propriétés. — Le glyoxal, ainsi obtenu en évaporant doucement sa solution aqueuse, constitue une masse amorphe, transparente, incolore, hygroscopique, soluble dans l'alcool et l'éther; il est alors toujours souillé d'acide glycolique ayant pour origine l'hydratation du glyoxal :

$$\text{(Glyoxal)}\ COH\text{-}COH + H^2O = OH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H\ \text{(Ac. glycolique)},$$

ainsi que de *diglycolide* provenant de l'éthérification réciproque de 2 molécules d'acide glycolique sous l'influence de la chaleur (M. de Forcrand) :

$$\text{(Ac. glycolique)}\ 2\,OH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H = 2\,H^2O + O\begin{<}{l}CH^2\text{-}CO\\CO\text{-}CH^2\end{>}O\ \text{(Diglycolide)}.$$

4. Oxydé par l'acide nitrique, il donne d'abord de l'acide glyoxylique, puis de l'acide oxalique :

$$COH\text{-}COH + O = COH\text{-}CO^2H\ \text{(Acide glyoxylique)};$$
$$COH\text{-}COH + 2\,O = CO^2H\text{-}CO^2H\ \text{(Acide oxalique)}.$$

Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en donnant un miroir métallique.

5. Les alcalis, même en solution froide, le changent d'abord en *diglycolide*, puis en acide glycolique par hydratation plus avancée (M. de Forcrand).

Chauffé avec l'ammoniaque concentrée, il produit 2 bases, la *glycosine*, $C^6H^6Az^4$, et plus abondamment la *glyoxaline*, $C^3H^4Az^2$ (M. Debus), ou *imido-azol*, isomère du *pyrazol* et premier terme de la série des *oxalines* (voy. ce mot) ou *imido-azols :*

$$\text{(Glyoxal)}\ 2\,COH\text{-}COH + 2\,AzH^3 = 2\,H^2O + CH^2O^2 + \begin{<}{l}CH\text{-}AzH\\CH\text{-}Az\end{>}CH\ \text{(Glyoxaline)}.$$

Par une action du même genre, il se combine à l'*orthophénylènediamine*, $C^6H^4\text{=}(AzH^2)^2_{(1.2)}$, en formant la *quinoxaline*, type d'une série de bases analogues (M. Hinsberg) :

$$C^6H^4\begin{<}{l}AzH^2\\AzH^2\end{>} + COH\text{-}COH = 2\,H^2O + C^6H^4\begin{<}{l}Az\text{=}CH\\Az\text{=}CH\end{>}\ \text{(Quinoxaline)}.$$

Avec l'oxyammoniaque, le glyoxal donne une *dioxime*, l'*éthinedioxime*, OH-Az=CH-CH=Az-OH, cristallisée en tables, sublimable, fusible à 178°, soluble dans l'eau.

Avec la phénylhydrazine, il forme une *diphénylhydrazone* ou *osazone*, l'*éthinosazone* ou *glyoxalosazone*, $C^2H^2=(Az^2H-C^6H^5)^2$:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{COH-COH} + 2\,\underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2-AzH-C^6H^5} = 2\,H^2O + \underset{\text{Glyoxaldiphénylhydrazone}}{C^6H^5-AzH-Az=CH-CH=Az-AzH-C^6H^5}.$$

Cette réaction permet de le caractériser : si l'on chauffe une solution neutre de glyoxal avec l'acétate de phénylhydrazine, l'osazone se précipite en petits cristaux fusibles à 177°.

6. Le glyoxal se combine à 2 molécules de bisulfite de soude pour former un composé nettement cristallisé, $C^2H^2O^2 + 2\,SO^3NaH + H^2O$.

Il s'unit à 2 molécules d'acide cyanhydrique en produisant le *nitrile paratartrique*,

$$COH-COH + 2\,CAzH = CAz-CH(OH)-CH(OH)-CAz,$$

qui se change en *acide paratartrique* par hydratation (Strecker) :

$$CAz-CH(OH)-CH(OH)-CAz + 4\,H^2O = CO^2H-CH(OH)-CH(OH)-CO^2H + 2\,AzH^3.$$

7. Homologues. — Les aldéhydes diatomiques, homologues du glyoxal, ne sont pas connus. On n'a entrevu que quelques-uns de leurs dérivés.

§ 16. — Aldéhydes phtaliques.

$C^8H^6O^2$. $COH-C^6H^4-COH$.

1. On en connaît trois isomères (ortho, méta, para), qui correspondent respectivement aux trois *acides phtaliques*, $C^6H^4=(CO^2H)^2$, et aux trois alcools phtaliques, $C^6H^4=(CH^2-OH)^2$. Ils s'obtiennent au moyen de trois *xylènes chlorés* isomères, $C^6H^4=(CH^2Cl)^2$; ceux-ci présentent avec eux deux fois les mêmes relations que le chlorure de benzyle présente avec l'aldéhyde benzoïque (voy. p. 493).

2. Aldéhyde orthophtalique, $C^6H^4=(COH)^2_{1.2}$. — Ce composé se produit quand on fait bouillir longtemps avec l'eau un *xylène tétrachloré* correspondant, $C^6H^4=(CHCl^2)^2_{1.2}$. Il est cristallisé, fusible à 52°, soluble dans l'eau. Son dialdoxime fond à 245°.

3. Aldéhyde métaphtalique, $C^6H^4=(COH)^2_{1.3}$. — Appelé aussi *aldéhyde isophtalique*, il cristallise en longues aiguilles fusibles à 90°. Son dialdoxime fond à 180°.

4. Aldéhyde paraphtalique, $C^6H^4=(COH)^2_{1.4}$. — On le nomme souvent *aldéhyde téréphtalique*. Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 115°. Son dialdoxime fond à 200°.

CHAPITRE II

ALDÉDYDES SECONDAIRES

§ 1er. — Aldéhydes secondaires en général.

1. L'acétone ordinaire, type des aldéhydes secondaires, autrement dit *acétones*, *kétones* ou *cétones*, avait été observé à la fin du siècle dernier; mais sa connaissance est due surtout à Dumas, à Liebig et à Kane. En 1845, Chancel a rapproché l'acétone des aldéhydes et généralisé la réaction qui lui donne naissance. Un peu plus tard, M. Williamson a fait connaître les acétones mixtes. Enfin M. Friedel a établi les relations qui existent entre les acétones et les alcools secondaires.

2. On a vu plus haut (p. 463) comment on les représente dans les formules et comment on les dénomme.

3. Formations. — On obtient les acétones :

1° En oxydant les *alcools secondaires* (M. Friedel); l'alcool isopropylique donne ainsi l'acétone ordinaire :

$$CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 + O = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O,$$

et le diéthylcarbinol produit le diéthylacétone :

$$C^2H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C^2H^5 + O = C^2H^5\text{-}CO\text{-}C^2H^5 + H^2O.$$

2° En oxydant les *carbures correspondants*, tels que le propylène, C^3H^6 ou $CH^3\text{-}CH{=}CH^2$, ce qui fournit un mélange d'aldéhyde propylique primaire et d'aldéhyde propylique secondaire, la fixation de l'oxygène s'opérant à la fois de deux manières différentes (M. Berthelot) :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + O = CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH \text{ (Aldéhyde primaire)};$$
$$CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + O = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 \text{ (Aldéhyde secondaire)}.$$

3° En fixant les éléments de l'eau sur les *carbures homologues de l'acétylène*, dans certaines circonstances. Par exemple, en faisant passer de l'allylène, $CH^3\text{-}C{\equiv}CH$, dans une solution aqueuse et chaude de bichlorure de mercure, il se forme un composé métallique de l'allylène; l'eau décompose cette combinaison en donnant l'acétone ordinaire (M. Kutscherow) :

$$CH^3\text{-}C{\equiv}CH + H^2O = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

4° Dans l'action de l'eau, à chaud, sur certains *composés halogénés des carbures saturés*, isomères de ceux qui fournissent les aldéhydes dans les mêmes circonstances (voy. p. 465). C'est ainsi que le propane bichloré, $CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$, donne l'acétone ordinaire, tandis que son isomère, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHCl^2$, donne l'aldéhyde propionique :

$$CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CH^3 + H^2O = 2\,HCl + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 \text{ (Acétone ord.)};$$
$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHCl^2 + H^2O = 2\,HCl + CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH \text{ (Ald. propionique)}.$$

5° Les acétones se forment dans la distillation sèche des *sels alcalino-terreux des acides organiques monobasiques*. Le métal terreux passe à l'état de car-

bonate, et les restes des 2 molécules salines concourent à former l'acétone :

$$\begin{matrix}CH^3\text{–}CH^2\text{–}CO^2\\ CH^3\text{–}CH^2\text{–}CO^2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ba = CO^3Ba + \begin{matrix}CH^3\text{–}CH^2\\ CH^3\text{–}CH^2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO\,;$$

Propionate de Ba — Di-éthylacétone

$$\begin{matrix}C^6H^5\text{–}CO^2\\ C^6H^5\text{–}CO^2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ca = CO^3Ca + \begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO.$$

Benzoate de Ca — Zinc-méthyle — Diphénylacétone

Ce mode de formation des acétones présente une importance particulière; nous y reviendrons.

6° Dans l'action des chlorures acides sur certains radicaux organométalliques (MM. Pebal et Freund) :

$$2\,CH^3\text{–}CO\text{–}Cl + (CH^3)^2\text{=}Zn = 2\,CH^3\text{–}CO\text{–}CH^3 + ZnCl^2.$$

Chlorure acétique — Zinc-méthyle — Acétone ordinaire

La réaction s'effectue en deux phases, comme dans la formation des alcools tertiaires (voy. p. 231) : il se fait d'abord une combinaison de chlorure acide et de radical organométallique :

$$CH^3\text{–}CO\text{–}Cl + (CH^3)^2\text{=}Zn = CH^3\text{–}C\begin{matrix}\diagup O\text{–}Zn\text{–}CH^3\\ CH^3\\ \diagdown Cl\end{matrix},$$

puis cette combinaison réagit sur un excès de chlorure acide :

$$CH^3\text{–}C\begin{matrix}\diagup O\text{–}Zn\text{–}CH^3\\ CH^3\\ \diagdown Cl\end{matrix} + CH^3\text{–}CO\text{–}Cl = 2\,CH^3\text{–}CO\text{–}CH^3 + ZnCl^2.$$

D'ailleurs l'eau détruit la première combinaison en formant de l'acétone :

$$CH^3\text{–}C\begin{matrix}\diagup O\text{–}Zn\text{–}CH^3\\ CH^3\\ \diagdown Cl\end{matrix} + H^2O = CH^3\text{–}CO\text{–}CH^3 + ZnO + HCl + CH^4.$$

7° Dans la décomposition des *acides-acétones* ou des *acides acétonecarboniques*, par élimination d'anhydride carbonique, décomposition qui s'effectue sous l'action des alcalis (M. Wislicenus) :

$$CH^3\text{–}CO\text{–}CH^2\text{–}CO^2H = CH^3\text{–}CO\text{–}CH^3 + CO^2\,;$$

Acide acétacétique — Acétone ordinaire

$$CO^2H\text{–}CH^2\text{–}CO\text{–}CH^2\text{–}CO^2H = CH^3\text{–}CO\text{–}CH^3 + 2\,CO^2.$$

Acide acétonedicarbonique — Acétone ordinaire

8° Dans l'action du *perchlorure de fer anhydre* sur les *chlorures acides* (M. Hamonet). Il se dégage du gaz chlorhydrique, et il se forme une combinaison de perchlorure de fer avec le chlorure acide d'un acide acétonecarbonique; cette combinaison est détruite par l'eau en donnant un acétone et du gaz carbonique :

$$4\,C^2H^5\text{–}CO\text{–}Cl + Fe^2Cl^6 = (C^2H^5\text{–}CO\text{–}C^2H^4\text{–}COCl^2)^2Fe^2Cl^4 + 2\,HCl\,;$$

Chlorure propionique

$$(C^2H^5\text{–}CO\text{–}C^2H^4\text{–}COCl^2)^2Fe^2Cl^4 + H^2O = 2\,C^2H^5\text{–}CO\text{–}C^2H^4\text{–}CO^2H + 2\,HCl + Fe^2Cl^6\,;$$

Acide propionecarbonique

$$C^2H^5\text{–}CO\text{–}C^2H^4\text{–}CO^2H = C^2H^5\text{–}CO\text{–}C^2H^5 + CO^2.$$

Acide propionecarbonique — Propione

9° Dans la décomposition des *alcoolates calciques* primaires, par la chaleur (M. Destrem) :

$$\begin{matrix}CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}O\\ CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}O\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ca = \begin{matrix}CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^2\\ CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH^2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO + CaO + CH^4.$$

Butylalcoolate de calcium — Butyrone — Méthane

4. Acétones simples et acétones mixtes. — On a vu plus haut que la distillation sèche du sel alcalino-terreux d'un acide organique monobasique fournit un

acétone. Si l'on distille de même un mélange à molécules égales de deux sels de ce genre, on obtient encore un acétone, mais celui-ci dérive de deux carbures différents (M. Williamson) :

$$\underset{\text{Benzoate de Ca}}{C^6H^5-CO^2\diagdown Ca\diagup C^6H^5-CO^2} + \underset{\text{Acétate de Ca}}{CH^3-CO^2\diagdown Ca\diagup CH^3-CO^2} = 2\,\underset{\text{Acétobenzone}}{C^6H^5-CO-CH^3} + 2\,CO^3Ca.$$

On désigne sous le nom d'*acétones simples* ou d'*acétones proprement dits*, les acétones résultant de la distillation d'un seul sel, autrement dit les acétones dans les formules desquels le *carbonyle*, -CO-, est saturé par deux groupements hydrocarbonés, monovalents, identiques entre eux. On appelle *acétones mixtes* les acétones résultant de la distillation de deux sels mélangés, c'est-à-dire les acétones dans les formules desquels le carbonyle, -CO-, est saturé par deux groupements hydrocarbonés, monovalents, différents l'un de l'autre.

Rappelons à ce sujet que, si l'on distille un sel de chaux mélangé de formiate de chaux, on obtient l'aldéhyde correspondant à l'acide du sel (voy. p. 465). Cette réaction rapproche les aldéhydes des acétones mixtes; toutefois les aldéhydes, au lieu de dériver de deux carbures différents, dérivent d'un carbure et de l'hydrogène. Dans les formules des aldéhydes, le carbonyle est saturé, pour une de ses valences, par H.

Dans les formules des acétones mixtes les groupements hydrocarbonés qui saturent le carbonyle sont ceux qui saturent le groupement, $-CO^2H$, dans les formules des acides générateurs.

D'ailleurs les acétones mixtes prennent naissance, comme les acétones simples, par l'hydrogénation des alcools secondaires, par l'oxydation des carbures d'hydrogène, par la décomposition au moyen de l'eau des dérivés halogénés des carbures, etc., en un mot par la plupart des méthodes citées plus haut, lorsqu'on les applique aux isomères, convenablement choisis, des corps employés pour produire les acétones simples.

Nous signalerons en outre deux modes de production particuliers aux acétones mixtes.

1° Si l'on fait agir à chaud le chlorure d'aluminium anhydre sur le mélange d'un carbure aromatique avec un chlorure acide, il se produit un acétone mixte (MM. Friedel et Crafts) :

$$\underset{\text{Benzine}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlorure toluique}}{CH^3-C^6H^4-CO-Cl} = \underset{\text{Phényltolylacétone}}{CH^3-C^6H^4-CO-C^6H^5} + HCl.$$

2° Les carbures aromatiques réagissent directement sur les acides eux-mêmes, sous l'influence de l'anhydride phosphorique, pour donner un acétone mixte (MM. Kollarits et Merz) :

$$\underset{\text{Benzine}}{C^6H^6} + \underset{\text{Ac. toluique}}{CH^3-C^6H^4-CO^2H} = \underset{\text{Phényltolylacétone}}{CH^3-C^6H^4-CO-C^6H^5} + H^2O.$$

5. Réactions. — 1° Les acétones traités par l'*hydrogène* naissant, produisent les *alcools secondaires* (M. Friedel) :

$$R-CO-R' + 2\,H = R-CH(OH)-R';$$

en même temps se forment, quand on emploie comme réducteur l'amalgame de sodium avec l'eau, des glycols ditertiaires, fort stables, les *pinacones;* ces derniers corps dérivent de 2 molécules d'acétone, par une hydrogénation moins avancée que celle donnant naissance aux alcools secondaires :

$$2\,R^2=CO + 2\,H = R^2=C(OH)-C(OH)=R^2.$$

2° Les *réactions oxydantes* différencient nettement les acétones des aldéhydes proprement dits : l'oxydation des aldéhydes secondaires ne donne pas un acide contenant O en plus, comme cela arrive avec les aldéhydes primaires. D'une part, leur oxydation est beaucoup plus difficile à réaliser, les acétones n'étant pas des réducteurs, n'agissant pas sur les sels d'argent ammoniacaux, par exemple. D'autre part, lorsqu'on les oxyde par un réactif suffisamment énergique, à la place d'un acide à même nombre d'atomes de carbone que l'acétone, on obtient simultanément deux acides contenant ensemble le même nombre d'atomes de carbone que l'acétone. L'un de ces acides dérive de l'un des groupes hydrocarbonés et du carbonyle, l'autre du second groupe hydrocarboné :

$$\underset{\text{Éthylbutylacétone}}{C^2H^5\text{-}CO\text{-}C^4H^9} + 3\,O = \underset{\text{Acide propionique}}{C^2H^5\text{-}CO^2H} + \underset{\text{Acide butyrique}}{C^4H^8O^2}.$$

Une seconde réaction se produit simultanément, dans laquelle les éléments du carbonyle s'unissent au contraire au second groupe hydrocarboné :

$$\underset{\text{Éthylbutylacétone}}{C^2H^5\text{-}CO\text{-}C^4H^9} + 3\,O = \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Ac. valérianique}}{CO^2H\text{-}C^4H^9};$$

d'ordinaire elle ne porte que sur une faible quantité de la matière. Suivant les cas, les éléments du groupe carbonyle s'unissent en proportion dominante, tantôt au groupement hydrocarboné le plus riche en carbone, tantôt à l'autre, sans qu'il soit possible actuellement de prévoir quelle sera la réaction dominante et la réaction secondaire. La nature des produits dépend du réactif oxydant employé et surtout de la température à laquelle ce réactif agit.

Les choses se passent ainsi quand les deux groupements hydrocarbonés sont primaires (voy. p. 101). Lorsque l'un d'eux est secondaire, il donne d'abord naissance, par oxydation, à un acétone, lequel subit ensuite la transformation qui vient d'être indiquée. En pareil cas, il se produit 3 molécules acides et non plus 2 :

$$\underset{\text{Éthylisopropylacétone}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH\text{=}(CH^3)^2} + 2\,O = \underset{\text{Acide propionique}}{CH^3\text{-}CH\text{-}CO^2H} + \underset{\text{Diméthylacétone}}{CO\text{=}(CH^3)^2}.$$

Enfin, si l'un des groupements hydrocarbonés est tertiaire ou aromatique, c'est toujours à lui que s'ajoutent les éléments du carbonyle.

3° Les acétones ne présentent pas la tendance aux polymérisations, si développée chez les *aldéhydes*.

4° Ils se combinent à l'*acide cyanhydrique* pour former des *nitriles d'acides-alcools* contenant en plus les éléments de l'acide formique CH^2O^2, les *oxyacides* α :

$$\underset{\text{Diméthylacétone}}{(CH^3)^2\text{=}CO} + CAzH = \underset{\text{Nitrile α-oxyisobutyrique}}{(CH^3)^2\text{=}C(OH)\text{-}CAz};$$

$$\underset{\text{Nitrile α-oxyisobutyrique}}{(CH^3)^2\text{=}C(OH)\text{-}CAz} + 2\,H^2O = \underset{\text{Acide α-oxyisobutyrique}}{(CH^3)^2\text{=}C(OH)\text{-}CO^2H} + AzH^3.$$

5° Ils s'unissent aux *bisulfites* pour former des combinaisons analogues à celles produites par les aldéhydes. Ces combinaisons sont cristallisées quand l'acétone contient un groupe méthyle uni au carbonyle.

6° Ils s'unissent aux *aldéhydes primaires*, sans élimination d'eau, en produisant une réaction qui rappelle la formation de l'aldol (voy. p. 483), et en donnant un *alcool-acétone* :

$$\underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} + \underset{\text{Diméthylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Hydracétylacétone}}{CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3}.$$

Le plus souvent, le composé ainsi engendré se déshydrate aussitôt ; il donne

ainsi un corps formé avec élimination d'eau, à la manière de l'aldéhyde crotonique produit par 2 molécules d'aldéhyde ordinaire (voy. p. 483). Les réactions analogues à cette dernière sont les plus fréquentes quand la combinaison s'opère sous l'influence des réactifs déshydratants ou des alcalis caustiques.

7° Ils se combinent à eux-mêmes avec élimination d'eau, sous l'action des réactifs déshydratants.

En présence de l'acide sulfurique concentré, les acétones de composition relativement simple perdent une molécule d'eau et se changent en un carbure acétylénique, mais celui-ci, se polymérisant immédiatement, produit un carbure aromatique :

$$\underset{\text{Acétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Allylène}}{CH^3\text{-}C{\equiv}CH} + H^2O\,;$$

$$3\,CH^3\text{-}C{\equiv}CH = CH^3\text{-}C_{\diagup\!\diagdown}^{\diagdown\!\diagup}(CH{=}C\langle^{CH^3}_{CH})\text{-}C\langle^{CH}_{CH^3}$$

Allylène — Mésitylène

8° Ils ne s'unissent pas directement à l'*ammoniaque*, comme le font les aldéhydes ; ils réagissent avec élimination d'eau en formant des bases complexes.

9° Avec l'*oxyammoniaque*, les acétones donnent de l'eau et des *oximes*, plus précisément des *acétoximes* ou *cétoximes* (V. Meyer), par une réaction moins facile, en général, que celle des aldéhydes formant les aldoximes :

$$\underset{\text{Méthyléthylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}C^2H^5} + AzH^3O = H^2O + \underset{\text{Méthyléthylacétoxime}}{CH^3\text{-}C(=Az\text{-}OH)\text{-}C^2H^5}\,;$$

on active la combinaison par addition d'un alcali caustique.

Les acétoximes ont des propriétés voisines de celles des aldoximes (voy. p. 467). Elles se dissolvent dans les alcalis. Elles se combinent en solution éthérée avec l'acide chlorhydrique pour donner un composé cristallisé. A chaud, les acides minéraux provoquent l'hydratation des acétoximes, avec régénération de l'acétone générateur.

Comme les aldoximes, l'hydrogène naissant les change en alcalis primaires :

$$\underset{\text{Diméthylacétoxime}}{(CH^3)^2{=}C{=}Az\text{-}OH} + 4\,H = \underset{\text{Isopropylamine}}{(CH^3)^2{=}CH\text{-}AzH^2} + H^2O.$$

Une différence avec les aldoximes est dans la réaction exercée par les anhydrides d'acides. Tandis que les aldoximes produisent des nitriles, les acétoximes donnent des alcalamides, par simple changement isomérique (M. Beckmann) :

$$\underset{\text{Aldoxime}}{CH^3\text{-}CH{=}Az\text{-}OH} + \underset{\text{Anh. acétique}}{(CH^3\text{-}CO)^2{=}O} = \underset{\text{Nitrile acétique}}{CH^3\text{-}CAz} + \underset{\text{Ac. acétique}}{2\,CH^3\text{-}CO^2H}\,;$$

$$\underset{\text{Méthylpropylacétoxime}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3){=}Az\text{-}OH} = \underset{\text{Propylamide acétique}}{CH^3\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3}.$$

Par l'action de l'*hypoazotide* Az^2O^4, les acétoximes donnent des *pseudonitrols* ou *nitronitrosocarbures;* c'est ainsi que l'acétoxime ordinaire engendre le *propylpseudonitrol* ou *nitronitrosopropane :*

$$\underset{\text{Diméthylacétoxime}}{4\,(CH^3)^2{=}C{=}Az\text{-}OH} + 3\,Az^2O^4 = 2\,H^2O + 2\,AzO + \underset{\text{Propylpseudonitrol}}{4\,(CH^3)^2{=}C\langle^{AzO^2}_{AzO}}.$$

10° L'*hydrazine*, agissant en excès sur un acétone, forme les *hydrazines secondaires asymétriques*,

$$\underset{\text{Diéthylacétone}}{(C^2H^5)^2{=}CO} + \underset{\text{Hydrazine}}{H^2Az\text{-}AzH^2} = \underset{\text{Diéthylméthylènehydrazine}}{(C^2H^5)^2{=}C{=}Az\text{-}AzH^2} + H^2O\,;$$

mais ces composés, fort instables, se détruisent immédiatement, dès la température ordinaire, en donnant de l'hydrazine et un produit plus condensé, très stable, une *cétazine* (MM. Curtius et Thun) :

$$\underset{\text{Diéthylméthylènehydrazine}}{2\,(C^2H^5)^2{=}C{=}Az{-}AzH^2} = \underset{\text{Bisdiéthylaziméthylène}}{(C^2H^5)^2{=}C{=}Az{-}Az{=}C{=}(C^2H^5)^2} + \underset{\text{Hydrazine}}{H^2Az{-}AzH^2}.$$

Avec la *phénylhydrazine*, les acétones se conduisent comme les aldéhydes primaires (voy. p. 468).

Une autre hydrazine substituée, la *semicarbazide*, $AzH^2{-}AzH{-}CO{-}AzH^2$, se combine également aux acétones comme aux aldéhydes (voy. p. 468), c'est-à-dire avec élimination d'eau, et en formant des composés que l'on a nommés *semicarbazones* (MM. Thiele et Stange) :

$$\underset{\text{Acétone}}{(CH^3)^2{=}CO} + \underset{\text{Semicarbazide}}{AzH^2{-}AzH{-}CO{-}AzH^2} = \underset{\text{Acétonesemicarbazone}}{(CH^3)^2{=}C{=}Az{-}AzH{-}CO{-}AzH^2} + H^2O.$$

Les semicarbazones sont souvent cristallisables et peu solubles; les acides minéraux provoquent aisément leur hydratation pour reproduire l'acétone et un sel de semicarbazide. Ces propriétés permettent d'utiliser les semicarbazones quand il s'agit d'isoler un acétone.

11° Avec les *alcools*, les acétones ne donnent pas de combinaisons analogues aux acétals (voy. p. 468).

Ils s'unissent néanmoins, comme les aldéhydes primaires, aux alcools sulfurés, aux *mercaptans*, sous l'action déshydratante du gaz chlorhydrique, pour donner les *mercaptols* (M. Baumann) :

$$\underset{\text{Acétone}}{(CH^3)^2{=}CO} + \underset{\text{Éthylmercaptan}}{2\,C^2H^5{-}SH} = \underset{\text{Acétone-éthylmercaptol}}{(CH^3)^2{=}C{=}(S{-}C^2H^5)^2} + H^2O.$$

Les mercaptols sont des corps non volatils, insolubles dans l'eau; ils résistent à l'action des acides et des alcalis minéraux.

Les mercaptols, comme les mercaptals (voy. p. 482), donnent, quand on les oxyde par le permanganate de potasse, des *sulfones* (M. Baumann) :

$$\underset{\text{Acétone-éthylmercaptol}}{(CH^3)^2{=}C{=}(S{-}C^2H^5)} + 4\,O = \underset{\text{Éthylidène-diéthylsulfone}}{(CH^3)^2{=}C{=}(SO^2{-}C^2H^5)^2}.$$

12° Les *éléments halogènes*, agissant sur les acétones, se substituent à l'hydrogène des groupements hydrocarbonés.

Le perchlorure de phosphore, PCl^5, les change en carbures dichlorés, O étant remplacé par Cl^2, comme pour les aldéhydes (voy. p. 468).

14° L'acide nitrique fumant détruit les acétones en donnant le dérivé dinitré du carbure saturé, correspondant à l'un des groupements hydrocarbonés (Chancel). Le propione, par exemple, $C^2H^5{-}CO{-}C^2H^5$, donne ainsi le *dinitréthane*, $C^2H^4{=}(AzO^2)^2$.

6. Classification. — Les acétones se partagent en divers ordres, suivant le nombre de fonctions acétoniques présentées par ces composés : acétones monoatomiques, acétones diatomiques, etc. Les familles sont constituées comme celles des alcools secondaires correspondants; dans chacune des familles enfin, on peut former des sections et des groupes d'après la nature des radicaux unis au carbonyle.

I. — Premier ordre : Aldéhydes secondaires monoatomiques.

Les acétones monoatomiques contiennent 1 atome d'oxygène et dérivent des alcools secondaires monoatomiques.

Première famille : Acétones $C^nH^{2n}O$ ou $C^{n-1}H^{2n}{=}CO$.

Première section : Acétones simples : $(C^mH^{2m+1})^2{=}CO$.

Acétone	C^3H^6O	ou $(CH^3)^2{=}CO$,
Propione	$C^5H^{10}O$	ou $(CH^3{-}CH^2)^2{=}CO$,
Butyrone normal	$C^7H^{14}O$	ou $(CH^3{-}CH^2{-}CH^2)^2{=}CO$,
Isobutyrone	—	$[(CH^3)^2{=}CH]^2{=}CO$,
Valérone normal	$C^9H^{18}O$	ou $(CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2)^2{=}CO$,
Isovalérone	—	$[(CH^3)^2{=}CH{-}CH^2]^2{=}CO$,
Caprone normal	$C^{11}H^{22}O$	ou $(C^5H^{11})^2{=}CO$,
Œnanthone normal	$C^{13}H^{26}O$	ou $(C^6H^{13})^2{=}CO$,
Caprylone normal	$C^{15}H^{30}O$	ou $(C^7H^{15})^2{=}CO$,
Caprinone	$C^{19}H^{38}O$	ou $(C^9H^{19})^2{=}CO$,
Laurone	$C^{23}H^{46}O$	ou $(C^{11}H^{23})^2{=}CO$,
Myristone	$C^{27}H^{54}O$	ou $(C^{13}H^{27})^2{=}CO$,
Palmitone	$C^{31}H^{62}O$	ou $(C^{15}H^{31})^2{=}CO$,
Stéarone	$C^{35}H^{70}O$	ou $(C^{17}H^{35})^2{=}CO$,
Cérotinone	$C^{53}H^{106}O$	ou $(C^{26}H^{53})^2{=}CO$.

Deuxième section : Acétones mixtes : $C^mH^{2m+1}{-}CO{-}C^pH^{2p+1}$.

Premier groupe : $m = 1$.

Méthyléthylacétone	C^4H^8O	ou $CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^3$,
Méthylpropylacétone	$C^5H^{10}O$	ou $CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$,
Méthylisopropylacétone	—	$CH^3{-}CO{-}CH{=}(CH^3)^2$,
Méthylbutylacétone (normal)	$C^6H^{12}O$	ou $CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$,
» (iso)	—	$CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2$,
» (tertiaire)	—	$CH^3{-}CO{-}C{=}(CH^3)^3$,
Méthylamylacétone (normal)	$C^7H^{14}O$	ou $CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$,
» (iso)	—	$CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2$.

Etc. Etc.

Deuxième groupe : $m = 2$.

Éthylpropylacétone	$C^6H^{12}O$	ou $CH^3{-}CH^2{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$,
Éthylisopropylacétone	—	$CH^3{-}CH^2{-}CO{-}CH{=}(CH^3)^2$,
Éthylbutylacétone (normal)	$C^7H^{14}O$	ou $CH^3{-}CH^2{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$,
» (iso)	—	$CH^3{-}CH^2{-}CO{-}CH^2{-}CH{=}(CH^3)^2$,
» (tertiaire)	—	$CH^3{-}CH^2{-}CO{-}C{=}(CH^3)^3$.

Etc. Etc.

Deuxième famille : Acétones mixtes $C^nH^{2n-2}O$ ou $C^mH^{2m+1}{-}CO{-}C^pH^{2p-1}$.

Premier groupe : $m = 1$.

Méthylallylacétone	C^5H^8O	ou $CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$,
Méthylpropénylacétone	—	$CH^3{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH^3$,
Méthylisobuténylacétone	$C^6H^{10}O$	ou $CH^3{-}CO{-}CH{=}C{=}(CH^3)^2$,
Méthylcrotonylacétone	—	$CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$,
Méthylpenténylacétone	$C^8H^{14}O$	ou $CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}C{=}(CH^3)^2$,

Etc. Etc.

Deuxième groupe : $m = 2$.

Éthyltétraméthylène-acétone..... $C^7H^{12}O$ ou $C^2H^5-CO-C^4H^7$, etc.

Troisième famille : Acétones $C^nH^{2n-4}O$ (simples et mixtes).

Phorone..... $C^9H^{14}O$ ou $(CH^3)^2=C=CH-CO-CH=C=(CH^3)^2$.

Etc.

Cinquième famille : $C^nH^{2n-8}O$ ou $C^mH^{2m+1}-CO-C^pH^{2p-7}$.

Les acétones de cette famille sont des acétones mixtes, contenant un groupement hydrocarboné de la série grasse et un groupement aromatique.

Méthylphénylacétone..... C^8H^8O ou $CH^3-CO-C^6H^5$,
Éthylphénylacétone..... $C^9H^{10}O$ ou $C^2H^5-CO-C^6H^5$,
Méthylbenzylacétone..... — $CH^3-CO-CH^2-C^6H^5$,
Méthyltolylacétones (3 isomères)..... — $CH^3-CO-C^6H^4-CH^3$,
Propylphénylacétone..... $C^{10}H^{12}O$ ou $C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH^3$,
Éthylbenzylacétone..... — $C^2H^5-CO-CH^2-C^6H^5$,
Éthylphénylméthylacétone..... — $CH^3-CO-CH^2-CH^2-C^6H^5$,

Etc. Etc.

Sixième famille : $C^nH^{2n-10}O$.

Méthylcinnamylacétone..... $C^{10}H^{10}O$ ou $CH^3-CO-CH=CH-C^6H^5$.

Huitième famille : $C^nH^{2n-14}O$.

Méthylnaphtylacétone..... $C^{12}H^{10}O$ ou $CH^3-CO-C^{10}H^7$.

Neuvième famille : $C^nH^{2n-16}O$.

Les acétones de cette famille contiennent deux groupements hydrocarbonés aromatiques.

Diphénylacétone..... $C^{13}H^{10}O$ ou $C^6H^5-CO-C^6H^5$,
Phényltolylacétones (3 isomères)..... $C^{14}H^{12}O$ ou $C^6H^5-CO-C^6H^4-CH^3$,
Phénylbenzylacétone..... — $C^6H^5-CO-CH^2-C^6H^5$,
Dibenzylacétone..... $C^{15}H^{14}O$ ou $C^6H^5-CH^2-CO-CH^2-C^6H^5$.
Ditolylacétones (isomères)..... — $CH^3-C^6H^4-CO-C^6H^4-CH^3$,
Benzyltolylacétones (isomères)..... — $C^6H^5-CH^2-CO-C^6H^4-CH^3$.

Dixième famille : $C^nH^{2n-18}O$.

Diphénylène-acétone..... $C^{13}H^8O$ ou $\underline{C^6H^4-CO-C^6H^4}$,

Phénylcinnamylacétone..... $C^{15}H^{12}O$ ou $C^6H^5-CO-CH=CH-C^6H^5$.

Etc.

II. — Deuxième ordre : Aldéhydes secondaires diatomiques.

Ces acétones contiennent 2 atomes d'oxygène et dérivent des alcools secondaires diatomiques.

Première famille : Diacétones $C^nH^{2n-2}O^2$.

Diacétyle..... $C^4H^6O^2$ ou $CH^3-CO-CO-CH^3$,
Acétylpropionyle..... $C^5H^8O^2$ ou $CH^3-CO-CO-CH^2-CH^3$,
Acétylacétone..... — $CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3$,
Acétonylacétone (isomères)..... $C^6H^{10}O^2$ ou $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3$.

Deuxième famille : Diacétones $C^nH^{2n-4}O^2$.

Cyclohexanedione..... $C^6H^8O^2$ ou $CO\begin{matrix}\swarrow CH^2-CH^2\\ \searrow CH^2-CH^2\end{matrix}\searrow CO$,

— ..... — $CO\begin{matrix}\swarrow CH^2-CO\\ \searrow CH^2-CH^2\end{matrix}\searrow CH^2$, etc.

Cinquième famille : Diacétones $C^nH^{2n-10}O^2$.

Méthylphényldiacétone..... $C^9H^8O^2$ ou $CH^3-CO-CO-C^6H^5$,
Benzoïlacétone..... $C^{10}H^{10}O^2$ ou $CH^3-CO-CH^2-CO-C^6H^5$,
Acétophénone-acétone..... $C^{11}H^{12}O^2$ ou $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-C^6H^5$.
Etc.

Sixième famille : Diacétones $C^nH^{2n-12}O^2$.

Diacétohydrindène..... $C^9H^6O^2$ ou $C^6H^4=(CO)^2=CH^2$,
Cinnamylacétone..... $C^{12}H^{12}O^2$ ou $C^6H^5-CH=CH-CO-CH^2-CO-CH^3$.

Neuvième famille : Diacétones $C^nH^{2n-18}O^2$.

Benzile..... $C^{14}H^{10}O^2$ ou $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$,
Dibenzoïlméthane..... $C^{15}H^{12}O^2$ ou $CH^2=(-CO-C^6H^5)^2$,
Ditoluyléthane..... $C^{18}H^{18}O^2$ ou $CH^3-C^6H^4-CO-(CH^2)^2-CO-C^6H^4-CH^3$.
Etc.

Dixième famille : Diacétones $C^nH^{2n-20}O^2$.

Anthraquinone..... $C^{14}H^8O^2$ ou $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^4$,
Phénanthrènequinone..... — $(C^6H^4)^2=(CO)^2$.

Treizième famille : Diacétones $C^nH^{2n-26}O^2$.

Phénylènediphénylacétone..... $C^{20}H^{14}O^2$ ou $C^6H^4=(-CO-C^6H^5)^2$.
Etc.

III. — Troisième ordre : Aldéhydes secondaires triatomiques.

Triacétones de familles diverses.

Ces acétones contiennent 3 atomes d'oxygène et correspondent à des alcools secondaires triatomiques.

Triacétylbenzol..... $C^{12}H^{12}O^3$ ou $C^6H^3\equiv(-CO-CH^3)^3$,
Diphényltriacétone..... $C^{15}H^{10}O^3$ ou $(C^6H^5-CO-)^2=CO$,
Dibenzoïlacétone..... $C^{17}H^{14}O^3$ ou $(C^6H^5-CO-)^2=CH-CO-CH^3$,
Tribenzoïlméthane..... $C^{22}H^{16}O^3$ ou $CH\equiv(-CO-C^6H^5)^3$.
Etc.

IV. — Quatrième ordre : Aldéhydes secondaires tétratomiques.

Ces acétones contiennent 4 atomes d'oxygène et correspondent à des alcools secondaires tétratomiques.

Tétracétones de diverses familles.

Oxalyldiacétone..... $C^8H^{10}O^4$ ou $CH^3-CO-CH^2-CO-CO-CH^2-CO-CH^3$,
Oxalyldiacétophénone..... $C^{18}H^{14}O^4$ ou $C^6H^5-CO-CH^2-CO-CO-CH^2-CO-C^6H^5$,
Diacétyldibenzoïléthane..... $C^{20}H^{18}O^4$ ou $(CH^3-CO-)^2=C^2H^2=(-CO-C^6H^5)^2$.

A. — Aldéhydes secondaires monoatomiques simples.

§ 2. — Acétone ordinaire.

C^3H^6O. $CH^3-CO-CH^3$.

1. L'acétone ou *diméthylacétone*, *diméthylkétone*, *diméthylcétone*, [*propanone-2*], a été remarqué dès 1754 par Courtenvaux, et considéré comme un éther, l'*éther pyroacétique;* il fut distingué des éthers par Chenevix. Dumas a fixé sa composition. Sa fonction aldéhydique n'est bien connue que depuis les travaux de Chancel et ceux de M. Friedel. Sa synthèse a été faite par MM. Pebal et Freund. Il est isomère de l'aldéhyde propionique.

L'acétone est isomère avec l'aldéhyde propylique, CH^3-CH^2-COH, l'alcool allylique, $CH^2=CH-CH^2-OH$, l'oxyde de propylène, $CH^3-\underline{CH-CH^2-O}$, et l'oxyde de triméthylène, $\underline{CH^2-CH^2-CH^2-O}$.

2. Formation. — L'acétone se forme :

1° En oxydant le *propylène*, $CH^3-CH=CH^2$, par fixation de O (M. Berthelot), ce qui dégage 83,3 Calories (voy. p. 503);

2° En oxydant l'*alcool isopropylique*, $CH^3-CH(OH)-CH^3$, par élimination de H^2 (M. Friedel), ce qui dégage 67 Calories;

3° En distillant l'*acétate de chaux* (Chenevix) ou de baryte, conformément à la réaction générale :

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!\rangle Ca = CO^3Ca + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\rangle CO.$$

4° En faisant réagir le *chlorure acétique*, C^2H^3OCl, sur le *zinc-méthyle*, $(CH^3)^2=Zn$ (MM. Pebal et Freund), par un ensemble de transformations détaillé plus haut (voy. p. 504, 6°).

5° Dans l'action de l'eau à 160°-180° sur le *propane dichloré* ou *dibromé* correspondant, le *chloracétol*, $CH^3-CCl^2-CH^3$, ou le *bromacétol*, $CH^3-CBr^2-CH^3$, ainsi que sur un *propylène bromé*, $CH^3-CBr=CH^2$, et le propylène chloré correspondant :

$$CH^3-CCl^2-CH^3 + H^2O = CH^3-CO-CH^3 + 2\,HCl;$$
$$CH^3-CBr=CH^2 + H^2O = CH^3-CO-CH^3 + HBr.$$

6° En fixant les éléments de l'eau sur l'*allylène*, par absorption du carbure dans l'acide sulfurique, et distillation du produit avec l'eau (M. Schrohe), ou bien encore par l'intermédiaire d'un composé mercurique (voy. p. 124).

(Allylène) $CH^3-C=CH + H^2O = CH^3-CO-CH^3$.

7° Dans la destruction par la chaleur d'un très grand nombre de substances organiques: sucre, cellulose, acide tartrique, acide citrique, acide lactique, etc. Il existe dès lors dans l'esprit-de-bois brut (voy. p. 290).

8° Dans l'oxydation de l'*acide citrique*, de l'*acide isobutyrique* et de l'*acide α-oxy-isobutyrique*.

9° L'acétone se rencontre en faible quantité dans l'urine de l'homme et de divers animaux, ainsi que dans le sang; sa proportion dans l'urine augmente très notablement durant certaines maladies, le diabète en particulier.

3. Préparation. — On prépare l'acétone en distillant l'acétate de baryte sec. La décomposition de l'acétate de chaux, s'effectuant à une température plus élevée que celle de l'acétate de baryte, procure un rendement plus faible. On opère

dans une cornue de grès, ou mieux encore dans un vase de fer (fig. 58), tel que ceux employés pour le transport du mercure. On condense soigneusement les produits volatils dégagés. On rectifie au bain-marie le liquide condensé, on l'agite avec du carbonate de potasse sec qui sépare l'eau, on décante l'acétone qui surnage, puis on le redistille sur un peu de bichromate de potasse et d'acide sulfurique afin de détruire des matières étrangères oxydables. On rectifie une dernière fois sur du chlorure de calcium.

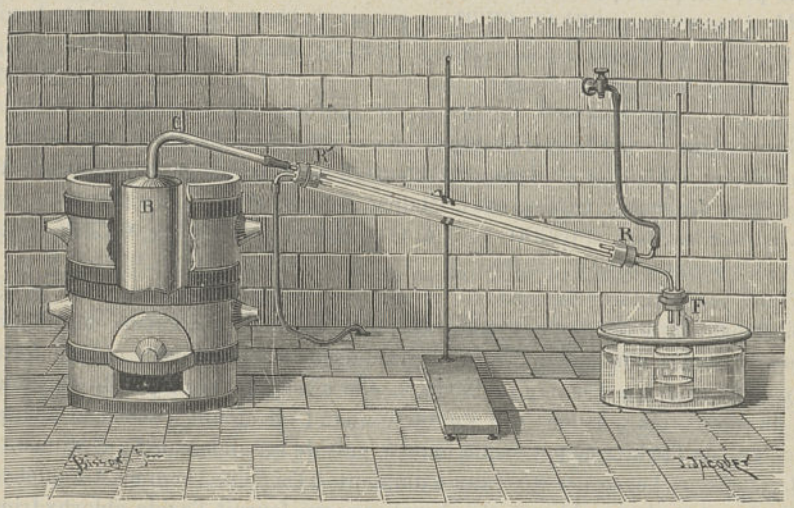


Fig. 58. — Préparation de l'acétone.

Pour avoir l'acétone tout à fait pur, il est nécessaire de le combiner au bisulfite de soude et de décomposer ensuite par un alcali le composé cristallisé ainsi obtenu.

4. Propriétés. — L'acétone est un liquide éthéré, doué d'une odeur caractéristique, bouillant à 56°,3. Sa densité à 0° est 0,814. Sa chaleur spécifique est la moitié de celle de l'eau. Il est miscible avec l'eau, l'alcool, l'éther; le chlorure de calcium et le carbonate de potasse le séparent de sa solution aqueuse. C'est un dissolvant très usité en chimie organique.

5. Hydrogène. — L'amalgame de sodium et l'eau changent l'acétone en *alcool isopropylique*, CH^3-$CH(OH)$-CH^3, par fixation de H^2 (M. Friedel).

L'acide iodhydrique, à 280°, le transforme en *propane*, CH^3-CH^2-CH^3 (M. Berthelot).

6. Oxygène. — L'acétone est peu oxydable. Un agent suffisamment énergique, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique par exemple, le change en *acide acétique*, gaz carbonique et eau :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 4\,O = CH^3\text{-}CO^2H + CO^2 + H^2O.$$

Le gaz carbonique et l'eau ainsi formés proviennent de la combustion de l'*acide formique*, $H\text{-}CO^2H$, premier terme de la réaction :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + 3\,O = CH^3\text{-}CO^2H + H\text{-}CO^2H.$$

Si, en effet, on oxyde l'acétone dans des actions ménagées, au moyen de l'oxygène électrolytique, par exemple, on obtient l'acide acétique et l'acide formique. De même avec la chaux sodée, vers 300°, on obtient de l'acétate et du formiate.

7. Chlore. — Le chlore agit par substitution, en formant les *acétones chlorés*, liquides irritants et corrosifs.

L'*acétone monochloré*, CH^3-CO-CH^2Cl, bout à 119°, et a pour densité 1,162 à 15° (M. Riche).

Le produit principal de l'action du chlore sur l'acétone bouillant est l'*acétone dichloré asymétrique*, CH^3-CO-$CHCl^2$ ou *acétone dichloré* α. C'est un liquide bouillant à 120°, de densité 1,236 à 21°. A 200°, un grand excès d'eau le change en acide lactique (Linnemann) :

$$CH^3\text{-CO-}CHCl^2 + 2\,H^2O = CH^3\text{-CH(OH)-}CO^2H + 2\,HCl.$$

En oxydant la *dichlorhydrine glycérique*, CH^2Cl-CH(OH)-CH^2Cl (MM. Glütz et Fischer), on obtient un isomère, dit *acétone dichloré symétrique*, CH^2Cl-CO-CH^2Cl, ou *acétone dichloré* β ; celui-ci est cristallisé, fond à 43° et bout à 172°,5.

L'*acétone trichloré*, $C^3H^3Cl^3O$, bout à 171°. L'*acétone perchloré*, C^3Cl^6O, bout à 204° et a pour densité 1,75 à 10°.

Traité par le chlorure de chaux, l'acétone fournit du chloroforme (voy. p. 93).

8. Brome et iode. — Le brome et l'iode donnent également des dérivés bromés et iodés. En milieu alcalin, ils produisent le bromoforme et l'iodoforme (voy. p. 93 et p. 97). L'action de l'iode, si elle n'est pas spécifique de l'acétone, est du moins très sensible ; elle s'observe quand on ajoute à de l'eau chargée d'acétone de l'iodure de potassium ioduré, puis de la soude caustique diluée.

9. Acides. — Les *acides minéraux* s'unissent à l'acétone, comme à l'aldéhyde ordinaire. Avec le perchlorure de phosphore, qui fournit l'acide chlorhydrique naissant (Kane, M. Friedel), on obtient un propane dichloré, le *chloracétol*, CH^3-CCl^2-CH^3, liquide bouillant à 70°, et un *propylène chloré*, CH^3-CCl=CH^2, qui bout à 30°, c'est-à-dire deux composés susceptibles, on l'a vu plus haut (p. 512), de reproduire l'acétone par l'action de l'eau.

L'acétone réagit à froid sur l'*hydrogène sulfuré*, en présence de l'acide chlorhydrique concentré. Il se produit un corps volatil, doué d'une odeur des plus repoussantes, que l'on pense être le *thioacétone :*

$$CH^3\text{-CO-}CH^3 + H^2S = H^2O + CH^3\text{-CS-}CH^3 \quad \text{(Thioacétone)} ;$$

ce composé disparaît peu à peu et on obtient finalement son polymère, le *trithio-acétone* $[(CH^3)^2{=}CS]^3$ ou $(CH^3)^2{=}C\begin{matrix}\diagup\text{S-C}(CH^3)^2\diagdown\\ \diagdown\text{S-C}(CH^3)^2\diagup\end{matrix}$S. Celui-ci est cristallisé, incolore, fusible à 24°, bouillant dans le vide à 130° ; oxydé par le permanganate de potasse, il est changé en *trisulfone-acétone* $[(CH^3)^2{=}C{=}SO^2]^3$, cristallisé, fusible à 302°. Distillé sous la pression normale, le trithio-acétone se décompose en donnant le *dithio-acétone*, $[(CH^3)^2{=}CS]^2$, liquide bouillant à 184°, que l'oxydation change en *disulfone-acétone* $[(CH^3)^2{=}C{=}SO^2]^2$, fusible à 225°.

L'acétone et l'*acide cyanhydrique* se combinent pour former le *nitrile oxy-isobutyrique*, $(CH^3)^2{=}C(OH)$-CAz ; en faisant agir simultanément sur l'acétone, l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide oxy-isobutyrique lui-même, $(CH^3)^2{=}C(OH)$-CO^2H (Staedeler) :

$$(CH^3)^2{=}CO + CAzH + HCl + 2\,H^2O = (CH^3)^2{=}C(OH)\text{-}CO^2H + AzH^4Cl.$$

Le *bisulfite de soude*, en solution concentrée et récente, donne avec l'acétone une combinaison, $(CH^3)^2{=}CO,SO^3HNa$; la réaction s'effectue avec élévation de température, et le composé formé cristallise par le refroidissement ; l'eau dissout les cristaux plus abondamment que ne le fait la solution de bisulfite.

L'*éther amylnitreux*, en présence de l'acide chlorhydrique ou de l'alcool éthylique sodé, change l'acétone en *isonitrosoacétone*, $CH^3{-}CO{-}CH{=}Az{-}OH$, qui n'est autre chose que l'aldoxime d'un acétone-aldéhyde, l'*aldéhyde pyruvique*, $CH^3{-}CO{-}COH$:

$$\underset{\text{Acétone}}{CH^3{-}CO{-}CH^3} + \underset{\text{Acide nitreux}}{AzO^2H} = \underset{\text{Aldoxime pyruvique}}{CH^3{-}CO{-}CH{=}Az{-}OH} + H^2O.$$

10. Alcalis. — L'*ammoniaque* s'unit à l'acétone avec élimination d'eau, dès la température ordinaire, mais plus rapidement à 100°. On obtient ainsi la *diacétonamine*, $C^6H^{13}AzO$, et la *triacétonamine*, $C^9H^{17}AzO$, ainsi que d'autres alcalis plus complexes (MM. Sokoloff et Latschinoff). Ces produits alcalins dérivent, semble-t-il, de l'*oxyde de mésityle*, qui, on le verra plus loin, se forme aux dépens de l'acétone par déshydratation :

$$\underset{\text{Oxyde de mésityle}}{(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH^3} + AzH^3 = \underset{\text{Diacétonamine}}{(CH^3)^2{=}C(AzH^2){-}CH^2{-}CO{-}CH^3} ;$$

$$\underset{\text{Diacétonamine}}{(CH^3)^2{=}C(AzH^2){-}CH^2{-}CO{-}CH^3} + \underset{\text{Acétone}}{(CH^3)^2{=}CO} = \underset{\text{Triacétonamine}}{(CH^3)^2{=}C{-}CH^2{-}CO{-}CH^2{-}C{=}(CH^3)^2} + H^2O.$$

L'*oxyammoniaque*, en solution alcaline, se combine à l'acétone pour donner l'*acétoxime*, $(CH^3)^2{=}C{=}Az{-}OH$, composé cristallisé, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, doué d'une odeur de chloral, fusible à 60°, distillant à 135° (V. Meyer).

L'acétone réagit énergiquement sur l'*hydrazine*, Az^2H^4 ; cette dernière étant prise en excès, il se produit, conformément à ce qui a été dit plus haut d'une manière générale (p. 508), une cétazine, le *bisdiméthylaziméthylène*, $(CH^3)^2{=}C{=}Az{-}Az{=}C{=}(CH^3)^2$; ce dernier est liquide et bout à 131°.

La *phénylhydrazine* forme l'*acétonephénylhydrazone*, $(CH^3)^2{=}C{=}Az^2H{-}C^6H^5$, huileuse, cristallisable et fusible à 16°.

La *semicarbazide* se combine à l'acétone, avec élimination d'eau, pour former l'*acétonesemicarbazone* (MM. Thiele et Stange) :

$$\underset{\text{Acétone}}{(CH^3)^2{=}CO} + \underset{\text{Semicarbazide}}{AzH^2{-}AzH{-}CO{-}AzH^2} = \underset{\text{Acétonesemicarbazone}}{(CH^3)^2{=}C{=}Az{-}AzH{-}CO{-}AzH^2} + H^2O.$$

La réaction s'opère quand on agite l'acétone avec une dissolution d'acétate de semicarbazide ; l'acétonesemicarbazone se dépose peu à peu en aiguilles incolores, fusibles à 187°, notablement solubles dans l'eau. Les acides minéraux l'hydratent en reproduisant l'acétone et un sel de semicarbazide.

11. Déshydratation. — Dans de nombreuses circonstances, où il perd de l'eau sous l'action de réactifs déshydratants variés, l'acétone est susceptible de produire des réactions synthétiques en s'unissant à lui-même ou à d'autres matières mises en présence.

C'est ainsi que, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, il donne naissance au *triallylène* ou *mésitylène*, $C^{18}H^{12}$ (Kane) :

$$\underset{\text{Acétone}}{3\,CH^3{-}CO{-}CH^3} = \underset{\text{Allylène}}{3\,CH^3{-}C{\equiv}CH} + 3\,H^2O = \underset{\text{Mésitylène}}{CH^3{-}C\begin{matrix}\diagup\,CH{=}C\diagup\,CH^3\\ \diagdown\,CH{-}C\diagdown\,CH^3\end{matrix}CH} + 3\,H^2O.$$

Quand on sature de gaz chlorhydrique l'acétone refroidi, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant deux semaines, l'acétone est changé en un acétone complexe, l'*oxyde de mésityle*, $C^6H^{10}O$ (Kane), et en un autre acétone, le *phorone*, $C^9H^{14}O$ (M. Baeyer), la déshydratation entraînant une condensation :

$$\underset{\text{Acétone}}{2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Oxyde de mésityle}}{(CH^3)^2\text{=}C\text{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3} + H^2O\,;$$

$$3\,CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 = \underset{\text{Phorone}}{(CH^3)^2\text{=}C\text{=}CH\text{-}CO\text{-}CH\text{=}C\text{=}(CH^3)^2} + 2\,H^2O.$$

L'*oxyde de mésityle* est un liquide bouillant à 130°, présentant une odeur de menthe poivrée. Le *phorone* est cristallisable, fond à 28° et bout à 196°.

La chaux, le chlorure de zinc, l'acide sulfurique réalisent la même condensation.

12. Mélangée d'*aldéhyde orthonitrobenzoïque*, puis additionnée goutte à goutte de soude caustique diluée, l'acétone se combine à cet aldéhyde, pour former par aldolisation un alcool-acétone, l'*orthonitrophényllactique-méthylacétone* :

$$\underset{\text{Orthonitrobenzaldéhyde}}{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + \underset{\text{Acétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Alcool-acétone}}{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3}.$$

Mais, en présence de l'alcali, l'alcool-acétone se dédouble aussitôt en acide acétique, eau et *indigotine* (M. Baeyer), par une réaction d'une grande sensibilité à cause du pouvoir colorant intense de l'indigo :

$$\underset{\text{Acool-acétone}}{2\,AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Ac. acétique}}{2\,CH^3\text{-}CO^2H} + 2\,H^2O + \underset{\text{Indigotine}}{C^6H^4\!\begin{array}{l}\diagup\,CO\\ \diagdown\,AzH\end{array}\!C\!\begin{array}{l}\diagup\,CO\\ \diagdown\,AzH\end{array}\!C^6H^4}.$$

De même, en se combinant avec un autre aldéhyde, le *citral*, l'acétone produit de l'eau et un alcool-acétone, la *pseudo-ionone* (voy. p. 492).

13. Mercaptols. — Tandis que l'acétone ne s'unit pas aux alcools pour former des combinaisons analogues aux acétals, il se combine aux alcools sulfurés ou *mercaptans* pour donner les *mercaptols* (M. Baumann), analogues aux mercaptals engendrés par les aldéhydes. La réaction du mercaptan se rapproche ainsi de celle de l'hydrogène sulfuré rapportée plus haut (p. 514).

Si l'on met en contact 1 molécule d'acétone et 2 molécules d'éthylmercaptan, et si on sature le mélange de gaz chlorhydrique, il y a formation d'*acétone-éthylmercaptol* ou *diméthyl-diéthylmercaptol*, $(CH^3)^2\text{=}C\text{=}(\text{-}S\text{-}C^2H^5)^2$:

$$\underset{\text{Acétone}}{(CH^3)^2\text{=}CO} + \underset{\text{Éthylmercaptan}}{2\,HS\text{-}C^2H^5} = \underset{\text{Diméthyl-diéthylmercaptol}}{(CH^3)^2\text{=}C\text{=}(\text{-}S\text{-}C^2H^5)^2} + H^2O.$$

A cause de l'odeur épouvantable du mercaptan, on a aussi effectué la même réaction en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à un mélange d'acétone et d'*éthylthiosulfate de soude* ou *éthylhyposulfite de soude*, $Na\text{-}S^2O^3\text{-}C^2H^5$ (voy. p. 272). Ce dernier sel, en s'hydratant en milieu acide, donne un sulfate acide et du mercaptan, lequel réagit comme il vient d'être dit :

$$\underset{\text{Éthylhyposulfite de Na}}{Na\text{-}S^2O^3\text{-}C^2H^5} + H^2O = \underset{\text{Sulfate acide de Na}}{SO^4HNa} + \underset{\text{Éthylmercaptan}}{HS\text{-}C^2H^5}.$$

Dans les deux cas, on lave à l'eau le produit obtenu et on le dessèche au contact du chlorure de calcium.

L'acétone-éthylmercaptol, appelé aussi *dithioéthyl-diméthylméthane*, est un liquide insoluble dans l'eau, peu odorant, très mobile, bouillant à 191°.

14. Sulfonal, $(CH^2)^2\text{=}C\text{=}(\text{-}SO^2\text{-}C^2H^5)^2$. — Quand on agite le composé précédent avec une solution concentrée et froide de permanganate alcalin, additionnée

de temps en temps d'acide sulfurique dilué, il se forme des cristaux se rassemblant à la partie supérieure du liquide ; la liqueur, après qu'elle a été concentrée, en fournit une nouvelle quantité ; on les purifie par des cristallisations dans l'eau et dans l'alcool. Le produit ainsi obtenu est un sulfone résultant de la fixation de 4 O sur l'acétone-éthylmercaptol :

$$(CH^3)^2{=}C{=}(-S-C^2H^5)^2 + 4\,O = (CH^3)^2{=}C{=}(-SO^2-C^2H^5)^2 ;$$

Dithioéthyl-diméthylméthane — Sulfonal

C'est l'*acétone-diéthylsulfone* ou *diéthylsulfone-diméthylméthane* (M. Baumann), mais il est plus connu sous le nom de *sulfonal*. Il constitue des prismes épais, presque insolubles dans l'eau froide et solubles à chaud, peu solubles dans l'alcool et l'éther froid, dépourvus d'odeur et de saveur, fusibles à 131° ; il bout vers 300° en s'altérant. C'est un hypnotique (M. Kast) fort usité.

Le sulfonal peut encore être obtenu par une autre voie. Il se produit quand on méthyle, en le chauffant avec l'éther méthyliodhydrique en présence d'une solution de soude, le sulfone de l'éthylmercaptal, l'*éthylidène-diéthylsulfone* (voy. p. 482) :

$$CH^3{-}CH{=}(-SO^2-C^2H^5)^2 + CH^3I + NaOH = (CH^3)^2{=}C{=}(-SO^2-C^2H^5)^2 + NaI + H^2O.$$

Éthylidène-diéthylsulfone — Sulfonal

15. Si, au lieu de combiner à l'acétone le mercaptan éthylique, on emploie d'autres mercaptans, on obtient des mercaptols et des sulfones analogues aux précédents.

16. Acétonechloroformes. — Mis en présence de la soude caustique pulvérulente, l'acétone et le chloroforme se combinent sans élimination d'eau, pour donner deux composés isomères, $C^3H^6O,CHCl^3$, l'un solide et l'autre liquide, auxquels on donne le nom d'*acétonechloroforme* (M. Willgerodt). L'isomère liquide se conduit comme un dérivé oxy-isobutyrique α, $(CH^3)^2{=}C(OH){-}CCl^3$; il bout à 170° ; traité par la potasse, il donne de l'*acide oxy-isobutyrique* α, comme le chloroforme donne de l'acide formique :

$$(CH^3)^2{=}C(OH){-}CCl^3 + 4\,KOH = 3\,KCl + 2\,H^2O + (CH^3)^2{=}C(OH){-}CO^2K.$$

Acétonechloroforme — Oxybutyrate de K

17. L'acétone est employé comme dissolvant. L'industrie l'utilise en outre pour fabriquer le sulfonal, le chloroforme et l'iodoforme. Il est ajouté à l'esprit-de-bois brut dont on se sert pour dénaturer l'alcool, lorsque ce liquide n'en contient qu'une quantité insuffisante.

§ 3. — Propione.

$C^5H^{10}O$. $CH^3{-}CH^2{-}CO{-}CH^2{-}CH^3$.

1. Le propione, *diéthylacétone* ou [*pentanone*-3], a été obtenu par Morley en distillant le propionate de baryte, $(C^2H^5{-}CO^2)^2{=}Ba$. Il résulte aussi de l'oxydation du *diéthylcarbinol*, $(C^2H^5)^2{=}CH{-}OH$.

On le prépare en chauffant 2 molécules de *chlorure propionique*, $C^2H^5{-}CO{-}Cl$, avec 1 molécule de perchlorure de fer anhydre, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, et en décomposant le produit par l'eau (M. Hamonet) (voy. p. 504).

2. Propriétés. — Le diéthylacétone est un liquide de densité 0,8335 à 0°, bouillant à 103°. Il se combine difficilement au bisulfite de soude. Hydrogéné, il reproduit le diéthylcarbinol. Oxydé par l'acide chromique, il donne un mélange

d'acide propionique et d'acide acétique. L'acide nitrique le détruit en donnant du *dinitréthane*, $C^2H^4(AzO^2)^2$.

3. Tétronal, $(C^2H^5)^2=C=(-SO^2-C^2H^5)^2$. — Quand on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange de 1 molécule de diéthylacétone avec 2 molécules de sulfhydrate d'éthyle, on obtient le mercaptol correspondant (M. Baumann), le *diéthyl-diéthylmercaptol* ou *propionemercaptol* :

$$\underset{\text{Diéthylacétone}}{(C^2H^5)^2=CO} + 2\,\underset{\text{Éthylmercaptan}}{HS-C^2H^5} = \underset{\text{Diéthyl-diéthylmercaptol}}{(C^2H^5)^2=C=(-S-C^2H^5)^2} + H^2O.$$

Celui-ci, purifié par des lavages à l'eau alcaline, dessiccation et distillation dans le vide, est un liquide éthéré, bouillant vers 225°. Oxydé par une solution de permanganate de potasse acide, jusqu'à persistance de la coloration du réactif, il se change en sulfone correspondant, le *propione-diéthylsulfone* ou *diéthylsulfone-diéthylméthane* (M. Baumann) :

$$\underset{\text{Diéthyl-diéthylmercaptol}}{(C^2H^5)^2=C=(-S-C^2H^5)^2} + 4\,O = \underset{\text{Diéthylsufone-diéthylméthane}}{(C^2H^5)^2=C=(-SO^2-C^2H^5)^2}.$$

On isole ce sulfone en évaporant la liqueur à l'ébullition ; il se dépose par refroidissement en lamelles brillantes, incolores, inodores, fusibles à 85°, solubles dans 450 parties d'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ce sulfone, comparable au sulfonal, est doué de propriétés hypnotiques ; il est souvent appelé *tétronal*, par comparaison avec son analogue le trional, engendré par le méthyléthylacétone et l'éthylmercaptan, lequel, par conséquent, ne contient que trois groupes éthyliques, le tétronal en renfermant quatre. Au contraire, l'*acétone-diméthylsulfone*, $(CH^3)^2=C=(SO^2-CH^3)^2$, dérivé analogue de l'acétone et du méthylmercaptan, n'est pas hypnoptique.

§ 4. — Butyrones.

$C^7H^{14}O$. $C^3H^7-CO-C^3H^7$.

1. Le *butyrone*, $CH^3-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CH^2-CH^3$, *dipropylacétone normal* ou [*heptanone*-4], a été découvert par Chancel, qui l'a obtenu en distillant le butyrate de chaux ordinaire, $(C^4H^7O^2)^2Ca$. Dans la même réaction se forment, mais en moindre quantité (Chancel, M. Friedel), le *butyral*, C^3H^7-COH, le *méthylbutyral*, $CH^3-C^3H^6-COH$, l'*éthylbutyral*, $C^2H^5-C^3H^6-COH$, etc. Le butyrone est un liquide mobile, bouillant à 144°, de densité 0,8195 à 20°. Oxydé par l'acide chromique, il produit un mélange d'acide butyrique et d'acide propionique.

2. La distillation de l'isobutyrate de chaux donne un isomère, l'*isobutyrone* ou *di-isopropylacétone*, [*diméthyl*-2.4-*pentanone*-3], $[(CH^3)^2=CH-]^2=CO$. C'est un liquide bouillant à 124°, de densité 0,825 à 17°.

On connaît encore douze autres acétones isomères des deux précédents.

§ 5. — Valérones et leurs homologues.

1. Les homologues supérieurs des acides gras donnent des acétones simples dans les conditions indiquées par les exemples précédents. Nous ajouterons de courtes indications sur quelques-uns de ces composés.

2. Valérone, $C^9H^{18}O$ ou $(CH^3)^2=CH-CH^2-CO-CH^2-CH=(CH^3)^2$. — L'acétone ainsi désigné d'ordinaire est en réalité un *isovalérone*, *di-isobutylacétone* ou *diméthylheptanone*. Il se forme, mais toujours en assez faible quantité, dans la distillation

de l'*isovalérianate de chaux*. Il est liquide, de densité 0,833 et bout à 182°. Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

On a décrit un assez grand nombre d'isomères.

3. Caprone normal, $C^{11}H^{22}O$ ou CH^3-$(CH^2)^4$-CO-$(CH^2)^4$-CH^3. — On obtient cet *undécanone* en distillant le sel de chaux de l'acide caproïque normal. Il est cristallisable et fusible à 14°,6 ; il bout à 226°.

4. Les termes les plus élevés de la série, le *laurone*, $C^{23}H^{46}O$, le *myristone*, $C^{27}H^{54}O$, le *palmitone*, $C^{31}H^{62}O$, et le *stéarone*, $C^{35}H^{70}O$, sont fort peu volatils ; ils ne peuvent être obtenus qu'en décomposant par la chaleur, dans le vide, les sels de chaux de l'*acide laurique*, $C^{12}H^{24}O^2$, de l'*acide myristique*, $C^{14}H^{28}O^2$, de l'*acide palmitique*, $C^{16}H^{32}O^2$, ou de l'*acide stéarique*, $C^{18}H^{36}O^2$.

§ 6. — Benzone.

$C^{13}H^{10}O$. C^6H^5-CO-C^6H^5.

1. Le benzone, *diphénylacétone* ou *benzophénone*, a été découvert par Peligot et étudié surtout par Chancel. Il s'obtient :

1° En distillant le *benzoate de chaux*, $(C^6H^5\text{-}CO^2)^2$=Ca, ce qui donne simultanément de la benzine (voy. p. 145) ;

2° En oxydant l'alcool secondaire correspondant, le *diphénylcarbinol*, $(C^6H^5)^2$=CH-OH (M. Linnemann) ;

3° En oxydant le *diphénylméthane*, $(C^6H^5)^2$=CH^2, réaction qui donne d'abord le diphénylcarbinol (M. Zincke) ;

4° En oxydant, le *diphényléthane*, $(C^6H^5)^2$=CH-CH^3, par destruction du groupe de l'éthane ;

5° Dans l'action du *chlorure benzoïque* sur la *benzine* en présence du chlorure d'aluminium (MM. Friedel et Crafts) :

(Chlorure benzoïque) C^6H^5-CO-Cl + C^6H^6 = C^6H^5-CO-C^6H^5 + HCl ;

6° Dans l'action, exercée de même, du *gaz chloroxycarbonique* sur la *benzine*, une partie de cette dernière se trouvant d'abord changée en chlorure benzoïque,

$$C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5\text{-CO-Cl} + HCl,$$

lequel donne avec le reste de la benzine la réaction précédente (MM. Friedel et Crafts) ;

7° En chauffant à 180° un mélange d'acide benzoïque et de benzine, en présence de l'anhydride phosphorique (MM. Kollarits et Merz) :

$$C^6H^5\text{-}CO^2H + C^6H^6 = C^6H^5\text{-CO-}C^6H^5 + H^2O ;$$

8° Dans la réaction du *mercure-phényle*, $(C^6H^5)^2$=Hg, sur le *chlorure benzoïque*, C^6H^5-CO-Cl (M. Otto) :

$$2\,C^6H^5\text{-CO-Cl} + (C^6H^5)^2\text{=Hg} = 2\,C^6H^5\text{-CO-}C^6H^5 + HgCl^2.$$

2. Préparation. — On dirige, dans 20 parties de benzine refroidie vers 0°, un courant de gaz chloroxycarbonique, jusqu'à dissolution de 11 parties de ce dernier. On ajoute peu à peu 7 à 8 parties de chlorure d'aluminium, anhydre et récent, en refroidissant le mélange de temps en temps dans l'eau glacée, pour éviter l'entraînement du gaz chloroxycarbonique par le gaz chlorhydrique formé. Après vingt-quatre heures, on traite le produit par l'eau, on le lave au carbonate de potasse, on le sèche et on le distille ; le benzone passe entre 290° et 315°.

3. Propriétés. — Le benzone est dimorphe. Il constitue d'ordinaire, en se solidi-

fiant, de gros prismes rhomboïdaux, incolores, fusibles à 48°-49°; parfois il cristallise en rhomboèdres fusibles à 27°, qui ne tardent pas à s'altérer, la matière reprenant la première forme. Il présente une odeur aromatique et bout à 306°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium agissant sur sa solution alcoolique, le change en *diphénylcarbinol*, $(C^6H^5)^2$=CH-OH (M. Linnemann). Une réduction plus avancée, effectuée par l'acide iodhydrique, donne le *diphénylméthane*, $C^6H^5)^2$=CH^2 (M. Graebe). Il se forme en même temps de la *benzopinacone*, $(C^6H^5)^2$=C(OH)-C(OH)=$(C^6H^5)^2$.

Oxydé par la potasse fondante, il donne de l'acide benzoïque et de la benzine (Chancel) :

$$(C^6H^5)^2{=}CO + KOH = C^6H^5{-}CO^2K + C^6H^6.$$

Avec l'oxyammoniaque, il produit la *benzophénonoxime* ou *diphénylacétoxime*, $(C^6H^5)^2$=CO=Az-OH, cristallisée en fines aiguilles, fusible à 140°. Avec la phénylhydrazine, il forme la *benzone-phénylhydrazone*, $(C^6H^5)^2$=C=Az^2H-C^6H^5, en cristaux aiguillés, fondant à 137°.

B. — Aldéhydes secondaires monoatomiques mixtes.

§ 7. — Méthyléthylacétone.

C^4H^8O. CH^3-CO-CH^2-CH^3.

1. Cet acétone, appelé aussi *méthylacétone* ou [*butanone*-2], se rencontre dans l'esprit-de-bois brut. Il prend naissance régulièrement :

1° Dans l'oxydation de l'*alcool butylique secondaire*, CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^3 (MM. Kannonikow et Saytze).

2° Dans la distillation sèche d'un mélange d'*acétate* et de *propionate* de calcium ou de baryum (M. Schramm) :

$$(CH^3{-}CO^2)^2{=}Ca + (CH^3{-}CH^2{-}CO^2)^2{=}Ca = 2\,CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^3 + 2\,CO^3{=}Ca.$$

3° Dans l'hydratation d'un *éther de l'acide méthylacétacétique*, par ébulition avec une liqueur alcaline (MM. Frankland et Duppa) ou avec l'acide sulfurique dilué (M. Bücking) :

$$\underset{\text{Éther éthyl-méthylacétacétique}}{CH^3{-}CO{-}CH(CH^3){-}CO^2{-}C^2H^5} + H^2O = \underset{\text{Méthyléthylacétone}}{CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^3} + CO^2 + \underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5{-}OH}.$$

2. Préparation. — On le prépare en maintenant en ébullition, dans un appareil à reflux, 100 parties d'éther éthylique de l'acide méthylacétacétique avec 25 parties d'acide sulfurique dilué à 20 pour 100. On l'isole en distillant.

3. Propriétés. — C'est un liquide éthéré, bouillant à 81°, de densité 0,829 à 0°. Il se combine au bisulfite de soude en un composé cristallisé. Oxydé par l'acide chromique, il ne donne que de l'acide acétique. Traité par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire par l'acide nitreux, il se change en une oxime, l'*isonitrosométhylacétone*, CH^3-CO-C(=Az-OH)-CH^3, fusible à 74°.

4. Trional, C^2H^5-(CH^3)C=$(-SO^2-C^2H^5)^2$. — Le méthyléthylacétone se combine à l'éthylmercaptan, sous l'influence du gaz chlorhydrique, pour donner le mercaptol correspondant, la *méthyléthylacétone-diéthylmercaptol* ou *dithioéthyl-méthyléthylméthane* :

$$\underset{\text{Méthyléthylacétone}}{CH^3{-}CO{-}C^2H^5} + 2\,\underset{\text{Éthylmercaptan}}{HS{-}C^2H^5} = \underset{\text{Dithioéthyl-méthyléthylméthane}}{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C{=}(-S{-}C^2H^5)^2} + H^2O.$$

Ce dernier, traité par le permanganate de potasse, en solution faiblement acide et jusqu'à cessation de la décoloration, est changé en sulfone correspondant, le *diéthylsulfone-méthyléthylméthane* ou *méthyléthylacétone-diéthylsulfone*, désigné plus souvent sous le nom de *trional* (voy. p. 518) :

$$\underset{\text{Dithioéthyl-méthyléthylméthane}}{CH^3\diagdown\atop C^2H^5\diagup C=(-S-C^2H^5)^2} + 4\,O = \underset{\text{Diéthylsulfone-méthyléthylméthane}}{CH^3\diagdown\atop C^2H^5\diagup C=(-SO^2-C^2H^5)^2}.$$

On fait cristalliser le produit après évaporation de la liqueur filtrée (M. Baumann).

Le même disulfone est également obtenu par des voies un peu différentes. Par exemple, on peut partir de l'*éthylmercaptal* formé par l'acétaldéhyde, $CH^3-CH=(-S-C^2H^5)^2$, ou plus directement du sulfone qui en dérive, le *diéthylsulfone-méthylméthane* ou *éthylidènediéthylsulfone*, $CH^3-CH=(-SO^2-C^2H^5)^2$ (voy. p. 482) ; ce dernier composé, mis en solution dans l'eau alcalinisée par la soude caustique, réagit sur l'iodure d'éthyle, à la température de l'ébullition, et donne le produit éthylé correspondant, le diéthylsulfone-méthyléthylméthane, qui cristallise par refroidissement de la liqueur :

$$CH^3-CH=(-SO^2-C^2H^5)^2 + NaOH + C^2H^5I = \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ C^2H^5\diagup\end{matrix} C=(-SO^2-C^2H^5)^2 + NaI + H^2O.$$

Le diéthylsulfone-méthyléthylméthane cristallise en petites tables incolores, inodores, brillantes, fusibles à 76°. Il est soluble dans 320 parties d'eau à 15°, plus soluble à chaud, soluble dans l'éther et l'alcool. Sa saveur est amère.

Ce composé est doué de propriétés hypnotiques et sédatives marquées.

§ 8. — Acétobutyrone.

$C^5H^{10}O$. $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CH^3$.

1. L'acétobutyrone, *méthylpropylacétone* ou [*pentanone*-2], se forme dans la distillation du *butyrate de chaux* ordinaire avec l'*acétate de chaux* (M. Friedel), ou bien encore par oxydation de l'alcool secondaire correspondant, le *méthylpropylcarbinol*, $CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^2-CH^3$ (Wurtz). Il existe dans l'esprit-de-bois brut.

2. C'est un liquide bouillant à 102°, de densité 0,813 à 13°, peu soluble dans l'eau. Par oxydation, il donne l'acide acétique et l'acide propionique.

3. Isomères. — Par distillation d'un mélange d'acétate et d'isobutyrate de chaux, on obtient un isomère, l'*acéto-isobutyrone*, *méthylisopropylacétone* ou [*méthyl*3-*butanone*-2], $CH^3-CO-CH=(CH^3)^2$, liquide bouillant à 95°.

Ces deux acétones mixtes sont en outre isomères avec le *propione* (voy. p. 517).

§ 9. — Acétocaprone.

$C^{11}H^{22}O$. $CH^3-CO-CH^2-(CH^2)^7-CH^3$.

1. L'acétocaprone, acétone mixte que l'on nomme aussi *méthylnonylcétone* ou [*undécanone*-2], constitue pour la plus grande partie l'essence de *Ruta graveolens* (MM. Gorup-Bezanez et Grimm). On l'extrait de cette essence au moyen de bisulfite de soude. Il se forme dans la distillation d'un mélange d'acétate et de caprate de chaux (MM. Gorup-Bezanez et Grimm).

2. C'est un liquide à odeur désagréable, bouillant à 224°, de densité 0,829 à 17°, cristallisable par le froid et fondant ensuite à + 15°.

3. Par oxydation il donne de l'*acide acétique*, $C^2H^4O^2$, et de l'*acide pélargonique*, $C^9H^{18}O^2$ (M. Giesecke). L'hydrogène naissant le change en un alcool secondaire, de formule $C^{11}H^{24}O$.

§ 10. — Pinacoline.

$C^6H^{12}O$. $CH^3-CO-C\equiv(CH^3)^3$.

Cet acétone mixte contient un groupement butylique tertiaire ; c'est la *méthyltertiaire-butylacétone* ou [*diméthyl-3-butanone-2*].

Il se produit quand on déshydrate la *pinacone* (voy. p. 344) par distillation avec l'acide sulfurique dilué (M. Fittig) :

$$\underset{\text{(Pinacone)}}{(CH^3)^2=C(OH)-C(OH)=(CH^3)^2} = CH^3-CO-C\equiv(CH^3)^3 + H^2O.$$

Il se produit encore dans l'action du *zinc-méthyle* sur le *chlorure triméthylacétique* (Butlerow) :

$$\underset{\text{Chlorure triméthylacétique}}{2\,Cl-CO-C\equiv(CH^3)^3} + \underset{\text{Zinc-méthyle}}{(CH^3)^2=Zn} = \underset{\text{Pinacoline}}{2\,CH^3-CO-C\equiv(CH^3)^3} + ZnCl^2,$$

ainsi que dans la distillation sèche de l'*isobutyrate de chaux* (MM. Barbaglia et Gucci).

2. C'est un liquide à odeur poivrée, de densité 0,826 à 0°, bouillant à 106°, insoluble dans l'eau.

L'oxydation par l'acide chromique le change en acide triméthylacétique, $CO^2H-C\equiv(CH^3)^3$, et acide formique. Avec le permanganate de potasse, l'oxydation est moins profonde et on obtient l'*acide triméthylpyruvique*, $CO^2H-CO-C\equiv(CH^3)$.

L'hydrogénation le change en *alcool pinacolinique*, $CH^3-CH(OH)-C\equiv(CH^3)^3$, l'un des nombreux alcools hexyliques isomères.

3. Les homologues de la pinacone (voy. p. 344) fournissent de même des homologues de la pinacoline.

§ 11. — Méthylhepténone.

$C^8H^{14}O$. $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-CO-CH^3$.

1. Le méthylhepténone a été extrait par MM. Barbier et Bouvault des essences de lemon-grass et de linaloe ; il se rencontre en outre dans un certain nombre d'essences végétales qui contiennent en même temps du géranial, du géraniol et du linalol.

2. Il a été formé d'abord en décomposant par la chaleur l'anhydride de l'*acide cinéolique*, $C^{10}H^{16}O^5$, que fournit l'oxydation du cinéol (voy. p. 348) et envisagé comme étant l'*isopropylallyl-méthylacétone*, $(CH^3)^2-CH-CH=CH-CH^2-CO-CH^3$ (M. Wallach) :

$$\underset{\text{Anhydride cinéolique}}{C^{10}H^{14}O^4} = CO + CO^2 + \underset{\text{Méthylhepténone}}{C^8H^{14}O}.$$

Sa synthèse a été réalisée par MM. Barbier et Bouvault en partant d'un bromure d'amylène particulier, qu'ils ont traité par l'acétylacétone sodé, et décomposant par la soude concentrée le produit de la réaction.

Le méthylhepténone prend naissance quand on détruit par oxydation, au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate alcalin, le géraniol, le linalol ou le géranial.

3. Le méthylhepténone est un liquide présentant une odeur intense, rappelant celle de l'acétate d'amyle, bouillant à 172°. Il donne une *semicarbazone*, $C^8H^{14}=Az-AzH-CO-AzH^2$, cristallisée et fusible à 135°.

Oxydé et hydraté simultanément par la méthode de M. Wagner (voy. p. 336), il fournit, à la manière des corps à liaison éthylénique, un glycol-acétone, $(CH^3)^2=C(OH)-CH(OH)-CH^2-CH^2-CO-CH^3$. Ce dernier, oxydé plus fortement à chaud par le permanganate de potasse, fournit de l'*acide lévulinique*, $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO^2H$, et de l'acétone ordinaire (M. Tiemann).

§ 12. — Acétophénone.

C^8H^8O. $CH^3-CO-C^6H^5$.

1. Formation. — L'acétophénone, appelé aussi *méthylbenzoïle*, *acétylbenzine* ou *méthylphénylacétone*, a été étudié principalement par M. Friedel. Il se forme :

1° En distillant un mélange d'*acétate* et de *benzoate* de chaux (M. Friedel) ;

2° Dans l'action du *zinc-méthyle*, $(CH^3)^2=Zn$, sur le *chlorure benzoïque*, $C^6H^5-CO-Cl$ (M. Popow) :

$$2\,C^6H^5-CO-Cl + (CH^3)^2=Zn = 2\,CH^3-CO-C^6H^5 + ZnCl^2;$$

3° Dans l'action de la *benzine* sur le *chlorure acétique*, $CH^3-CO-Cl$, en présence du chlorure d'aluminium anhydre (M. Friedel) :

$$CH^3-CO-Cl + C^6H^6 = CH^3-CO-C^6H^5 + HCl;$$

4° Dans l'action de l'eau à 180° sur un *styrolène bromé*, C^8H^7Br (MM. Friedel et Balsohn) :

(Styrolène bromé) $CH^2=CBr-C^6H^5 + H^2O = CH^3-CO-C^6H^5 + HBr.$

5° En oxydant l'*éthylbenzine* par l'acide chromique, ce qui donne en même temps de l'acide benzoïque (MM. Friedel et Balsohn),

(Éthylbenzine) $CH^3-CH^2-C^6H^5 + 2\,O = CH^3-CO-C^6H^5 + H^2O.$

6° En hydratant le *phénylacétylène* par le contact de l'acide sulfurique aqueux :

(Phénylacétylène) $C^6H^5-C\equiv CH + H^2O = C^6H^5-CO-CH^3.$

2. Éparation. — On l'obtient le plus aisément par l'action du chlorure acétique sur la benzine en excès, en présence du chlorure d'aluminium. On mélange 10 parties de benzine avec 1 partie de chlorure acétique, et on ajoute 2 parties de chlorure d'aluminium anhydre. La réaction commence à froid ; on la termine en chauffant à l'ébullition. Quand le dégagement de gaz chlorhydrique est arrêté, on verse peu à peu le tout dans l'eau froide, on décante la liqueur benzénique qui surnage, on la lave à l'eau alcaline et on la distille. On sépare ce qui passe entre 190° et 205°, et on le purifie par cristallisation après fusion (M. Burcker). Il est parfois nécessaire de faire cesser la surfusion par une réfrigération énergique.

3. Propriétés. — L'acétophénone constitue de grandes lames cristallines, fusibles à 20°,5, en un liquide de densité 1,032 au voisinage du point de fusion, et bouillant à 202°. Son odeur rappelle vaguement celle des amandes amères. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acétophénone possède des propriétés hypnotiques, qui le font employer en médecine sous le nom d'*hypnone*.

4. Réactions. — Oxydé par l'acide chromique ou le permanganate de potasse, l'acétophénone donne de l'*acide benzoïque* et du *gaz carbonique;* il produit l'*acide phénylglyoxylique* lorsqu'on l'oxyde par le ferricyanure de potassium :

$$CH^3-CO-C^6H^5 + 4\,O = CO^2 + H^2O + CO^2H-C^6H^5 \text{ (Acide benzoïque)};$$
$$+ 3\,O = H^2O + CO^2H-CO-C^6H^5 \text{ (Acide phénylglyoxylique).}$$

L'hydrogène naissant le transforme en un alcool secondaire, le *méthylphénylcarbinol*, $CH^3-CH(OH)-C^6H^5$ (MM. Engler et Emmerling).

Les halogènes ou l'acide nitrique réagissent sur l'acétophénone en donnant des dérivés substitués.

De même que l'acétone ordinaire, sous l'action des déshydratants, forme l'oxyde de mésityle et le mésitylène (voy. p. 515 et p. 516), l'acétophénone traité par les mêmes agents donne d'abord le *dypnone*,

$$\begin{matrix} 2\,CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CO = H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CO{-}C^6H^5 \quad \text{(Dypnone)},$$

puis, par une condensation plus avancée, la *triphénylbenzine symétrique :*

$$3\,CH^3{-}CO{-}C^6H^5 = 3\,H^2O + C^6H^5{-}C\begin{matrix} CH{=}C\!<\!C^6H^5 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ CH{-}C\!<\!C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH \quad \text{(Triphénylbenzine)}.$$

Comme les corps de même fonction, l'acétophénone s'unit à l'acide cyanhydrique ; il forme ainsi le nitrile d'un acide-alcool, le *nitrile phényloxypropionique*, lequel, par hydratation, fournit l'*acide phényloxypropionique* α ou *acide atrolactique* (M. Tiemann) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CO + CAzH = \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH){-}CAz \quad \text{(Nitrile-alcool)} ;$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH){-}CAz + 2\,H^2O = AzH^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH){-}CO^2H \quad \text{(Acide atrolactique)}.$$

Cette transformation doit un intérêt particulier aux relations de l'acide atrolactique avec son isomère l'acide tropique, l'un des produits du dédoublement de l'atropine.

Avec l'oxyammoniaque il produit une acétoxime, l'*acétobenzonoxime*, *méthylphénylacétoxime* ou *acétophénonoxime*, $CH^3-C(=Az-OH)-C^6H^5$, cristallisée, fusible à 59°. Soumise, en solution acétique bien refroidie, au contact de l'acide chlorhydrique, ou bien chauffée à 100° avec 5 parties d'acide sulfurique et versé dans l'eau, cette acétoxime se change en son isomère, l'*acétanilide*,

$$CH^3{-}C(=Az{-}OH){-}C^6H^5 = CH^3{-}CO{-}AzH{-}C^6H^5 \quad \text{(Acétanilide)},$$

par une transposition moléculaire remarquable, assez fréquente dans les acétoximes aromatiques (M. Beckmann).

Par une réaction analogue à celle donnée avec l'acétone ordinaire (voy. p. 515), l'acide azoteux, fourni par l'éther amylnitreux au contact soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'alcool sodé additionné ensuite d'acide acétique, change l'acétophénone en *isonitrosoacétophénone* ou *benzoïlformoxime*, $OH-Az=CH-CO-C^6H^5$; ce dernier constitue l'aldoxime d'un aldéhyde-acétone, $COH-CO-C^6H^5$; il cristallise en prismes brillants, fond à 127°, se décompose vers 155° (M. Claisen) :

$$CH^3{-}CO{-}C^6H^5 + AzO^2H = OH{-}Az{=}CH{-}CO{-}C^6H^5 + H^2O.$$

La phénylhydrazone de l'acétophénone est cristallisée et fusible à 105°.

L'acétophénone ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

§ 13. — Phénylbenzylacétone.

$C^{14}H^{12}O$. $C^6H^5{-}CO{-}CH^2{-}C^6H^5$.

1. Cet acétone mixte, dit aussi *diphényléthanone*, *désoxybenzoïne*, a été obtenu en chauffant un mélange de sels de chaux de l'*acide benzoïque* et de l'*acide toluique* α (M. Radziszewski), ou bien en traitant par l'anhydride phosphorique un mélange

d'*acide α-toluique* et de *benzine* (M. Zincke), ou bien encore en faisant réagir la *benzine* sur le *chlorure α-toluique* en présence du chlorure d'aluminium anhydre (MM. Graebe et Bungener); il s'obtient, en un mot, par des méthodes calquées sur celles qui fournissent l'acétophénone.

Il résulte de la réduction de la *benzoïne*, C^6H^5-CO-CH(OH)-C^6H^5, alcool-acétone correspondant (MM. Limpricht et Schwanert).

2. Il cristallise en grandes tables fusibles à 60°; il bout à 322°. Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et l'éther.

3. Les réactions de ce composé rappellent celles de l'acétophénone.

4. Les exemples d'acétones mixtes qui viennent d'être étudiés permettent de concevoir l'existence d'un très grand nombre d'acétones mixtes, engendrés soit au moyen des sels alcalino-terreux, soit par la déshydrogénation des alcools secondaires, soit par l'oxydation des carbures complexes, etc., etc. A mesure que les poids moléculaires de ces corps s'élèvent, les isoméries se multiplient rapidement. On en a décrit dans ces derniers temps de très variés.

C. — Aldéhydes secondaires diatomiques.

§ 14. — Caractères généraux et classification des acétones diatomiques.

1. Nous nous occuperons d'abord ici des acétones diatomiques susceptibles d'être représentés par une formule à chaîne rectiligne.

On divise les plus simples de ces acétones en 3 groupes que l'on distingue par les lettres grecques α, β et γ.

Les acétones diatomiques α sont caractérisés dans les formules par 2 groupements -CO-, reliés directement l'un à l'autre. Dans les formules des acétones diatomiques β, les 2 groupements -CO- sont séparés par un groupe hydrocarboné $-CH^2-$. Enfin les formules des acétones diatomiques γ présentent les deux groupes carbonyles séparés l'un de l'autre par 2 groupements $-CH^2-$.

On connaît, en outre, d'autres diacétones dont les formules contiennent des carbonyles séparés par des hydrocarbures plus complexes. Il existe enfin des diacétones à chaînes cycliques; il en sera fourni plus loin des exemples.

2. Diacétones α, R-CO-CO-R'. — On nomme ainsi, ou encore *α-dicétones* et *dicétones* 1-2, les diacétones que l'on peut envisager comme les combinaisons de 2 radicaux d'acides : l'union de 2 radicaux acétyles, CH^3-CO-, par exemple, donne le diacétyle CH^3-CO-CO-CH^3, qui est un diacétone α.

Les diacétones α sont remarquables par leur coloration jaune et par leur odeur; ces deux caractères rappellent les quinones. Ce sont des composés huileux, distillables sans altération sous la pression normale.

Ils forment, avec les orthodiamines, et en particulier avec l'orthophénylènediamine, des combinaisons spécifiques, les *quinoxalines* (M. Hinsberg) :

$$\underset{\text{Phénylènediamine}}{C^6H^4{=}(AzH^2)^2} + \underset{\text{α-diacétone}}{R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R'} = \underset{\text{Quinoxaline}}{C^6H^4\begin{cases}Az{=}C\text{-}R\\ |\\ Az{=}C\text{-}R'\end{cases}} + 2\,H^2O,$$

par une réaction analogue avec celle fournie, dans les mêmes circonstances (voy. p. 501), par le glyoxal, H-CO-CO-H, et par tous les composés dont la formule contient aussi le double groupement -CO-CO-.

Les diacétones α subissent pour la plupart, au contact des alcalis, une condensation remarquable. Celle-ci donne lieu à leur transformation en une *quinone*, composé à chaîne fermée, en passant par une combinaison intermédiaire, résultant de l'aldolisation de 2 molécules de diacétone (M. Pechmann):

$$\underset{\text{Diacétyle}}{2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{(Aldol du diacétyle)}}{\begin{matrix}CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3\\ |\\ CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3\end{matrix}};$$

$$\begin{matrix}CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3\\ |\\ CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3\end{matrix} = 2\,H^2O + \underset{\text{(Paraxyloquinone)}}{\begin{matrix}CH^3\text{-}C\text{-}\ CO\ \text{-}CH\\ \|\qquad\quad |\\ CH\text{-}CO\text{-}C\text{-}CH^3\end{matrix}}.$$

Avec l'ammoniaque et les aldéhydes, les α-diacétones se conduisent encore comme le glyoxal (voy. p. 501); il se produit une *glyoxaline alkylée :*

$$\underset{\text{Diméthyldiacétone α}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3} + 2\,AzH^3 + \underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} = \underset{\text{Triméthylglyoxaline}}{\begin{matrix}CH^3\text{-}C\text{-}AzH\\ \|\qquad\quad \diagdown\\ CH^3\text{-}C\text{-}\ Az\ \diagup\!\!\diagup\ C\text{-}CH^3\end{matrix}} + 3\,H^2O.$$

Les α-diacétones produisent avec l'oxyammoniaque une *monoxime*, R-CO-C(=Az-OH)-R′, toujours incolore, mais soluble dans les alcalis avec coloration jaune, puis une *dioxime*, R-C(=Az-OH)-C(=Az-OH)-R′, incolore même en solution alcaline.

3. Diacétones β, R-CO-CH²-CO-R′. — On appelle encore β-*dicétones* ou *dicétones* 1-3 ces diacétones qu'on peut considérer comme résultant de la substitution d'un radical d'acide à l'hydrogène dans un des groupes hydrocarbonés d'un acétone. L'acétylacétone, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$, résultant de la substitution du groupe acétyle $CH^3\text{-}CO\text{-}$ à H dans un groupe méthyle de l'acétone ordinaire, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, peut servir d'exemple.

Ils présentent, dans une certaine mesure, un caractère acide et se combinent aux métaux. Les solutions de leurs combinaisons alcalines sont précipitées par l'acétate de cuivre; leurs solutions alcooliques se colorent en rouge par le perchlorure de fer.

On ne connaît pas les monoximes des diacétones β; lorsqu'on cherche à les produire avec l'oxyammoniaque, on obtient des dérivés de leur déshydratation, les *isoxazols* (M. Claisen):

$$R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}R' + AzH^3O = 2\,H^2O + \underset{\text{(Isoxazol)}}{\begin{matrix}R\text{-}C\text{=}CH\text{-}C\text{-}R'\\ |\qquad\quad |\\ O\ -\ Az\end{matrix}}.$$

Les isoxazols sont des corps d'une très grande stabilité. Leur formation peut servir à caractériser les β-diacétones.

Les dioxymes des β-diacétones sont également inconnues.

La réaction de la phénylhydrazine est caractéristique pour les β-diacétones. Les diacétones α et γ, comme les dialdéhydes (voy. p. 500), produisent avec ce réactif des monohydrazones et des dihydrazones. Avec le même réactif, les diacétones β donnent d'abord une molécule d'eau et une monohydrazone; mais celle-ci perd immédiatement une autre molécule d'eau pour former un composé désigné sous le nom de *pyrazol*, et représenté par une formule à chaîne fermée; c'est ainsi que la benzoïlacétone donne le diphénylméthylpyrazol :

$$\underset{\text{Benzoïlacétone}}{C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5} = \underset{\text{Diphénylméthylpyrazol}}{\begin{matrix}C^6H^5\text{-}C\ \diagup\ CH\text{=}C\text{-}CH^3\\ \qquad\quad \diagdown\qquad |\\ \qquad\quad\ \ Az\text{-}Az\text{-}C^6H^5\end{matrix}} + 2\,H^2O.$$

4. Diacétones γ, R-CO-CH²-CH²-CO-R′. — Les γ-*dicétones* ou *dicétones* 1-4 correspondent à 2 molécules acétoniques soudées ensemble par leurs groupes hydro-

carbonés, avec élimination de H^2. L'acétonylacétone est un composé de ce genre :

$$\underset{\text{Acétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Acétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = H^2 + \underset{\text{Acétonylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3}.$$

Les diacétones γ ne se conduisent pas comme des acides et ne se dissolvent pas dans les alcalis.

Ils se combinent aisément à l'ammoniaque alcoolique pour engendrer des produits de condensation se rattachant au *pyrrol*, C^4H^5Az ; l'acétonylacétone donne ainsi le diméthylpyrrol :

$$\underset{\text{Acétonylacétone}}{\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\\ |\\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\end{matrix}} + AzH^3 = \underset{\text{Diméthylpyrrol}}{\begin{matrix}CH{=}C(CH^3)\diagdown\\ |\quad\quad Az\\ CH{=}C(CH^3)\diagup\end{matrix}}H + 2\,H^2O.$$

Avec le sulfure de phosphore, fournissant de l'hydrogène sulfuré, une transformation analogue les change en dérivés du thiophène, C^4H^4S (voy. p. 68), en diméthylthiophène pour l'exemple choisi :

$$\underset{\text{Acétonylacétone}}{\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\\ |\\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\end{matrix}} + H^2S = \underset{\text{Diméthylthiophène}}{\begin{matrix}CH{=}C(CH^3)\diagdown\\ |\quad\quad S\\ CH{=}C(CH^3)\diagup\end{matrix}} + 2\,H^2O.$$

Enfin par déshydratation (chlorure de zinc, anhydride phosphorique) les diacétones γ donnent un dérivé de la *furfurane*, C^4H^4O, analogue oxygéné du thiophène ; soit la *diméthylfurfurane* toujours pour le même exemple :

$$\underset{\text{Acétonylacétone}}{\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\\ |\\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\end{matrix}} = \underset{\text{Diméthylfurfurane}}{\begin{matrix}CH{=}C(CH^3)\diagdown\\ |\quad\quad O\\ CH{=}C(CH^3)\diagup\end{matrix}} + H^2O.$$

§ 15. — Diacétyle.

$C^4H^6O^2$. $CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3$.

1. Le *biacétyle*, *diméthyldiacétone*, *dicétobutane*, [*butanedione* 2.3], est un diacétone α. Il se produit quand on hydrate son oxime, l'*isonitroso-méthyléthylacétone* (voy. p. 520), par ébullition avec l'acide sulfurique dilué (M. von Pechmann) :

$$\underset{\text{Isonitrosométhyléthylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}C(=Az\text{-}OH)\text{-}CH^3} + H^2O = \underset{\text{Diacétyle}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Oxyammoniaque}}{AzH^3O}.$$

Il résulte encore de la décomposition de l'*acide diacétoxalique* ou *acide cétipique*, sous l'action de la chaleur ; cet acide perd du gaz carbonique (MM. Fittig, Daimler et Heller) :

$$\underset{\text{Acide cétipique}}{CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2H} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Diacétyle}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3}.$$

2. Il forme un liquide jaune, à odeur de quinone, de densité 0,973 à 22°, bouillant à 88° en formant des vapeurs jaunes. Il est soluble dans 4 parties d'eau.

3. Le diacétyle se combine, à la manière du glyoxal et des diacétones α en général (voy. p. 525), à l'orthophénylènediamine pour donner une *diméthylquinoxaline* :

$$\underset{\text{Phénylènediamine}}{C^6H^4\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Diacétyle}}{\begin{matrix}CO\text{-}CH^3\\ |\\ CO\text{-}CH^3\end{matrix}} = \underset{\text{Diméthylquinoxaline}}{C^6H^4\begin{matrix}\diagup Az{=}C\text{-}CH^3\\ \diagdown Az{=}C\text{-}CH^3\end{matrix}} + 2\,H^2O.$$

Avec l'oxyammoniaque, il forme une dioxime, la *diacétyldioxime* ou *diméthylglyoxime*, $CH^3\text{-}C(=Az\text{-}OH)\text{-}C(=Az\text{-}OH)\text{-}CH^3$, fusible à 234°,5.

Avec l'acétate de phénylhydrazine en excès, le diacétyle produit une *osazone*, la *diacétylosazone*, $CH^3\text{-}C(=Az^2H\text{-}C^6H^5)\text{-}C(=Az^2H\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^3$, cristallisée, fusible à 236°,

en s'altérant. Par l'emploi d'une moindre quantité de réactif, il produit la *diacétylhydrazone*, CH^3-C(=Az^{2}H-C^6H^5)-CO-CH^3, fusible à 133°.

Il s'unit à l'acide cyanhydrique pour former le nitrile de l'*acide diméthyltartrique*, $C^6H^{10}O^6$, le glyoxal donnant le nitrile tartrique dans les mêmes conditions (MM. Fittig, Daimler et Keller).

Le diacétyle s'aldolise sous l'action des alcalis dilués et chauds, c'est-à-dire qu'il se combine à lui-même en formant l'*aldol du diacétyle* :

$$2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3 \quad \text{(Aldol du diacétyle).}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Mais, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 526), l'alcool-triacétone formé perd presque immédiatement 2 molécules d'eau pour donner un composé à chaîne fermée, la *paraxyloquinone* (M. von Pechmann) :

$$CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3 = 2\,H^2O + CH^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH \quad \text{(Paraxyloquinone).}$$
$$\qquad\qquad\quad CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3 \qquad\qquad\qquad\quad CH\text{-}CO\text{-}C\text{-}CH^3$$

4. Acétyle-propionyle, CH^3-CH^2-CO-CO-CH^3. — Par des méthodes analogues on obtient d'autres diacétones α.

On produit l'acétyle-propionyle, *méthyléthyldiacétone* ou [*pentanedione* 3.4], au moyen de son oxime, l'*isonitrosodiéthylacétone*, CH^3-CH^2-CO-C(=Az-OH)-CH^3, par exemple. C'est un liquide bouillant à 108°. Les alcalis, en le condensant, produisent la *duroquinone*.

§ 16. — Acétylacétone.

$C^5H^8O^2$. CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3.

1. Formations. — L'acétylacétone, *diacétylméthane* ou [*pentanedione*-2.4], est un β-diacétone. Il a été découvert, par A. Combes, en décomposant par l'eau une combinaison solide, $C^6H^7O^3AlCl^4$, donnée par le *chlorure acétique*, CH^3-CO-Cl, au contact du chlorure d'aluminium anhydre :

$$3\,CH^3\text{-}CO\text{-}Cl + AlCl^3 = (CH^3\text{-}CO\text{-})^2{=}CH\text{-}CCl^2\text{-}O\text{-}AlCl^2 + 2\,HCl\,;$$
$$(CH^3\text{-}CO\text{-})^2{=}CH\text{-}CCl^2\text{-}O\text{-}AlCl^2 + 4\,H^2O = (CH^3\text{-}CO\text{-})^2{=}CH^2 + CO^2 + 4\,HCl + Al(OH)^3.$$

Il se produit aussi, par une méthode générale pour la production des β-diacétones, dans l'action de l'*éther éthylacétique* sur l'*acétone ordinaire* en présence de l'*alcool sodé* (M. Claisen) :

$$\underset{\text{Éther éthylacétique}}{CH^3\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5} + \underset{\text{Alcool sodé}}{C^2H^5\text{-}ONa} + \underset{\text{Diméthylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} = \underset{\text{Alcool}}{2\,C^2H^5\text{-}OH} + \underset{\text{Acétylacétonate de soude}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO\text{-}CH^3}\,;$$

$$\underset{\text{Acétylacétonate de soude}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO\text{-}CH^3} + H^2O = \underset{\text{Acétylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3} + NaOH.$$

L'acétylacétone se forme encore dans l'action du *zinc-méthyle* sur le *chlorure malonique*, en dissolution dans l'éther ordinaire (MM. Béhal et Auger) :

$$\underset{\text{Chlorure malonique}}{Cl\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}Cl} + \underset{\text{Zinc-méthyle}}{Zn{=}(CH^3)^2} = ZnCl^2 + \underset{\text{Acétylacétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3}.$$

2. Préparation. — On dissout le chlorure acétique dans 3,5 fois son poids de chloroforme sec; au liquide maintenu vers 50°, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, on ajoute peu à peu le chlorure d'aluminium anhydre, dans la proportion de 1 molécule de Al^2Cl^6 pour 6 molécules de chlorure acétique. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, on décante le chloroforme et on projette par portions dans l'eau froide le composé solide formé. On épuise au chloroforme la liqueur filtrée et on distille le produit dissous par le chloroforme, en recueillant l'acétylacétone entre 135° et 137°.

3. Propriétés. — L'acétylacétone constitue un liquide incolore, à odeur acétonique, mobile, bouillant à 137°, de densité 0,978 à 14°, soluble dans l'eau surtout quand elle est chargée d'acide chlorhydrique, miscible à l'alcool, à l'éther et au chloroforme.

4. Réactions. — L'acétylacétone, comme tous les β-dicétones (voy. p. 526), forme des combinaisons métalliques, CH^3-CO-CHM-CO-CH^3, cristallisables pour la plupart; sa solution aqueuse précipite l'acétate de cuivre, décompose le carbonate de plomb, etc., en formant des combinaisons de ce genre. Le composé cuivrique, $(C^5H^7O^2)^2$=Cu, l'*acétylacétonate de cuivre*, est un précipité bleu, cristallin.

L'acétylacétone se combine à 1 molécule d'oxyammoniaque pour donner une monoxime, l'*acétylacétonoxime*, CH^3-C(=Az-OH)-CH^2-CO-CH^3 ; celle-ci est fort instable et se détruit aussitôt en perdant de l'eau et en formant un anhydride d'oxime, le *diméthylisoxazol* (M. Claisen) :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + AzH^3O = 2\,H^2O + CH^3\text{-}\underset{\underset{O}{|}}{C}\text{=}CH\text{-}\underset{\underset{Az}{||}}{C}\text{-}CH^3$$

Acétylacétone — Diméthylisoxazol.

Le diméthylisoxazol est fort stable et résiste à l'action d'un grand nombre de réactifs. Il est liquide et bout à 142°.

On ne connaît pas de combinaison de l'acétylacétone avec 2 molécules d'oxyammoniaque.

L'acétylacétone réagit facilement sur la phénylhydrazine (voy. p. 526) en donnant un liquide huileux, jaune, insoluble, bouillant à 270°; c'est le *diméthylphénylpyrazol* (M. Knorr) :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2Az\text{-}AzH\text{-}C^6H^5 = 2\,H^2O + CH^3\text{-}C\begin{cases}\text{CH=C-}CH^3\\ \text{Az-}\underset{|}{\text{Az}}\text{-}C^6H^5\end{cases}$$

Acétylacétone — Phénylhydrazine — Diméthylphénylpyrazol.

Réduit par l'hydrogène (HI à 200°), l'acétylacétone produit le *pentane normal*. Hydrogéné par l'amalgame de sodium en milieu acide, il donne le *glycol amylénique secondaire* correspondant, CH^3-CH(OH)-CH^2-CH(OH)-CH^3 (A. Combes).

Traité par les iodures alcooliques, l'acétylacétonate de sodium donne des dérivés alkylés de l'acétylacétone (A. Combes) :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO\text{-}CH^3 + CH^3I = NaI + CH^3\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

Acétylacétonate de sodium — Méthylacétylacétone

Le *méthyl-acétylacétone* est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 165°.

§ 17. — Benzoïlacétone.

$C^{10}H^{10}O^2$. C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3.

1. Le benzoïlacétone, *phénylbutanedione*, ou *acétylbenzoïlméthane*, se forme par ébullition prolongée de l'*éther éthyl-benzoïlacétacétique* avec l'eau (MM. E. Fischer et Kuzel) :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{CO^2\text{-}C^2H^5}{|}}{CH}\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + H^2O = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + C^2H^6O + CO^2.$$

Éther éthyl-benzoïlacétacétique — Benzoïlacétone — Alcool

Il prend également naissance quand on traite par l'alcool sodé un mélange d'acétone et de benzoate d'éthyle (M. Claisen).

2. Il cristallise en petits prismes fusibles à 61°; il bout à 260°. Peu soluble

dans l'eau, il se dissout abondamment dans l'alcool et l'éther. La soude le dissout, alors qu'il est peu soluble dans le carbonate de soude et insoluble dans le bicarbonate. Le perchlorure de fer colore en rouge sa dissolution.

3. Ses réactions sont analogues à celles de l'acétylacétone.

§ 18. — Acétonylacétone.

$C^6H^{10}O^2$. $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3$.

1. L'acétonylacétone, *dicétohexane* ou [*hexanedione-2.5*] est un γ-diacétone.

Il a été découvert par M. Paal en chauffant avec l'eau, pendant une demi-heure, entre 150° et 160°, l'*acide pyrotritarique* ou *acide diméthyl-furfuranecarbonique* :

$$\underset{\text{Acide pyrotritarique}}{CH^3-C(-O-)=CH-C(CO^2H)=C-CH^3} + H^2O = \underset{\text{Acétonylacétone}}{CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3} + CO^2.$$

Il se produit encore lorsqu'on chauffe à 100° pendant quelques heures l'*éther diacétosuccinique*, $C^8H^8O^6(C^2H^5)^2$, avec la soude très diluée, employée en quantité exactement correspondante (M. Knorr) :

$$\underset{\text{Éther diéthyldiacétosuccinique}}{C^2H^5-CO^2-CH(CH^3-CO)-CH(CO-CH^3)-CO^2-C^2H^5} + 4NaOH = \underset{\text{Acétonylacétone}}{CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3} + \underset{\text{Alcool}}{2C^2H^5-OH} + 2CO^3Na^2.$$

2. Propriétés. — L'acétonylacétone constitue un liquide incolore, à odeur agréable, de densité 0,9955 à 12°, bouillant à 188°, miscible avec l'eau, l'alcool et l'éther.

3. Réactions. — L'acétonylacétone subit, sous l'influence de divers réactifs, des transformations intéressantes parce qu'elles conduisent à la production de dérivés alkylés de divers composés hétérocycliques, présentant des constitutions analogues entre elles : la furfurane, le pyrrol et le thiophène.

Distillé sur le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique, l'acétonylacétone perd de l'eau et se change en *diméthylfurfurane*, C^6H^8O (M. Knorr) :

$$\underset{\text{Acétonylacétone}}{CH^2(-CO-CH^3)-CH^2(-CO-CH^3)} = \underset{\text{Diméthylfurfurane}}{CH=C(CH^3)\diagdown O \diagup CH=C(CH^3)} + H^2O.$$

Chauffé avec le sulfure de phosphore, générateur d'hydrogène sulfuré, il donne le *diméthylthiophène*, C^6H^8S (M. Paal) :

$$\underset{\text{Acétonylacétone}}{CH^2(-CO-CH^3)-CH^2(-CO-CH^3)} + H^2S = \underset{\text{Diméthylthiophène}}{CH=C(CH^3)\diagdown S \diagup CH=C(CH^3)} + 2H^2O.$$

Chauffé avec l'ammoniaque en solution alcoolique, il se change en *diméthylpyrrol*, C^6H^9Az (MM. Paal et Schneider) :

$$\underset{\text{Acétonylacétone}}{CH^2(-CO-CH^3)-CH^2(-CO-CH^3)} + AzH^3 = \underset{\text{Diméthylpyrrol}}{CH=C(CH^3)\diagdown AzH \diagup CH=C(CH^3)} + 2H^2O.$$

L'oxyammoniaque produit, avec l'acétonylacétone, une dioxime, l'*acétonylacétonedioxime*, $CH^3-C(=Az-OH)-CH^2-CH^2-C(=Az-OH)-CH^3$; celle-ci est en cristaux incolores, fusible à 136°, soluble dans l'eau chaude.

Avec la phénylhydrazine, l'acétonylacétone donne une osazone, l'*acétonylacétone-dihydrazone*, $CH^3-C(=Az^2H-C^6H^5)-CH^2-CH^2-C(=Az^2H-C^6H^5)-CH^3$, assez instable.

§ 19. — Dibenzoïle.

$C^{14}H^{10}O^2$. $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$.

1. Le dibenzoïle, *diphénylglyoxal*, *benzile* ou [*diphényléthanedione*], est un α-diacétone. Ce composé a été obtenu d'abord par Laurent en oxydant la *benzoïne*, $C^6H^5-CH(OH)-CO-C^6H^5$, alcool-acétone correspondant, dérivé par aldolisation de l'aldéhyde benzoïque (voy. p. 498) :

$$C^6H^5-CH(OH)-CO-C^6H^5 + O = C^6H^5-CO-CO-C^6H^5 + H^2O.$$

Il se produit également quand on traite le *chlorure benzoïque*, $C^6H^5-CO-Cl$, par l'amalgame de sodium (M. Klinger) :

$$2\,C^6H^5-CO-Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + C^6H^5-CO-CO-C^6H^5.$$

2. On le prépare en oxydant la benzoïne par 2 fois son poids d'acide nitrique concentré, lavant à l'eau le produit et le purifiant par cristallisation dans l'alcool (Zinin).

3. Le benzile cristallise en prismes hexagonaux, jaunes, souvent creux, fusibles à 95°. Il bout vers 348° en s'altérant.

Chauffé avec la potasse alcoolique, ou traité par la potasse fondante, il s'hydrate en même temps qu'il subit une transposition moléculaire ; il est changé ainsi en *acide benzilique* ou *acide diphénylglycolique*, $(C^6H^5)^2=C(OH)-CO^2H$.

Les réducteurs (Zn et HCl) le changent en *benzoïne*.

Oxydé, il donne 2 molécules d'*acide benzoïque*, $C^6H^5-CO^2H$.

Traité par l'oxyammoniaque, il forme *deux monoximes* isomères, $C^6H^5-C(=Az-OH)-CO-C^6H^5$: l'une est fusible à 138°, et l'autre à 114°. Il produit en outre *trois dioximes* isomères entre elles, $C^6H^5-C(=Az-OH)-C(=Az-OH)-C^6H^5$, fondant respectivement à 237°, 207° et 165°. L'existence de ces isomères multipliés a donné lieu à de nombreuses hypothèses. Les trois dioximes, en perdant de l'eau, fournissent un seul et même anhydride, la *diphénylfurazane*, fusible à 94° :

$$\underset{\text{(Dibenzoïledioxime)}}{\begin{matrix}HO-Az=C-C^6H^5\\ HO-Az=C-C^6H^5\end{matrix}} = H^2O + O\begin{matrix}\diagup Az=C-C^6H^5\\ \diagdown Az=C-C^6H^5\end{matrix}\ \text{(Diphénylfurazane)}$$

4. Isomère. — Dans l'action de l'amalgame de sodium sur la solution éthérée de chlorure benzoïque, un isomère du dibenzoïle prend naissance en même temps que celui-ci : c'est l'*isobenzile*. Cet isomère constitue des aiguilles incolores, fusibles à 156°. Il bout vers 314°.

§ 20. — Naphtodiacétone.

$C^{10}H^6O^2$. $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO-CO\\ \diagdown CH=CH\end{matrix}$ $\begin{matrix}CH=CH-C-CO-CO\\ CH=CH-C-CH=CH\end{matrix}$

1. Cette substance est appelée souvent *orthonaphtoquinone* ou *naphtoquinone-β* ; c'est, en effet, un isomère de la *paranaphtoquinone* ou *naphtoquinone vraie* (voy. ce mot). Elle a été découverte par MM. Stenhouse et Groves.

2. On l'obtient en oxydant par l'acide chromique ou par le perchlorure de fer l'*amidonaphtol*, $AzH^2{}_2-C^{10}H^8-OH_4$.

3. Le naphtodiacétone constitue des lamelles rouges, inodores, non volatilisables avec la vapeur d'eau, se décomposant dès 120°.

Par oxydation prolongée, au moyen de l'acide nitrique, ce diacétone produit de l'*acide orthophtalique*, $CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$.

Avec l'oxyammoniaque il donne une *dioxime*, $C^{10}H^6{\equiv}(=Az\text{-}OH)^2$, cristallisée en aiguilles jaunes, fusible à 166° en perdant de l'eau.

§ 21. — Diphénylènediacétone.

$C^{14}H^8O^2$. $\quad C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4$.

1. Le diphénylènediacétone ou *oxanthracène* appartient à un groupe de diacétones très différents des précédents. Ce composé a été découvert en 1834 par Laurent, qui l'avait appelé *anthracénuse*. Il a été étudié surtout par MM. Graebe et Liebermann qui l'ont d'abord considéré comme une quinone et nommé *anthraquinone*. Cette dénomination lui est conservée le plus souvent aujourd'hui, bien que sa fonction diacétonique soit seule admise (M. Zincke, M. Fittig).

2. Formations. — Le diphénylènediacétone se forme : 1° Dans toutes les oxydations de l'*anthracène* ou de ses dérivés, et particulièrement dans l'action sur ce carbure de l'acide nitrique (Anderson), de l'acide chromique (MM. Graebe et Liebermann), du chlore ou du brome en présence de l'eau (M. Claus), etc. :

$$\underset{\text{Anthracène}}{C^6H^4\begin{<}{CH}{CH}\end{>}C^6H^4} + 3\,O = \underset{\text{Diphénylènediacétone}}{C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4} + H^2O.$$

2° Dans l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur un mélange de *chlorure phtalique* et de *benzine*, par une réaction analogue à beaucoup d'autres signalées plus haut comme productrices d'acétones (MM. Friedel et Crafts) :

$$\underset{\text{(Chlorure phtalique)}}{C^6H^4\begin{<}{CO\text{-}Cl}{CO\text{-}Cl}\end{>}} + C^6H^6 = C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4 + 2\,HCl.$$

Le même résultat peut d'ailleurs être obtenu en chauffant le chlorure phtalique et la benzine avec le zinc en poussière (M. Piccard).

3° En oxydant l'*orthophényltolylacétone* par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique (MM. Behr et van Dorp) :

$$\underset{\text{Phényltolylacétone}}{C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3} + 3\,O = C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4 + 2\,H^2O.$$

4° En distillant sur l'anhydride phosphorique l'*acide orthobenzoïlebenzoïque*, qui est un acide-acétone (MM. Behr et van Dorp) :

$$\underset{\text{(Acide benzoïlebenzoïque)}}{C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H} = C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4 + H^2O.$$

5° Dans la distillation du *benzoate de chaux;* il est alors accompagné d'une petite quantité de benzone et de benzine ; il résulte ainsi d'une déshydratation de l'acide benzoïque (MM. Kékulé et Franchimont) :

$$\underset{\text{(Acide benzoïque)}}{2\,C^6H^5\text{-}CO^2H} = C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4 + 2\,H^2O.$$

6° Dans la distillation sèche du *phtalate de chaux* (M. Panaotovits) :

$$\underset{\text{(Phtalate de Ca)}}{2\,C^6H^4\begin{<}{CO^2}{CO^2}\end{>}Ca} = C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^4 + 2\,CO^3Ca.$$

3. Préparation. — 1° On traite la solution de 1 partie d'anthracène dans l'acide acétique cristallisable, par 2 parties de bichromate de potasse pulvérisé. On termine la réaction, commencée à froid, en chauffant au voisinage de l'ébul-

lition. Quand l'acide chromique cesse de se réduire, on précipite par l'eau, on lave le produit et on le purifie par sublimation (MM. Graebe et Liebermann).

2° On peut encore mélanger 1 partie d'anthracène avec 5 parties d'alcool, porter à l'ébullition et ajouter du brome peu à peu, d'abord jusqu'à dissolution complète du carbure, puis en petit excès. Après refroidissement, on lave le produit déposé, d'abord à l'alcool froid, puis à la soude diluée ; enfin on le sublime.

3° L'industrie fabrique l'anthraquinone en délayant 1 partie d'anthracène dans 16 parties d'eau contenant 1 partie de bichromate de potasse; on porte à l'ébullition, puis on ajoute peu à peu au mélange chaud 1,5 partie d'acide sulfurique à 66°, préalablement ramené à 54° par addition d'eau. La chaleur de la réaction maintient l'ébullition. On chauffe ensuite jusqu'à réduction complète de l'acide chromique. On filtre le produit insoluble, on le lave et on le sublime.

4. Propriétés. — L'anthraquinone constitue des aiguilles jaune d'or, de densité 1,42 environ, fusibles à 273°, sublimables à une température élevée, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la benzine bouillante, insolubles dans la potasse.

5. Réactions. — C'est un corps fort stable. Les réactifs oxydants ordinaires ne l'attaquent que difficilement. A 250° la potasse solide le change en sel de l'*acide benzoïque* (MM. Graebe et Liebermann) :

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}\end{>}C^6H^4 + 2\,KOH = 2\,C^6H^5\text{–}CO^2K \text{ (Benzoate de K).}$$

6. Réduit par le zinc en poussière, dans une liqueur alcaline, il donne l'acétone-alcool secondaire correspondant, l'*oxanthranol*, $C^{14}H^{10}O^2$, et son isomère, l'*anthrahydroquinone;* l'acide chlorhydrique précipite le dernier en flocons jaunes, qui s'oxydent à l'air en régénérant l'anthraquinone :

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}\end{>}C^6H^4 + H^2 = C^6H^4\begin{<}{}^{CH(OH)}_{CO}\end{>}C^6H^4 \text{ (Oxanthranol)};$$

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}\end{>}C^6H^4 + H^2 = C^6H^4\begin{<}{}^{C(OH)}_{C(OH)}\end{>}C^6H^4 \text{ (Anthrahydroquinone).}$$

La réduction poussée plus loin par les mêmes agents fournit l'*anthranol :*

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}\end{>}C^6H^4 + 2\,H^2 = H^2O + C^6H^4\begin{<}{}^{C(OH)}_{CH}\end{>}C^6H^4 \text{ (Anthranol).}$$

Enfin, par une réduction plus avancée encore, il se forme ensuite de l'*hydranthranol* et de l'*hydrure d'anthracène :*

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}\end{>}C^6H^4 + 3\,H^2 = H^2O + C^6H^4\begin{<}{}^{CH(OH)}_{CH^2}\end{>}C^6H^4 \text{ (Hydranthranol)};$$

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}\end{>}C^6H^4 + 4\,H^2 = 2\,H^2O + C^6H^4\begin{<}{}^{CH^2}_{CH^2}\end{>}C^6H^4 \text{ (Hydrure d'anthracène).}$$

La réduction par l'acide iodhydrique à 150° produit de l'anthracène.

7. Le diphénylènediacétone donne, avec les halogènes, de nombreux dérivés de substitution. Le brome, qui n'agit pas à froid, forme à 100° la *dibromo-anthraquinone* α, $C^{14}H^6Br^2O^2$; celle-ci cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 236°. Chauffé à 160° avec une solution de potasse caustique, ce dérivé dibromé donne l'alizarine, matière colorante fournie par la garance (voy. *Alizarine*).

8. Lorsqu'on chauffe, vers 250°, 1 partie d'anthraquinone avec 2 ou 3 parties d'acide sulfurique concentré, il se produit un acide monosulfoné, l'*acide β-anthraquinone-monosulfonique*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^3-SO^3H_2$; celui-ci cristallise dans l'eau en lamelles incolores ; la fusion potassique le change d'abord en *oxyanthraquinone* β, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^3-OH_2$, puis en produits d'oxydation plus avancée, et principalement en *alizarine* ou *dioxyanthraquinone*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^2=(OH)^2_{1.2}$.

En faisant agir 4 ou 5 parties d'acide sulfurique sur 1 partie d'anthraquinone, pendant un temps prolongé, il se forme deux dérivés disulfonés, les *acides anthraquinone-disulfoniques* α et β, $C^{14}H^6O^2=(SO^3H)^2$, qu'on peut séparer par cristallisation de leurs sels. L'isomère α, traité par la potasse fondante, fournit directement un diacétone-phénol, l'*acide anthraflavique*, $OH_6-C^6H^3=(CO)^2-C^6H^3-OH_2$, puis un diacétone-triphénol, la *flavopurpurine*, $OH_6-C^6H^3=(CO)^2=C^6H^2=(OH)^2_{1.2}$, par une oxydation ultérieure. L'isomère β fournit directement l'*acide isoanthraflavique*, $OH_7-C^6H^3=(CO)^2=C^6H^3-OH_2$, diacétone-diphénol comme l'acide anthraflavique et comme lui isomère de l'alizarine ; par l'oxydation poussée plus loin, on obtient l'*anthrapurpurine*, $OH_7-C^6H^3=(CO)^2=C^6H^2=(OH)^2_{1.2}$.

Deux autres acides anthraquinone-disulfoniques, les isomères γ et δ, s'obtiennent indirectement par oxydation des deux acides anthracène-disulfoniques (voy. p. 186). Oxydés par la potasse fondante, ils donnent respectivement, le premier, la *chrysazine*, $OH_6-C^6H^3=(CO)^2=C^6H^3-OH_1$, et, le second, l'*anthrarufine*, $OH_5-C^6H^3=(CO)^2=C^6H^3-OH_1$; ces deux derniers corps sont d'autres isomères de l'alizarine, présentant les mêmes fonctions qu'elle. Par oxydation ultérieure, ils donnent tous deux l'*oxychrysazine* ou *oxyanthrarufine*, de formule $OH_5-C^6H^3=(CO)^2=C^6H^2=(OH)^2_{1.2}$.

L'industrie prépare en grand les deux acides anthraquinone-disulfoniques α et β, à l'état de mélange, et surtout l'acide *anthraquinone-monosulfonique* β ; elle les utilise pour la fabrication de l'alizarine et de la purpurine.

9. L'acide nitrique fumant produit, avec le diphénylènediacétone, des dérivés nitrés. L'*anthraquinone mononitrée*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^3-AzO^2$, obtenue ainsi, est cristallisée et fond à 230°. L'*anthraquinone dinitrée*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^2=(AzO^2)^2$, est fusible à 280° ; elle engendre avec beaucoup de carbures d'hydrogène, à la manière de l'acide picrique, des combinaisons cristallisées (*réactif de Fritsche*). Par réduction, ces dérivés nitrés engendrent des alcalis.

10. Avec l'oxyammoniaque, l'anthraquinone donne l'*anthraquinonoxime* ou *isonitroso-anthraquinone*, $C^6H^4\begin{<}{}^{C(=Az-OH)}_{CO}\end{>}C^6H^4$, cristallisée en aiguilles jaunes, fusible à 224°, commençant à se sublimer dès 200°.

CHAPITRE III

CAMPHRES

§ 1er. — Camphres en général.

1. Nous désignerons ici, sous le nom générique de *camphres*, un groupe d'aldéhydes particuliers, dérivés des carbures camphéniques et des carbures congénères (voy. p. 190). Le camphre ordinaire en est le type. Dans ces aldéhydes, la fonction aldéhydique est dépendante du groupement hydrocarboné relativement saturé, c'est-à-dire du groupement hydroaromatique et non d'un groupement hydrocarboné de tout autre genre, uni au premier.

Ainsi définis, les composés dont il s'agit sont caractérisés dans leurs formules par la nature particulière de la chaîne fermée, de la chaîne hydrocyclique, dont le carbonyle, -CO-, fait partie (voy. p. 191). Ce caractère conduit à en rapprocher certains acétones qui, dérivant de carbures ou d'alcools hydroaromatiques, présentent la même particularité.

On en éloigne, au contraire, les aldéhydes primaires et secondaires, dérivés de carbures comportant une chaîne fermée hydroaromatique, mais dont les fonctions aldéhydiques dépendent d'un groupement hydrocarboné différent, uni à la chaîne fermée hydrobenzénique.

2. Les camphres sont, pour la plupart des produits de l'organisme végétal.

On les forme par l'oxydation des carbures hydroaromatiques :

(Camphène droit) $C^{10}H^{16} + O = C^{10}H^{16}O$ (Camphre ordinaire).

Ils se produisent encore par l'oxydation des alcools correspondants :

(Menthol) $C^{10}H^{20}O + O = H^2O + C^{10}H^{18}O$ (Menthone)

(Alcool campholique) $C^{10}H^{18}O + O = H^2O + C^{10}H^{16}O$ (Camphre ordinaire).

3. Les camphres donnent les réactions d'addition qui caractérisent les composés aldéhydiques en général. Ils donnent, en outre, d'autres réactions d'addition dues à la nature propre de l'hydrocarbure qui les constitue, celui-ci étant plus ou moins éloigné de la saturation et, par suite, susceptible d'entrer dans des combinaisons par lesquelles il se sature de plus en plus.

C'est surtout de cet ordre de faits que résultent les diverses réactions qui donnent au groupe sa physionomie spéciale. On verra plus loin que l'oxydation notamment transforme certains camphres en acides. C'est ainsi que le camphre ordinaire, le prototype du groupe, sous l'action du sodium et de l'oxygène, donne du camphate de sodium monobasique, précisément à la manière des aldéhydes primaires :

(Camphre ordinaire) $2\,C^{10}H^{16}O + 2\,Na + 3\,O = H^2O + 2\,C^{10}H^{15}NaO^2$ (Camphate de Na).

D'autre part, en s'unissant aux éléments de l'eau, le même camphre se change en un acide monobasique, l'acide campholique (Delalande) :

(Camphre ordinaire) $C^{10}H^{16}O + H^2O = C^{10}H^{18}O^2$ (Acide campholique

Enfin par fixation de 3 O le camphre ordinaire est changé en un acide bibasique, l'acide camphorique (Kosegarten) :

(Camphre ordinaire) $C^{10}H^{16}O + 3\,O = C^{10}H^{16}O^4$ (Acide camphorique).

Aucun des aldéhydes secondaires proprement dits ne présente des réactions semblables.

Une autre différence entre les camphres et les acétones résulte des indications que l'on trouvera dans l'étude individuelle de ces divers composés sur les dégagements de chaleur accompagnant les réactions caractéristiques qui viennent d'être citées : ces mouvements calorifiques sont, pour les camphres, de même ordre de grandeur que ceux qui répondent aux réactions analogues, effectuées sur les aldéhydes primaires.

Ces faits justifient donc la séparation des camphres d'avec les acétones.

4. Les camphres d'origine naturelle, connus aujourd'hui, se rattachent tous aux carbures camphéniques, c'est-à-dire à des carbures que l'on a rapprochés des divers hydrocymènes (voy. p. 194). A ce point de vue, on peut les ranger dans 3 groupes, d'après l'état de saturation des carbures auxquels ils se rapporteraient.

1° Camphres dérivés d'un *dihydrocymène*, $C^{10}H^{16}$, ou *cétodihydrocymènes* :

Carvones	$C^{10}H^{14}O$

2° Camphres dérivés d'un *tétrahydrocymène*, $C^{10}H^{18}$, ou *cétotétrahydrocymènes* :

Camphres proprement dits	$C^{10}H^{16}O$
Fenchones	»
Pulégone	»
Dihydrocarvone	»

3° Camphres dérivés d'un *hexahydrocymène*, $C^{10}H^{20}$, ou *cétohexahydrocymènes* :

Menthones	$C^{10}H^{18}O$
Tanacétone	»
Tétrahydrocarvone	»

5. A la suite des camphres dérivés des hydrocymènes, nous étudierons certains composés du même genre, qui se rattachent aux autres carbures hydroaromatiques ou, plus généralement encore, aux autres carbures relativement saturés, tels que les paraffènes et les naphtènes. Ces dérivés des carbures hydrocycliques sont souvent appelés aujourd'hui *cyclanones*.

La génération des cyclanones se réalise, d'une manière générale, comme celle des acétones ; on les obtient notamment par une élimination d'hydrogène opérée sur les alcools correspondants. Ils prennent, en outre, naissance dans une réaction qui présente un certain intérêt théorique, à cause du lien particulièrement net qu'elle établit entre composés dits à chaîne ouverte et composés dits à chaîne fermée. Les cyclanones se produisent, en effet, quand on applique aux acides bibasiques de la série oxalique la réaction ordinaire de production des acétones, c'est-à-dire la décomposition du sel de calcium par la chaleur (MM. Dale et Schorlemmer) :

$$\begin{matrix} CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO^2 \\ | \\ CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO^2 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ca \;=\; \begin{matrix} CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2 \\ | \\ CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CO + CO^3Ca\,;$$

Subérate de calcium — Subérone

$$CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO^2 \\ \diagdown CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO^2\end{matrix}\!\!\diagdown Ca \;=\; CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup CH^2\text{–}CH^2 \\ \diagdown CH^2\text{–}CH^2\end{matrix}\!\!\diagdown CO + CO^3Ca\,;\ \text{etc.}$$

Pimélate de calcium — Pimélone

On admet, dans la notation, qu'en perdant de l'eau et du gaz carbonique aux dépens des deux fonctions acides, la chaîne ouverte de l'acide devient chaîne fermée dans le cyclanone :

$$CH^2\begin{cases}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO^2H\\CH^2\text{–}CH^2\text{–}CO^2H\end{cases} = CH^2\begin{cases}CH^2\text{–}CH^2\\CH^2\text{–}CH^2\end{cases}CO + CO^2 + H^2O.$$

Nous décrirons plus loin, comme exemples, quelques corps de ce genre.

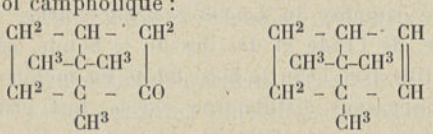
6. Nous étudierons en premier lieu les camphres proprement dits. Ils sont les mieux connus et servent de types pour tout le groupe.

§ 2. — Camphres proprement dits.

$C^{10}H^{16}O$. $\quad$ $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{–}CH\!<\!\begin{matrix}CH^2\text{–}CO\\CH^2\text{–}CH\end{matrix}\!\!>\!C\text{–}CH^3$.

1. Les camphres proprement dits sont les aldéhydes des alcools campholiques ou bornéols (voy. p. 314). Ils dérivent d'un carbure camphénique, $C^{10}H^{16}$, susceptible d'être envisagé comme un *tétrahydrocymène*, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{–}CH\!<\!\begin{matrix}CH^2\text{–}CH^2\\CH^2\text{–}CH\end{matrix}\!\!>\!C\text{–}CH^3$.

2. Leur nature a fait l'objet, dans ces dernières années, d'un très grand nombre de recherches, sans qu'on soit encore bien fixé sur elle. On leur a dès lors attribué des formules assez diverses, mais toujours en relation étroite avec celle citée plus haut. Ces formules doivent d'ailleurs tenir compte des liens qui rattachent les camphres aux carbures camphéniques, dérivés eux-mêmes des carbures C^5H^8 par condensation moléculaire (voy. p. 190), aux alcools campholiques (voy. p. 314) et aussi aux acides qu'ils engendrent par oxydation (voy. ci-dessus). L'une des plus usitées aujourd'hui est la suivante, due à M. Bredt ; nous en rapprochons celles attribuées par le même auteur au camphène et à l'alcool campholique :



Camphre — Camphène — Alcool campholique

3. Les camphres proprement dits sont au nombre de 3 ; ils diffèrent surtout entre eux par l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée. L'un est dextrogyre ; c'est le plus important dans la pratique. Le deuxième est lévogyre ; le troisième est inactif par compensation. Chacun d'eux correspond ainsi à un des trois alcools campholiques (voy. p. 314). Comme pour ces derniers, on a expliqué leurs isoméries par des considérations stéréochimiques.

I. — *Camphre droit.*

1. Le camphre droit, *camphre ordinaire* ou *camphre du Japon*, est connu en Asie depuis une antiquité reculée ; il a été importé en Europe au v^e^ siècle. Son étude chimique, commencée par Th. de Saussure, a été continuée par Liebig, par Dumas et par Pelouze. Ce dernier l'a obtenu artificiellement, en 1840, en oxydant le camphre de Bornéo ; mais la fonction aldéhydique du camphre et sa transformation en alcool campholique n'ont été établies que plus tard, en 1859, par M. Berthelot, qui a, en outre, réalisé la synthèse du camphre par l'oxydation du camphène.

Le camphre droit est assez répandu dans l'organisme végétal, soit isolé, soit mélangé au camphre gauche. On le rencontre dans les essences de *Laurus camphora*, de romarin, de lavande, de sauge, etc.

2. Formations. — 1° Le camphre ordinaire peut être formé en oxydant l'*alcool camphol*ique *droit* (Pelouze), ou ses isomères, l'*isobornéol gauche* et l'*isocamphénol droit :*

$$\underset{\text{(Alcool campholique)}}{C^{10}H^{18}O} + O = H^2O + \underset{\text{(Camphre)}}{C^{10}H^{16}O}$$

La première de ces réactions est accompagnée d'un dégagement de + 16,7 Calories.

2° Il résulte de l'oxydation du *camphène droit*, laquelle dégage + 54,5 Calories (M. Berthelot) :

$$\underset{\text{(Camphène)}}{C^{10}H^{16}} + O = \underset{\text{(Camphre)}}{C^{10}H^{16}O}$$

Cette dernière réaction constitue une synthèse du camphre; elle s'effectue en traitant le camphène soit par la mousse de platine et l'oxygène libre, soit par l'acide chromique. Dans ce dernier cas, on réussit mieux en chauffant pendant un certain temps un mélange de camphène, de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (M. Riban).

3° On l'obtient encore en distillant un mélange de *camphate* et de *formiate* de chaux (de Montgolfier) :

$$\underset{\text{Camphate}}{(C^{10}H^{15}O^2)^2{=}Ca} + \underset{\text{Formiate}}{(CHO^2)^2{=}Ca} = 2\,\underset{\text{Camphre}}{C^{10}H^{16}O} + 2\,CO^3{=}Ca.$$

4° Le camphre se produit quand on décompose par la chaleur le sel de plomb de l'*acide homocamphorique* (M. Haller), un dérivé du camphre cyané (voy. p. 541) :

$$\underset{\text{Homocamphorate de Pb}}{C^8H^{14}\!\begin{cases}CH^2{-}CO^2\\CO^2\end{cases}\!Pb} = CO^2 + \underset{\text{Camphre}}{C^8H^{14}\!\begin{cases}CH^2\\CO\end{cases}} + PbO.$$

3. Préparation. — On extrait le camphre du *Laurus camphora*, arbre de la Chine, du Japon, de l'Indo-Chine, de l'Inde et des îles de la Sonde, actuellement cultivé en Floride. On distille avec l'eau le bois débité en menus fragments. On se sert pour cela d'appareils distillatoires variés, fort primitifs d'ordinaire, mais qui se perfectionnent actuellement, surtout au Japon. La vapeur d'eau entraîne une essence volatile ; celle-ci se concrète en grande partie pendant le refroidissement. Les cristaux séparés de l'huile volatile qui les baigne sont simplement égouttés sur des filtres grossiers, formés d'une couche de paille de riz; ils constituent le *camphre brut;* le bois en fournit environ 3 pour 100. L'*huile de camphre*, dont ils ont été séparés, retient une forte proportion de camphre avec des carbures camphéniques et du safrol (voy. p. 443); elle est brûlée pour l'éclairage par les Asiatiques.

L'essence distillée des feuilles du *Laurus camphora* peut contenir jusqu'à 75 pour 100 de camphre (M. Hooper). Le camphre pourrait donc être obtenu sans détruire l'arbre, ce qu'exige la méthode actuelle d'extraction.

En Europe le camphre brut est *raffiné*. A cet effet, on l'exprime fortement pour éliminer l'huile de camphre et l'eau qu'il retient, on l'additionne d'une petite proportion de chaux (3 à 5 pour 100) et on le sublime. On le chauffe d'abord rapidement vers 120°, dans des matras aplatis (*fig.* 59), plongés jusqu'au col dans un bain de sable; après avoir ainsi chassé l'humidité, on découvre la partie supérieure des matras, on ferme leurs cols par un bouchon de papier, et

l'on élève peu à peu la température du fond jusque vers 210° : le camphre fond, distille et se condense sur la paroi supérieure du verre, celle-ci se trouvant refroidie par l'air. Il produit ainsi des pains qui prennent extérieurement la forme de la partie supérieure des matras.

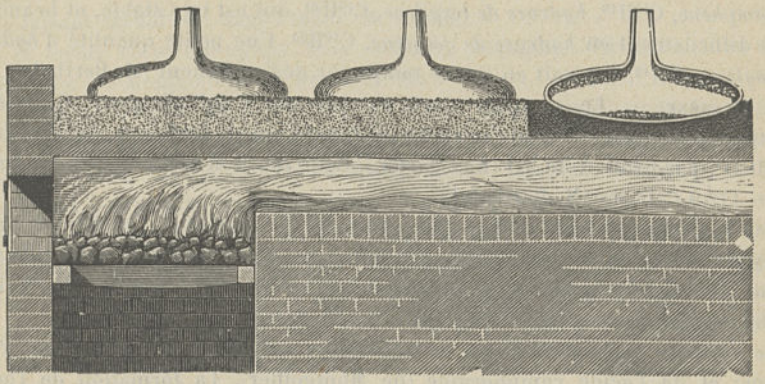


Fig. 59. — Raffinage du camphre.

4. Propriétés. — Le camphre se présente d'ordinaire en masses cristallines, translucides, douées d'une odeur propre et d'une saveur brûlante. A 0° sa densité est égale à celle de l'eau; mais elle diminue plus rapidement que cette dernière, à mesure que la température s'élève (D = 0,992 à 10°). Il fond à 175° et bout à 204°. Il se sublime abondamment dès la température ordinaire et forme parfois ainsi des cristaux très nets, dérivés d'un prisme hexagonal régulier.

Il est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique pourtant son odeur. Jeté en petits fragments à la surface de ce liquide, le camphre prend un mouvement giratoire. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, le sulfure de carbone, l'acide acétique, les huiles grasses et volatiles. Il est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire varie avec la nature du dissolvant et avec la concentration des dissolutions; en solution dans l'alcool absolu à p pour 100, on a $\alpha_D = + 54°,58 - 0,1614\,p + 0,000369\,p$ (M. Landolt). Sa chaleur de combustion est + 1.413,7 Calories.

5. Action de la chaleur. — Le camphre est très stable sous l'action de la chaleur; toutefois, vers 300°, il se change lentement en camphre inactif, par une transformation qui est générale pour les substances optiquement actives (M. Jungfleisch).

6. Hydrogène. — L'hydrogène naissant se fixe sur le camphre et le change en *alcool camphol*ique, $C^{10}H^{18}O$ (M. Berthelot). C'est ainsi que le camphre, chauffé vers 180° avec une solution alcoolique de potasse, se transforme en *alcool camphol*ique et *acide camphique*, par une réaction analogue à celles signalées plus haut pour divers aldéhydes primaires :

$$\underset{\text{Camphre}}{2\,C^{10}H^{16}O} + H^2O = \underset{\text{Alc. campholique}}{C^{10}H^{18}O} + \underset{\text{Ac. camphique}}{C^{10}H^{16}O^2}.$$

L'hydrogénation s'effectue encore lorsqu'on traite par le sodium le camphre dissous dans un hydrocarbure : il se forme du *camphre sodé*, $C^{10}H^{15}NaO$, et l'hydrogène déplacé se fixe sur une autre portion du camphre, qu'il transforme en alcool correspondant (M. Baubigny).

L'acide iodhydrique, à 280°, change progressivement le camphre en *hydrure de camphène*, $C^{10}H^{18}$, *hydrure de terpilène*, $C^{10}H^{20}$, qui est très stable, et beaucoup plus difficilement en *hydrure de décylène*, $C^{10}H^{24}$. Une petite quantité d'*hydrure d'amylène*, C^5H^{12}, reparaît en même temps par dédoublement (M. Berthelot).

7. Oxygène. — Le camphre droit s'oxyde assez difficilement. Cependant l'action prolongée de l'acide nitrique le transforme en *acide camphorique droit*, $C^{10}H^{16}O^4$, par fixation de 3 O (Kosegarten). Cette réaction entraîne le dégagement de + 172,9 Calories (M. Berthelot).

Par ébullition avec un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, l'oxydation est poussée plus loin ; elle donne du gaz carbonique, de l'acide acétique, de l'*acide camphoronique* ou *acide triméthyl-tricarballylique*, $C^9H^{14}O^6$, deux *acides oxycamphoroniques*, $C^9H^{14}O^7$, etc. (M. Kachler).

Le camphre sodé, $C^{10}H^{15}NaO$, se transforme à l'air en sels de l'*acide camphique* et de l'acide camphorique (de Montgolfier). La formation de l'acide camphique par fixation de O sur le camphre dégage + 48,8 Calories (M. Berthelot).

Oxydé indirectement, le camphre fournit en outre l'*acide camphanique*, $C^{10}H^{14}O^4$; celui-ci, qui est à la fois acide monobasique et lactone, résulte aussi de l'action de l'eau sur l'acide monobromocamphorique, $C^{10}H^{15}BrO^4$.

Indirectement encore, le camphre fournit les *acides campholéniques*, C^9H^{15}-CO^2H, par transformation de la camphroxime.

8. Chlore. — Directement, le chlore n'agit guère sur le camphre pur, même à chaud.

Deux *camphres monochlorés*, $C^{10}H^{15}ClO$, se forment quand on fait agir le chlore sur le camphre dissous dans l'alcool absolu (M. Cazeneuve). L'un, le *camphre monochloré* α, constitue des prismes clinorhombiques, fusibles à 94° ; il bout vers 244°. L'autre, le *camphre monochloré* β, est mou, cristallisé, fusible à 100°, altérable à l'ébullition vers 237°. Un troisième isomère, le *camphre monochloré* γ, se forme dans l'action de l'acide hypochloreux sur le camphre (M. Wheeler) ; il est en cristaux mous, fusibles à 125°.

Par une action prolongée du chlore, en présence de l'alcool absolu, il se forme deux *camphres dichlorés*, $C^{10}H^{14}Cl^2O$, et un *camphre trichloré*, $C^{10}H^{13}Cl^3O$ (M. Cazeneuve).

Le perchlorure de phosphore transforme à froid le camphre en *chlorure de camphre*, $C^{10}H^{16}Cl^2$, cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles, fusible à 155° (M. Spitzer) :

$$C^{10}H^{16}O + PCl^5 = POCl^3 + C^{10}H^{16}Cl^2.$$

En agissant simultanément, le chlore et le perchlorure de phosphore donnent des dérivés de substitution, principalement le *camphre tétrachloré*, $C^{10}H^{12}Cl^4O$, et le *camphre sexchloré*, $C^{10}H^{10}Cl^6O$ (M. Claus).

9. Brome. — A froid, le brome s'unit au camphre pour former un *bromure de camphre*, $C^{10}H^{16}OBr^2$, cristallisé, peu stable (Laurent).

Lorsqu'on fait agir le brome à chaud sur le camphre, il se produit des dérivés de substitution. Le *camphre monobromé* α, $C^{10}H^{15}BrO$ (M. Perkin), cristallisé en belles aiguilles incolores, fusible à 76°, bouillant à 274°. Il s'obtient en laissant réagir pendant quelques heures 30 parties de camphre et 32 parties de brome dissous dans 18 parties de chloroforme ; on distille pour détruire le *bromure de camphre*, $C^{10}H^{16}OBr^2$, formé d'abord; on purifie le produit en le lavant à l'alcool et le faisant cristalliser dans l'éther (M. Keller).

Il se forme en même temps deux *camphres dibromés*, $C^{10}H^{14}Br^2O$, tous deux cristallisés (de Montgolfier, M. Kachler). Etc.

Un *camphre monobromé* β se forme, en même temps que l'isomère précédent, quand on fait agir le brome sur le camphre dissous dans l'alcool; il fond à 61°.

Enfin l'action de l'acide hypobromeux sur le camphre fournit le *camphre monobromé* γ, cristallisé et fusible à 145° (M. Cazeneuve).

On a décrit aussi des camphres à la fois chlorés et bromés.

10. Iode. — L'iode ne donne pas, comme les autres halogènes, de dérivés de substitution stables. A chaud, il enlève H^2 au camphre et le change en *carvacrol* (voy. p. 425) ; en même temps il se fait divers hydrocarbures en moindre quantité (MM. Armstrong et Miller) :

$$\underset{\text{Camphre}}{CH^3\diagdown CH^3\diagup CH\text{–}CH\begin{cases}\diagup CH^2\text{–}CO\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{–}CH\diagup\end{cases}C\text{–}CH^3} + I^2 = 2\,HI + \underset{\text{Carvacrol}}{CH^3\diagdown CH^3\diagup CH\text{–}C\begin{cases}\diagup CH=CH\diagdown\\ \diagdown CH\text{–}C(OH)\diagup\end{cases}C\text{–}CH^3}.$$

11. Cyanogène. — Un courant de chlorure de cyanogène sec, dirigé dans une solution toluénique de camphre sodé, forme du *camphre cyané*, $C^{10}H^{15}(CAz)O$, ou *nitrile camphocarbonique*, lequel constitue de gros prismes clinorhombiques, fondant à 127° (M. Haller) :

$$\underset{\text{Camphre sodé}}{C^{10}H^{15}NaO} + CAzCl = \underset{\text{Camphre cyané}}{C^{10}H^{15}(CAz)O} + NaCl.$$

Traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, le camphre cyané donne, en s'hydratant, l'acide dont il est le nitrile, l'*acide camphocarbonique droit :*

$$C^{10}H^{15}O\text{–}CAz + 2\,H^2O = AzH^3 + \underset{\text{(Acide camphocarbonique).}}{C^{10}H^{15}O\text{–}CO^2H}$$

Chauffé à plus haute température, en tubes scellés, avec l'acide chlorhydrique concentré, il donne du camphre, du chlorhydrate d'ammoniaque et du gaz carbonique.

Le camphre cyané, par ébullition avec une solution concentrée de potasse, fournit l'*acide homocamphorique*, par une hydratation plus avancée que celle qui donne l'acide camphocarbonique (M. Haller) :

$$\underset{\text{Camphre cyané}}{C^8H^{14}\diagup\begin{matrix}CH\text{–}CAz\\ \downarrow\\ CO\end{matrix}\diagdown} + 3\,H^2O = \underset{\text{Ac. homocamphorique}}{C^8H^{14}\diagup\begin{matrix}CH^2\text{–}CO^2H\\ CO^2H\end{matrix}\diagdown} + AzH^3\,;$$

12. Métaux. — Sous l'influence du sodium le camphre donne le *camphre sodé;* en même temps, l'hydrogène déplacé s'unit à une autre molécule de camphre sodé pour produire le *bornéol sodé* (M. Baubigny) (voy. p. 315) :

$$\underset{\text{Camphre}}{2\,C^{10}H^{16}O} + 2\,Na = \underset{\text{Bornéol sodé}}{C^{10}H^{17}NaO} + \underset{\text{Camphre sodé}}{C^{10}H^{15}NaO}.$$

Distillé sur le zinc en poussière, le camphre est changé en benzine et homologues de la benzine (Schrœtter).

13. Alcalis. — L'action de la potasse alcoolique a été signalée plus haut

(voy. p. 359). La chaux sodée agit seulement vers 300°; elle forme le sel sodique de l'*acide campholique*, par addition directe des éléments de l'hydrate alcalin :

$$C^{10}H^{16}O + NaOH = C^{10}H^{17}O^2Na.$$

Cette réaction correspond à la fixation des éléments de l'eau sur le camphre pour donner l'acide campholique, ce qui entraîne un dégagement de + 4,1 Calories, tous les corps étant à l'état solide (M. Berthelot).

14. L'oxyammoniaque forme avec le camphre la *camphroxime* ou *camphoroxime*, $C^{10}H^{16}$=Az-OH (M. Naegeli). Pour obtenir celle-ci, on mélange un excès de chlorhydrate d'oxyammoniaque avec une solution alcoolique de camphre, en ajoutant une quantité de carbonate alcalin, équivalente au chlorhydrate; on abandonne quelques jours, puis on précipite par l'eau. Le produit séparé est cristallisé dans l'éther; il fournit dans le pétrole de fort beaux cristaux prismatiques, à odeur camphrée; il est fusible à 118° et bout vers 250°. La camphroxime, déshydratée par certains réactifs, le chlorure acétique par exemple, ou mieux encore l'acide sulfurique dilué et bouillant, perd H^2O et forme le *nitrile campholénique*, C^9H^{15}-CAz. Hydrogénée en liqueur alcaline, l'oxime du camphre est changée en *camphylamine*, C^9H^{15}-CH^2-AzH^2.

La phénylhydrazine produit avec le camphre la *camphrophénylhydrazone*, $C^{10}H^{16}$=Az^2H-C^6H^5, liquide bouillant à 235° (M. Balbiano).

Avec la semicarbazide (voy. p. 508), le camphre forme la *camphrosemicarbazone*, $C^{10}H^{16}$=Az^2H-CO-AzH^2, cristallisée, fusible à 237°.

15. Acides. — Le camphre s'unit directement à divers acides, mais les composés ainsi formés sont destructibles par l'eau.

L'acide nitrique, agissant sur les composés chlorés et bromés du camphre, ou par voie indirecte, donne des *camphres nitrés* (α et β), $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$, qui jouissent de propriétés acides marquées (M. R. Schiff, M. Cazeneuve).

En faisant agir sur le camphre l'éther amylnitreux en présence de l'éthylate de soude, on obtient le *camphre isonitrosé*, $C^{10}H^{14}O$=Az-OH, cristallisé et fusible à 153°. L'*isonitrosocamphre* est changé par l'acide sulfurique concentré en son isomère, l'*imide camphorique* C^8H^{14}=$(CO)^2$=AzH; l'hydrogène naissant le transforme en *aminocamphre*, $C^{10}H^{15}O$-AzH^2. L'isonitrosocamphre est la monoxime d'un diacétone; aussi l'action de l'oxyammoniaque le change-t-elle en une dioxime, ou plutôt, suivant les circonstances, en trois dioximes isomères, les *camphrodioximes* α, β et γ, fusibles à 181°, 220° et 131°. D'ailleurs les camphrodioximes, soumises à l'action de l'acide sulfurique dilué et bouillant, fournissent, en s'hydratant, le diacétone correspondant, la *camphroquinone*, $C^{10}H^{14}O^2$:

C^8H^{14}<(CO, CH^2), Camphre — C^8H^{14}<(CO, C=Az-OH), Isonitrosocamphre — C^8H^{14}<(C=Az-OH, C=Az-OH), Camphrodioxime — C^8H^{14}<(C=O, C=O). Camphroquinone

Vers 100°, le camphre sodé fixe le gaz carbonique et engendre un sel de l'*acide camphocarbonique droit*, $C^{10}H^{15}O$-CO^2H (M. Baubigny) :

(Camphre sodé) $C^{10}H^{15}ONa + CO^2 = C^{10}H^{15}O$-$CO^2Na$ (Camphocarbonate de Na).

16. Déshydratants. — L'anhydride phosphorique (Dumas et Gerhardt), et mieux le sulfure de phosphore, changent le camphre en *cymène*, $C^{10}H^{14}$, mais le *paracymène* ainsi obtenu est plus ou moins mélangé de *métacymène*. Distillé sur le chlorure de zinc, le camphre fournit du cymène accompagné d'autres carbures

aromatiques pyrogénés, la réaction étant complexe et variable avec les circonstances.

17. Dérivés formiques. — Chauffé avec le formiate d'ammoniaque à 240°, le camphre produit un alcali énergique, cristallisé, fusible à 160°, la *bornylamine*, $C^{10}H^{17}$-AzH^2, isomère de la camphylamine :

$$\underset{\text{Camphre}}{C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Formiate}}{CHO^2\text{-}AzH^4} = \underset{\text{Bornylamine}}{C^{10}H^{17}\text{-}AzH^2} + CO^2 + H^2O.$$

En faisant réagir le camphre sodé sur l'éther éthylformique en présence du sodium, il se produit, en même temps que du bornéol et de l'alcool éthylique, le *camphraldéhyde*, *oxyméthylène-camphre* ou *formylcamphre*, $C^{11}H^{16}O^2$ (MM. Bishop et Claisen) :

$$\underset{\text{Camphre}}{2\,C^8H^{14}\begin{cases}CH^2\\ \vert\\ CO\end{cases}} + Na^2 + \underset{\text{Formiate d'éthyle}}{CHO^2\text{-}C^2H^5} = \underset{\text{Sodium-camphraldéhyde}}{C^8H^{14}\begin{cases}C{=}CH\text{-}ONa\\ \vert\\ CO\end{cases}} + \underset{\text{Bornéol sodé}}{C^8H^{14}\begin{cases}CH^2\\ \vert\\ CH\text{-}ONa\end{cases}} + \underset{\text{Alcool}}{C^2H^5\text{-}OH}.$$

18. Combinaisons diverses. — Le camphre forme des combinaisons peu stables avec un grand nombre de corps et en particulier avec les phénols et les acides-phénols. Avec le benzophénol, la résorcine, l'acide salicylique, etc., ces combinaisons sont cristallisées (M. Léger).

Mélangé en certaine proportion avec le coton-poudre, le camphre fournit une masse homogène, translucide, plastique à chaud, dure et élastique à froid, susceptible d'être colorée de diverses façons, que l'industrie utilise aujourd'hui sous le nom de *celluloïde*.

II. — Camphre gauche.

1. Le camphre gauche a été découvert par M. Chautard dans l'essence de matricaire (*Matricaria parthenium*). Il se rencontre également dans quelques autres essences, plus ou moins mélangé de camphre inactif.

Il se produit dans la déshydrogénation de l'alcool campholique gauche, de l'isobornéol droit et de l'isocamphénol gauche, ainsi que dans l'oxydation du camphène gauche.

2. On le prépare le plus facilement par l'oxydation ménagée de l'alcool campholique gauche fourni par l'essence de térébenthine gauche (voy. p. 317) :

3. Les propriétés physiques du camphre gauche sont identiques à celles du camphre droit, au sens du pouvoir rotatoire près. Ses dérivés sont identiques à ceux du camphre droit, mais pourvus d'un pouvoir rotatoire de sens opposé.

III. — Camphre racémique.

Le camphre racémique, ou *camphre inactif par compensation*, serait une combinaison à molécules égales de camphre droit et de camphre gauche. En réalité, quand on opère un semblable mélange, on ne constate aucun des phénomènes caractéristiques de la combinaison ; en outre, les constantes physiques du mélange ne diffèrent pas de celles des composants. On ne saurait donc affirmer l'individualité chimique des substances dénommées *camphres racémiques*, qui se trouvent dans les essences de sauge, de lavande et de romarin, où elles sont accompagnées d'un excès de camphre droit ou gauche. Il en est de même pour

les camphres dépourvus d'action sur la lumière polarisée, que l'on a obtenus en oxydant avec précaution certains inactifs, tels que ceux des alcools campholiques ou des isocamphénols.

§ 3. — Fenchones.

$C^{10}H^{16}O$. $C^9H^{16}{=}CO$.

1. Les fenchones ou *fénolones* sont des camphres très voisins des camphres proprement dits; ils se rattachent aux fenchols (voy. p. 319) de la même manière que le camphre ordinaire se rattache au bornéol droit. M. Wallach, qui a beaucoup contribué à développer leur histoire, les considère comme dérivant d'un *tétrahydrométacymène*, $C^{10}H^{18}$, les camphres proprement dits dérivant d'un tétrahydroparacymène.

2. Fenchone droit. — Le fenchone droit a été découvert par M. Landolf qui l'a obtenu en traitant par l'acide nitrique l'anéthol de l'essence d'anis et l'a décrit sous le nom de *camphre anisique*. Il constitue en grande partie l'essence de fenouil (MM. Wallach et Hartmann).

C'est de cette essence qu'on l'extrait d'ordinaire : on sépare les produits qui bouillent entre 190° et 195°; ils sont constitués presque uniquement de fenchone droit. Pour purifier celui-ci, on profite de sa résistance aux agents oxydants : on traite le liquide par trois fois son poids d'acide nitrique concentré, dans un appareil disposé à reflux, d'abord en refroidissant, puis en portant à l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes cessent de se dégager. On traite par l'eau, on lave le produit insoluble avec de l'eau alcaline, on l'entraîne à la distillation par la vapeur d'eau et enfin on le sèche : on achève la purification du fenchone en le faisant cristalliser par une réfrigération énergique avec addition d'un cristal de fenchone antérieurement obtenu, et en décantant la partie restée liquide (MM. Wallach et Hartmann).

Le *fenchol gauche* (voy. p. 319), oxydé par l'acide nitrique, fournit aisément le fenchone droit. Or le fenchol gauche s'obtient par hydratation du térébenthène droit (MM. Bouchardat et Lafont).

3. Le fenchone droit constitue un liquide huileux, incolore, à odeur camphrée, de densité 0,9465 à 19°, bouillant à 193°. Il est solidifiable par le froid en cristaux volumineux, fusible à + 6°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +\ 71°,97$. Il est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, dans l'acide chlorhydrique concentré, ainsi que dans l'acide nitrique fumant et froid ; l'eau le précipite inaltéré de ces dissolutions.

4. L'acide nitrique fumant l'attaque à l'ébullition; mais il est oxydé plus régulièrement par le permanganate de potasse, avec formation d'*acide diméthylmalonique*, $C^5H^8O^4$ ou $(CH^3)^2{=}C{=}(CO^2H)^2$, d'acide acétique et d'acide oxalique. On remarquera que le fenchone ne fournit, quand on l'oxyde, aucun acide comparable à l'acide camphorique, que donne le camphre en pareilles circonstances.

L'hydrogène naissant, fourni par le sodium agissant sur une dissolution alcoolique, transforme le fenchone droit en *fenchol gauche*, $C^{10}H^{18}O$, soit dans l'alcool correspondant (voy. p. 319). L'hydrogénation par l'acide iodhydrique, à chaud, le change en *tétrahydrofenchène*, $C^{10}H^{20}$, c'est-à-dire en carbure hexahydroaromatique correspondant (M. Wallach).

L'anhydride phosphorique lui enlève à chaud les éléments de l'eau et le change en *métacymène* (M. Wallach). On a vu que la déshydratation du camphre ordinaire donne un isomère, le paracymène.

5. Avec l'oxyammoniaque, le fenchone forme la *fenchonoxime*, $C^{10}H^{16}$=Az-OH, qui se sépare peu à peu de la liqueur alcoolique au sein de laquelle on s'opère la réaction. La fenchonoxime cristallise en fines aiguilles ; elle fond à 161° ; elle distille avec la vapeur d'eau et bout à 240°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +52°,54$. Les agents de déshydratation, par exemple l'acide sulfurique dilué et chaud, changent cette oxime en un anhydride, le *fenchonitrile-d*, C^9H^{15}-CAz, qui est le nitrile de l'*acide fencholénique*, C^9H^{15}-CO^2H, et fournit cet acide sous l'action hydratante des liqueurs alcalines.

6. Fenchone gauche. — Le fenchone gauche existe dans l'essence de *Thuya occidentalis ;* les parties de cette essence, qui bouillent entre 190° et 195°, en contiennent 1/4 ou 1/5 de leur poids, le reste étant surtout formé de *thuyone* ou *tanacétone*, $C^{10}H^{16}O$ (M. Wallach).

Le fenchone gauche résulte de l'oxydation, par l'acide nitrique, du *fenchol droit* que fournit l'hydratation du térébenthène gauche (MM. Bouchardat et Lafont).

Ses propriétés sont semblables à celles du fenchone droit, au sens du pouvoir rotatoire près. Hydrogéné, il reproduit le fenchol droit.

§ 4. — Pulégone.

$C^{10}H^{16}O$. $\quad CH^3\diagdown\ \diagup CO\text{-}CH^2$ / $CH^3\diagup C{=}C \quad \diagdown CH^2\text{-}CH^2\diagup \quad \diagdown CH\text{-}CH^3$.

1. MM. Beckmann et Pleissner ont découvert cet isomère du camphre dans l'*essence de menthe pouillot* du commerce, fournie par la *Mentha pulegium* et l'*Hedeoma pulegoïdes ;* il forme la plus grande partie de cette essence. On le sépare au moyen de distillations fractionnées, opérées sous pression réduite : le pulégone constitue le liquide bouillant à 130°-131° sous une pression de 6 centimètres. On le purifie en le combinant au bisulfite de soude.

2. Propriétés. — C'est un liquide incolore, huileux, à odeur de menthe, de densité 0,936, bouillant à 221°, dextrogyre : $\alpha_D = +22°,89$.

3. Réactions. — L'hydrogène naissant, fourni par le sodium en liqueur éthérée, transforme le pulégone en *menthol gauche*, $C^{10}H^{20}O$, par fixation de $2H^2$; une hydrogénation plus ménagée, effectuée par le zinc en poussière en liqueur alcoolique, donne d'abord un isomère du menthone gauche, $C^{10}H^{18}O$, mais cet isomère fournit également le menthol gauche par hydrogénation ultérieure (MM. Beckmann et Pleissner).

Oxydé par le permanganate de potasse, le pulégone se dédouble en *acétone ordinaire*, CH^3-CO-CH^3, et *acide β-méthyladipique droit*, $C^7H^{12}O^4$ ou CO^2H-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-CO^2H (M. Semmler).

Chauffé avec l'eau, il se dédouble en *acétone ordinaire*, CH^3-CO-CH^3, et *méthylhexanone*, $C^7H^{12}O$:

$$\underset{\text{Pulégone}}{CH^3\text{-}CH\diagdown\ \diagup CH^2\text{-}CO}\ /\ CH^2\text{-}CH^2\diagup\quad \diagdown C{=}C\diagup\ \diagdown\ CH^3\ /\ CH^3 + H^2O = \underset{\text{Méthylhexanone}}{CH^3\text{-}CH\diagdown\ \diagup CH^2\text{-}CO}\ /\ CH^2\text{-}CH^2\diagup\quad \diagdown CH^2 + \underset{\text{Acétone}}{CO\diagup\ \diagdown\ CH^3\ /\ CH^3}.$$

Inversement, on peut combiner le méthylhexanone et l'acétone, avec élimination d'eau ; mais on obtient alors un isomère du pulégone.

La *pulégonoxime*, $C^{10}H^{16}$=Az-OH, est huileuse et bout à 170° dans le vide (M. Barbier). Un composé renfermant 1 molécule d'eau en plus se forme quand on fait réagir le chlorhydrate d'oxyammoniaque sur le pulégone en liqueur éthéro-alcoolique ; il constitue des cristaux insolubles dans l'éther et dans l'alcool froid, fusibles à 157° ; il est lévogyre : $\alpha_D = -83°,44$; les acides dilués ne le décomposent pas à froid (MM. Beckmann et Pleissner).

§ 5. — Dihydrocarvones.

$C^{10}H^{16}O$. $CH^2 \diagdown CH^3 \diagup C\text{-}CH \diagup CH^2\text{-}CO \diagdown CH^2\text{-}CH^2 \diagup CH\text{-}CH^3$.

1. Les *dihydrocarvéols*, $C^{10}H^{18}O$ (voy. p. 321), oxydés par l'acide chromique, perdent H^2 et produisent des isomères du camphre, les dihydrocarvones ou *cétomenthènes*, la fonction alcoolique secondaire devenant fonction aldéhyde secondaire (M. Baeyer).

Les mêmes corps résultent de l'hydrogénation des *carvones*, $C^{10}H^{14}O$ (M. Wallach) : ce sont des dérivés d'un tétrahydrocymène, les carvones se rattachant à un dihydrocymène (voy. ci-dessous).

2. Le composé dextrogyre et le composé lévogyre se ressemblent beaucoup ; ce sont des huiles bouillant à 221°, de densité 0,928 à 19°.

Leurs deux *oximes*, fusibles à 88°, se combinent en une *oxime racémique*, cristallisée et fusible à 115°.

Par ébullition avec le perchlorure de fer, les dihydrocarvones perdent H^2 et sont changés en *carvacrol*, $C^{10}H^{14}O$ (voy. p. 425).

3. Isomères. — L'acide sulfurique concentré les transforme en un isomère, le *carvénone* ou *carvéol*, composé acétonique, liquide, de densité 0,927, bouillant à 232° ; le carvénone engendre la *carvénonoxime* fondant à 91°, et une *carvénonesemicarbazone* fusible à 202° (M. Wallach).

Les dihydrocarvones s'unissent à l'acide bromhydrique pour former le *dibromhydrate de dihydrocarvone*, $C^{10}H^{16}O$,2HBr, que la potasse alcoolique change à froid en un autre isomère des dihydrocarvones, le *carone* (M. Baeyer) ; celui-ci est un liquide bouillant à 210°, que l'ébullition change peu à peu en son isomère, le carvénone.

§ 6. — Carvones.

$C^{10}H^{14}O$. $CH^2 \diagdown CH^3 \diagup C\text{-}CH \diagup CH^2\text{-}CO \diagdown CH^2\text{-}CH \diagup\!\!\diagup C\text{-}CH^3$.

1. On connaît trois camphres dérivés d'un dihydrocymène : ce sont les carvones ou *carvols*, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre, le troisième dépourvu d'action sur la lumière polarisée. On les nomme encore *menthadiène-cétones* et *cétodihydroparacymènes*. Ils se conduisent de la même manière dans les réactions ; ils diffèrent surtout par le pouvoir rotatoire.

2. Le *carvone droit* existe dans les essences de *Carum carvi* (Woelckel) et d'*Anethum graveolens* (M. Nietzki) ; son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +62°$. Le *carvone gauche* a un pouvoir rotatoire égal et contraire ; il se trouve dans les essences de *Mentha viridis* (M. Gladstone), de *Mentha crispa* et de *Lindera fericia*

du Japon. Celui auquel on donne le nom de *carvone racémique* résulte du mélange des deux autres à molécules égales.

3. Préparation. — Les carvones ressemblent beaucoup aux camphres par la plupart de leurs propriétés. On les isole par distillation fractionnée des essences; on les purifie en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans leur solution alcoolique ammoniacale, recueillant les cristaux de *sulfhydrate de carvone*, $C^{10}H^{14}O,H^2S$, qui se déposent en abondance; on fait recristalliser le sulfhydrate dans l'alcool et on le distille à la vapeur, après addition de soude caustique qui le décompose et fixe l'hydrogène sulfuré.

On peut obtenir les carvones en partant des *terpilènes* (M. Goldschmidt). On transforme un terpilène en son nitrosochlorure, en faisant agir le chlorure de nitrosyle sur sa solution méthylique refroidie; les cristaux de ce corps, chauffés avec la potasse alcoolique, fournissent l'*isonitrosoterpilène* :

(Terpilène) $C^{10}H^{16} + AzOCl = C^{10}H^{16}{=}AzOCl$ (Nitrosochlorure);

$C^{10}H^{16}{=}AzOCl = HCl + C^{10}H^{15}AzO$ (Isonitrosoterpilène).

Or les isonitrosoterpilènes ainsi obtenus sont identiques aux oximes des carvones, aux carvoximes, $C^{10}H^{14}{=}Az{-}OH$; il suffit de les chauffer avec l'acide sulfurique dilué pour avoir les carvones.

4. Propriétés. — Les carvones sont des liquides aromatiques, très réfringents, de densité 0,96 à 18°, bouillant à 228°.

L'anhydride phosphorique, la potasse et d'autres réactifs leur font éprouver une transformation isomérique remarquable; ils les changent en leur isomère, le *carvacrol*, qui est, non plus un acétone, mais un phénol (voy. p. 425).

Oxydés par le permanganate de potasse, les carvones fournissent l'*acide oxyterpénylique*, $C^8H^{12}O^6$, et une dilactone, $C^8H^{10}O^4$, dérivée de cet acide.

Les carvones donnent avec l'oxyammoniaque des *carvoximes*, $C^{10}H^{14}{=}Az{-}OH$, cristallisées, fusibles à 72°, altérables à la distillation, douées d'un pouvoir rotatoire de même sens que celui du carvol générateur, identiques aux isonitrosoterpilènes dont il a été parlé plus haut. Par l'action de l'acide sulfurique concentré les carvoximes subissent une transformation isomérique intéressante : elles sont changées en *para-aminothymol*, $OH{-}C^{10}H^{12}{-}AzH^2$.

Avec les sels de semicarbazide, les carvones actifs forment chacun une *carvone-semicarbazone*, $C^{10}H^{14}{=}Az{-}AzH{-}CO{-}AzH^2$, cristallisée en tables hexagonales, fusible à 163°. Le carvone inactif donne une semicarbazone moins soluble dans l'eau et fusible à 156° (M. Baeyer).

Les carvols se combinent également à la phénylhydrazine.

Hydrogénés par l'amalgame de sodium, les carvones se changent, par fixation de H^2, en alcool secondaire correspondant, le *carvéol*, $C^{10}H^{15}{-}OH$; une hydrogénation plus avancée fournit le *dihydrocarvéol*, $C^{10}H^{17}{-}OH$, alcool liquide, bouillant à 224°, dérivé d'un tétrahydrocymène (voy. p. 321); enfin une hydrogénation plus avancée encore donne le *tétrahydrocarvéol* ou *carvomenthol*, $C^{10}H^{19}{-}OH$, isomère du menthol, dérivé d'un *hexahydrocymène*.

Comme beaucoup de dérivés du dihydrocymène, les carvols donnent aisément des réactions d'addition : ils s'unissent à H^2S, à HCl, à HBr, etc. Le *bromhydrate de carvone*, chauffé avec la potasse alcoolique, donne l'*eucarvone*, $C^{10}H^{14}O$, isomère des carvones, doué comme eux de propriétés acétoniques.

§ 7. — Menthones.

$C^{10}H^{18}O$. $(CH^3)^2=CH-CH<^{CH^2-CH^2}_{CO-CH^2}>CH-CH^3$.

1. Les menthones sont les acétones correspondant aux alcools mentholiques (voy. p. 308). Ils dérivent dès lors d'un hexahydrocymène. On connaît un menthone gauche et un menthone droit.

2. Menthone gauche. — Il est contenu avec du menthol, des éthers du menthol, du menthène et du terpilène, dans l'essence de menthe poivrée (Schimmel), mais il est difficile de l'extraire à l'état pur de cette essence. On l'obtient en oxydant le menthol gauche par l'acide chromique, à basse température (M. Moriya, M. Beckmann).

Le menthone gauche est un liquide mobile, incolore, incristallisable, de densité 0,896 à 20°, doué d'une odeur de menthe. Il bout à 208°. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -28°$ environ.

Le menthone gauche ne se combine pas au bisulfite de soude.

Hydrogéné, il est changé en alcool mentholique gauche (voy. p. 309). Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit l'*acide oxymenthylique*, puis l'*acide β-méthyladipique* :

$(CH^3)^2=CH-CO-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CO^2H$ (Acide oxymenthylique) ;

$CO^2H-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CO^2H$ (Acide β-méthyladipique).

La *menthonoxime gauche*, $C^{10}H^{18}=Az-OH$, est cristallisée, fond à 59° et bout à 251°.

3. Menthone droit. — L'isomère dextrogyre prend naissance dans une transformation isomérique du menthone gauche, accomplie à froid par l'acide sulfurique mélangé d'une faible proportion d'eau. Il a les mêmes propriétés que le menthol gauche, au sens du pouvoir rotatoire près.

Le menthone droit et le menthone gauche ne semblent pas se combiner lorsqu'on les mélange.

§ 8. — Tanacétone.

$C^{10}H^{16}O$. $(CH^3)^2-C^6H^7-CO-CH^3$.

1. Ce camphre dérive d'un hexahydrocymène. Il a été retiré de l'essence de tanaisie (*Tanacetum vulgare*) par M. Bruylants et caractérisé par M. Semmler comme un acétone sous le nom de tanacétone. M. Semmler l'a en outre identifié avec des produits d'abord considérés comme des principes particuliers, avec l'*absinthol* de l'essence d'absinthe, le *salviol* de l'essence de sauge et le *thuyone* de l'essence de *Thuya occidentalis*. Le tanacétone est contenu en grande quantité dans l'essence d'*Artemisia Barellieri*.

2. On l'extrait le plus facilement de cette dernière essence, par un traitement au bisulfite de soude en liqueur alcoolique. On lave à l'alcool les cristaux de la combinaison bisulfitique, et on les décompose par la soude.

3. Le tanacétone est un liquide huileux, de densité 0,9126, bouillant à 203°. Il est lévogyre : $\alpha_D = -68°$ environ.

L'acide sulfurique dilué et bouillant le change en un isomère, l'*isothuyone*, liquide, bouillant à 232°. Chauffé à 280°, le tanacétone se change en un autre isomère, le *carvotanacétone*, bouillant à 228°.

Hydrogéné par le sodium agissant sur la dissolution alcoolique, le tanacétone se change complètement en *alcool tanacétylique*, $C^{10}H^{17}$-OH (M. Semmler).

Oxydé par le permanganate de potasse, il donne deux *acides tanacétonecarboniques*, $C^{10}H^{16}O^3$, par fixation de O^2.

La *tanacétonoxime*, $C^{10}H^{16}$=Az-OH, est cristallisée et fusible à 51°,5.

La *tanacétonesemicarbazone* cristallise en prismes fusibles à 172°.

§ 9. — Tétrahydrocarvones.

$C^{10}H^{18}O$. $\quad CH^3\diagdown CH\text{-}CH\diagup CH^2\text{-}CO\diagdown CH\text{-}CH^3$ (avec $CH^3\diagup$ et $\diagdown CH^2\text{-}CH^2\diagup$).

1. Les tétrahydrocarvones dérivent d'un hexahydrocymène, $C^{10}H^{20}$; on les appelle aussi *carvomenthones* et *tétrahydrocarvols*.

2. Un premier composé de ce genre a été obtenu en oxydant le *tétrahydrocarvéol* ou *carvomenthol*, $C^{10}H^{17}$-OH (voy. p. 310). Il est huileux, de densité 0,904 à 20° et présente la même odeur que le carvone; il bout à 222°. D'après MM. Wallach et Herbig, ce composé, qui est optiquement inactif, serait un racémique. Son oxime fond à 105°.

3. Les mêmes auteurs, en hydrogénant les *nitrites de phellandrène* actifs, ont obtenu les tétrahydrocarvones actifs, le gauche et le droit. Leurs autres propriétés ne diffèrent pas de celles du corps précédent.

4. Un tétrahydrocarvone hydrogéné donne l'alcool secondaire correspondant, un *tétrahydrocarvéol*, $C^{10}H^{19}$-OH, ou *carvomenthol*.

§ 10. — Camphres dérivés des paraffènes.

I — *Oxyde d'allylène.*

C^3H^4O. $\quad \begin{matrix}CH^2\diagdown\\ |\\ CH^2\diagup\end{matrix}CO$.

1. L'oxyde d'allylène est le plus simple des corps du groupe. Il a été découvert par M. Berthelot, qui l'a obtenu en oxydant brusquement l'allylène par l'acide chromique pur :

$$\text{(Allylène) } CH^3\text{-}C{\equiv}CH + O = \begin{matrix}CH^2\diagdown\\ |\\ CH^2\diagup\end{matrix}CO \text{ (Oxyde d'allylène).}$$

2. C'est un liquide neutre, mobile, à odeur camphrée, bouillant à 63°. Il est très stable et résiste aux alcalis jusque vers 300°.

II. — *Adipone.*

C^5H^8O. $\quad \begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\diagdown\\ |\\ CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{matrix}CO$.

1. L'adipone est un cyclanone monoatomique, dérivé du *cyclopentane*, $CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2$; on l'appelle encore [*cyclopentanone*] ou *cétopentaméthylène*.

Il résulte de la destruction par la chaleur du sel de calcium de l'*acide adipique*:

$$\underset{\text{Acide adipique}}{\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H\\ |\\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H\end{matrix}} = \underset{\text{Adipone}}{\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\diagdown\\ |\\ CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{matrix}CO} + CO^2 + H^2O.$$

Il existe dans les huiles légères du goudron de bois.

2. C'est un liquide à odeur de menthe, bouillant à 130°,5. L'hydrogène naissant le change en alcool correspondant, l'*hydroxypentaméthylène*, C^5H^9-OH.

Oxydé par l'acide nitrique, il se détruit en dégageant du gaz carbonique et en produisant un composé à chaîne ouverte, l'*acide glutarique normal*, CO^2H-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H.

L'*adiponoxime*, C^5H^8=Az-OH, est cristallisée et fusible à 120°.

3. Méthylcyclopenténone, CH^3-C$\begin{cases} \diagup \text{CO-CH}^2 \\ \diagdown \text{CH-CH}^2 \end{cases}$. — On a retiré de l'huile de goudron de bois un cyclanone qui est voisin du précédent, et que ses réactions font rattacher à un méthylcyclopentène. Il est liquide, bout à 157° et donne une oxime fusible à 128°. Par oxydation, il fournit un *acide méthylglutarique*, CO^2H-CH^2-CH^2-$CH(CH^3)$-CO^2H.

III. — *Pimélone.*

$C^6H^{10}O$. $\quad CH^2\begin{cases} \diagup \text{CH}^2\text{-CH}^2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}^2\text{-CH}^2 \diagup \end{cases}$CO.

1. Le pimélone est le cyclanone monoatomique, dérivé de l'hexahydrobenzine, C^6H^{12}. On l'appelle aussi *cétohexaméthylène* et [*cyclohexanone*].

2. Il a été obtenu d'abord en décomposant par la chaleur le sel de chaux de l'*acide pimélique normal :*

$$CH^2\begin{cases} \diagup \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H} \end{cases} = CO^2 + H^2O + CH^2\begin{cases} \diagup \text{CH}^2\text{-CH}^2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}^2\text{-CH}^2 \diagup \end{cases}\text{CO}.$$

Acide pimélique normal — Pimélone

Il prend également naissance quand on oxyde l'alcool monoatomique correspondant, l'*hexahydrophénol*, $CH^2\begin{cases} \diagup \text{CH}^2\text{-CH}^2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}^2\text{-CH}^2 \diagup \end{cases}$CH-OH, lequel a été obtenu en hydrogénant la quinite (voy. p. 345), glycol dérivé de l'hexahydrobenzine.

3. Le pimélone constitue une huile incolore, à odeur de menthe ; il bout à 155°. Hydrogéné, il reproduit l'hexahydrophénol par fixation de H^2. Oxydé par l'acide nitrique, il se change en *acide adipique*, CO^2H-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H.

La *pimélonoxime*, C^6H^{10}=Az-OH, est cristallisée et fusible à 88°. La *pimélone-phénylhydrazone*, C^6H^{10}=Az^2H-C^6H^5, est aussi cristallisée ; elle fond à 75°.

IV. — *Subérone.*

$C^7H^{12}O$. $\quad \begin{matrix} \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2 \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2 \diagup \end{matrix}$CO.

1. Le subérone, *cétoheptaméthylène* ou [*cycloheptanone*], a été obtenu par Boussingault en distillant le sel de chaux de l'*acide subérique*, CO^2H-$(CH^2)^6$-CO^2H, c'est-à-dire par la méthode que l'on a généralisée depuis pour la production des acétones cycliques au moyen des acides bibasiques (voy. p. 536).

2. C'est un liquide huileux, à odeur de menthe, bouillant à 181°. Hydrogéné, il se change en *alcool subérylique*, $\underbrace{CH^2\text{-}(CH^2)^5\text{-}CH\text{-}OH}$; celui-ci déshydraté fournit l'*heptaméthylène*, dit aussi *subérane* ou *cycloheptane*, $\underbrace{CH^2\text{-}(CH^2)^5\text{-}CH^2}$. D'ailleurs l'éther iodhydrique de l'alcool subérylique, chauffé avec l'acide iodhydrique, donne un naphtène, l'*hexahydrotoluène*, C^6H^{11}-CH^3 (voy. p. 169). Ces faits rattachent le subérone aux corps hydro-aromatiques.

Oxydé par l'acide nitrique, le subérone fixe O^3 et est changé en *acide pimélique normal*, $CO^2H\text{-}(CH^2)^5\text{-}CO^2H$, homologue inférieur de l'acide subérique.

La *subéronoxime*, $C^6H^{12}{=}C{=}Az\text{-}OH$, est cristallisée; elle fond à 23° et bout à 230°.

V. — *Dihydrorésorcine.*

$C^6H^8O^2$. $\quad CH^2\begin{cases}\diagup CH^2\text{-}CO\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CO\diagup\end{cases}CH^2$.

1. Appelée aussi *métadicétohexaméthylène* et [*cyclohexanedione* 1-3], la dihydrorésorcine est un *métadiacétone* dérivé de l'hexahydrobenzine, autrement dit un *β-diacétone cyclique*. On l'envisage parfois comme un acétone-alcool en lui attribuant la formule $CH^2\begin{cases}\diagup CH^2\text{-}CO\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}C(OH)\diagup\end{cases}CH$.

Elle se forme quand on fait agir l'amalgame de sodium sur une dissolution aqueuse et bouillante de résorcine, traversée par un courant de gaz carbonique qui neutralise l'alcali formé (M. Merling).

2. La dihydrorésorcine cristallise en prismes et fond à 106° en s'altérant; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

3. Hydrogénée, elle est changée en *hexahydrophénol*, $C^6H^{11}\text{-}OH$, ou *cyclohexanol*. Oxydée par le permanganate de potasse, elle produit de l'*acide glutarique* et du gaz carbonique :

$$\underset{\text{Dihydrorésorcine}}{CH^2\begin{cases}\diagup CH^2\text{-}CO\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CO\diagup\end{cases}CH^2} + 4\,O = \underset{\text{Acide glutarique}}{CH^2\begin{cases}\diagup CH^2\text{-}CO^2H\\ \diagdown CH^2\text{-}CO^2H\end{cases}} + CO^2.$$

Elle donne avec l'oxyammoniaque une *dihydrorésorcine-dioxime*, $C^6H^8{\equiv}(=Az\text{-}OH)^2$, fusible à l'état sec vers 154° et cristallisant avec 2 molécules d'eau. Elle se combine aussi avec la phénylhydrazine, ou encore avec 2 molécules d'acide cyanhydrique ; en un mot elle se conduit, à cet égard, comme un diacétone. Elle présente une réaction acide, décompose les carbonates et forme des combinaisons analogues aux sels, $C^6H^7O^2Ag$ par exemple ; ce qui la rapproche des β-diacétones acycliques (voy. p. 526).

VI. — *Dicétohexaméthylène.*

$C^6H^8O^2$. $\quad CO\begin{cases}\diagup CH^2\text{-}CH^2\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{cases}CO$.

1. Ce composé, plus souvent désigné sous le nom de *tétrahydroquinone*, est un isomère de la dihydrorésorcine ; c'est le *paradiacétone* dérivé de l'hexahydrobenzine, autrement dit un *γ-diacétone cyclique;* on le nomme encore [*cyclohexanedione* 1-4] ou *paradicétohexaméthylène*.

2. Il a été obtenu d'abord dans la décomposition par la chaleur de l'*acide succinylsuccinique* (M. Herrmann) :

$$\underset{\text{Acide succinylsuccinique}}{CO^2H\text{-}CH\begin{cases}\diagup CO\text{-}CH^2\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CO\diagup\end{cases}CH\text{-}CO^2H} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Tétrahydroquinone}}{CH^2\begin{cases}\diagup CO\text{-}CH^2\diagdown\\ \diagdown CH^2\text{-}CO\diagup\end{cases}CH^2}.$$

Il se produit plus facilement quand on chauffe l'éther succinylsuccinique

avec l'acide sulfurique légèrement dilué, tant qu'il se dégage du gaz carbonique (M. Baeyer) :

$$C^2H^5\text{-}CO^2\text{-}CH\begin{matrix}\swarrow CO\text{-}CH^2 \\ \searrow CH^2\text{-}CO\end{matrix}\searrow CH\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 + 2\,H^2O = CH^2\begin{matrix}\swarrow CO\text{-}CH^2 \\ \searrow CH^2\text{-}CO\end{matrix}\searrow CH^2 + 2\,C^2H^5\text{-}OH + 2\,CO^2.$$

3. La tétrahydroquinone cristallise en prismes aplatis, brillants, fusibles à 78°, se sublimant déjà vers 100°.

Elle réduit à chaud les liqueurs cupro-alcalines et, à froid, le nitrate d'argent ammoniacal.

Hydrogénée par l'amalgame de sodium et l'eau, en maintenant neutre le mélange par un courant de gaz carbonique, elle donne le glycol correspondant (M. Baeyer), c'est-à-dire la *quinite*, $C^6H^{10}{=}(OH)^2$ (voy. p. 345).

Elle ne possède pas les propriétés acides de son isomère méta.

La *tétrahydroquinone-dioxime*, $C^6H^8{\equiv}(=Az\text{-}OH)^2$, forme des petits cristaux assez solubles dans l'eau, fusibles à 200° en s'altérant. Avec la phénylhydrazine le dicétohexaméthylène donne une dihydrazone. Il s'unit directement à 2 molécules d'acide cyanhydrique pour former le nitrile d'un acide-alcool, $C^6H^8(OH)^2(CAz)^2$.

La tétrahydroquinone se conduit donc nettement comme un diacétone. Ce dérivé hydrobenzénique s'éloigne ainsi beaucoup du dérivé benzénique correspondant, la benzoquinone (voy. p. 556).

CHAPITRE IV

QUINONES

§ 1er. — Historique.

Le composé qui sert de type à cette classe de corps, la quinone ou benzoquinone, a été isolé en 1838 par Woskresensky dans la distillation de l'acide quinique, opérée en présence d'un oxydant. Quelques mois plus tard, Wœhler le transforma en hydroquinone, mais sa véritable composition ne fut établie qu'en 1849 par Laurent. La généralisation du mot *quinone* ou de celui de *quinon*, auquel on attache la même valeur, ainsi que leur application à un groupe de composés présentant avec certains phénols les mêmes relations que la quinone avec l'hydroquinone, ont été faites par M. Graebe, en 1868, à propos de la naphtoquinone. M. Berthelot a rapproché les quinones de la classe des aldéhydes.

La nature de ces composés a été précisée par beaucoup de travaux récents, qui font des quinones une classe particulière d'acétones. Leurs relations nombreuses, avec des matières colorantes artificielles fort utilisées, ont augmenté l'intérêt qui s'attache à leur étude.

§ 2. — Des quinones en général.

1. Définition. — Les quinones peuvent être envisagées comme les aldéhydes des phénols. Ceux-ci les produisent, en effet, par élimination d'hydrogène, sous l'action des oxydants :

(Hydroquinone) $C^6H^4=(OH)^2 + O = H^2O + C^6H^4O^2$ (Benzoquinone) ;

(Toluhydroquinone) $CH^3-C^6H^3=(OH)^2 + O = H^2O + CH^3-C^6H^3O^2$ (Toluquinone).

De plus les quinones régénèrent les phénols par hydrogénation :

(Benzoquinone) $C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^4=(OH)^2$ (Hydroquinone) ;

(Toluquinone) $CH^3-C^6H^3O^2 + H^2 = CH^3-C^6H^3=(OH)^2$ (Toluhydroquinone).

Ces transformations réciproques constituent essentiellement notre définition des aldéhydes. Les différences qui séparent la formation des aldéhydes de celle des quinones apparaissent cependant aussitôt, la quantité d'hydrogène éliminée étant la moitié de celle qui serait enlevée dans la formation de l'aldéhyde diatomique, primaire ou secondaire, auquel la quinone correspond.

2. Après avoir envisagé les quinones comme des dérivés de carbures aromatiques, dans lesquels l'hydrogène H^2 est remplacé par un nombre égal d'atomes d'oxygène O^2 :

(Benzine) C^6H^6..... $C^6H^4O^2$ (Benzoquinone),

(Naphtaline) $C^{10}H^8$.... $C^{10}H^6O^2$ (Naphtoquinone),

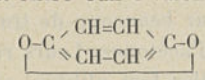
on a été conduit à distinguer entre les produits de cette origine, auxquels on avait donné d'abord indistinctement le nom générique de *quinones*. On a reconnu en plusieurs d'entre eux des acétones ; il en a été ainsi, par exemple,

pour le produit d'oxydation de l'anthracène, l'anthraquinone, qui a été étudié plus haut avec les acétones. D'autres produits d'oxydation, au contraire, se séparant des acétones par un ensemble de propriétés et de réactions communes, on a constaté que ces composés se rattachent aux phénols diatomiques de la *série para*, les isomères des séries ortho et méta présentant les caractères des acétones. On a alors envisagé comme *quinones vraies* les seules *paraquinones*.

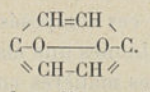
Les quinones vraies, comme leur prototype, la benzoquinone, sont jaunes, cristallisées, pourvues d'une odeur spéciale rappelant le brou de noix, très volatiles, entraînées par la vapeur d'eau. Les réducteurs les changent facilement en para-oxyphénols incolores, par fixation de H^2; elles sont même oxydantes, à la manière de certains peroxydes. Elles ne se combinent pas à la phénylhydrazine, qui les réduit; elles se combinent cependant à l'oxyammoniaque.

Les isomères des séries ortho et méta ne présentent pas ces caractères. Ils se rapprochent nettement des acétones, dans le groupe desquels on les range généralement, ainsi qu'il a été fait ici.

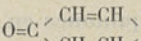
3. Formules. — On a d'abord représenté les quinones par des formules mettant en évidence leurs propriétés oxydantes, et comportant 2 atomes d'oxygène qui échangent entre eux 2 valences :



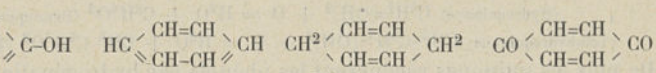
ou



On emploie d'ordinaire aujourd'hui des formules d'un autre genre, dans lesquelles figurent des carbonyles en position *para* :



Ces formules représentent les quinones comme les dérivés diacétoniques d'un carbure contenant H^2 de plus que celui auquel on rattache le phénol correspondant :



Hydroquinone — Benzine — Dihydrobenzine — Benzoquinone

4. Formations. — On obtient les quinones :

1° En déshydrogénant par oxydation les paraphénols diatomiques, ainsi qu'il vient d'être dit.

2° En remplaçant H^2 par O^2 dans les carbures aromatiques, lorsque les atomes d'hydrogène remplacés sont en position para l'un par rapport à l'autre :

(Toluène) $CH^3\text{-}C^6H^5 + 3\,O = H^2O + CH^3\text{-}C^6H^3{\equiv}(O)^2_{1.4}$.

3° En oxydant les dérivés para-aminés, parasulfonés, etc., des carbures aromatiques, et généralement tous les dérivés paradisubstitués de ces carbures :

(Acide parasulfanilique) $AzH^2_1\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3H_4 + O + H^2O = C^6H^4{\equiv}(O)^2_{1.4} + SO^3H\text{-}AzH^4$;

(Para-aminophénol) $AzH^2_1\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4 + O = C^6H^4{\equiv}(O)^2_{1.4} + AzH^3$.

4° En oxydant certains dérivés monosubstitués des carbures aromatiques et notamment certains alcalis :

(Aniline) $C^6H^5\text{-}AzH^2 + 2\,O = C^6H^4{\equiv}(O)^2_{1.4} + AzH^3$.

5° En chauffant avec une solution alcaline étendue les α-diacétones (voy.

p. 526) ; tout d'abord 2 molécules de diacétone s'aldolisent pour former un alcool-triacétone :

(Diacétyle) $2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$ (Aldol du diacétyle),
$\quad\quad\quad

quinone. Les quinonemonoximes sont identiques avec les nitrosophénols (M. Goldschmidt) :

Benzoquinonemonoxime..... $CO{=}C^4H^4{=}C{=}Az{-}OH$ ou $C^6H^4\begin{cases}=O\\=Az{-}OH\end{cases}$;

Nitrosobenzophénol..... $C^6H^4\begin{cases}-OH\\=Az{-}O.\end{cases}$

La phénylhydrazine agit d'ordinaire comme réducteur sur les quinones pour les changer en diphénols ; elle ne peut dès lors fournir avec elles des hydrazones.

§ 3. — Benzoquinone.

$C^6H^4O^2$. $C^6H^4{\equiv}(O)^2_{1.4}$. $O{=}C\begin{cases}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{cases}C{=}O$.

1. La benzoquinone a été appelée d'abord *quinoïle*, puis *quinone*, *quinon* ou *paraquinone*. Découverte par Woskresensky en 1838, analysée par Laurent, elle a été étudiée principalement par Wœhler et par M. Graebe.

2. Formations. — La benzoquinone se forme : 1° Par oxydation de la *benzine*, en combinant celle-ci au chlorure de chromyle, CrO^2Cl^2, et décomposant par l'eau le produit de la réaction (M. Étard) :

$$C^6H^6 + 2\,CrO^2Cl^2 = C^6H^4{=}(CrO^2Cl)^2 + 2\,HCl\,;$$
$$C^6H^4{=}(CrO^2Cl)^2 + 4\,H^2O = C^6H^4O^2 + 2\,Cr(OH)^3 + 2\,HCl.$$

La transformation de la benzine en benzoquinone dégage + 42,1 Calories.

2° Par oxydation de la paradioxybenzine ou *hydroquinone* (Wœhler), réaction qui dégage + 28,7 Calories :

$$C^6H^4{=}(OH)^2_{1.4} + O = C^6H^4{\equiv}O^2_{1.4} + H^2O.$$

3° Par oxydation de nombreux dérivés paradisubstitués de la benzine : la *paraphénylènediamine*, $C^6H^4{=}(AzH^2)^2_{1.4}$, l'*acide parasulfanilique* $AzH^2{-}C^6H^4{-}SO^3H$, l'*acide paraphénolsulfonique*, $OH{-}C^6H^4{-}SO^3H$, l'*acide parabenzoldisulfonique*, $C^6H^4{=}(SO^3H)^2_{1.4}$, le *para-amidophénol*, $OH{-}C^6H^4{-}AzH^2$, etc.

4° Par oxydation de dérivés paradisubstitués des hydrobenzines, tels que la *quinite* ou *hexahydroquinone*, $C^6H^{10}{=}(OH)^2_{1.4}$. hexahydrohydroquinone

5° Par oxydation de l'*aniline* (W. Hofmann) :

$$C^6H^5{-}AzH^2 + 2\,O = C^6H^4O^2 + AzH^3.$$

6° Par oxydation de l'*acide quinique* ou *acide tétraoxy-hexahydrobenzoïque*, $(OH)^4{\equiv}C^6H^7{-}CO^2H$ (Woskresensky) :

$$\underset{\text{Ac. quinique}}{(OH)^4{\equiv}C^6H^7{-}CO^2H} + O^2 = CO^2 + 4\,H^2O + \underset{\text{Benzoquinone}}{C^6H^4O^2}.$$

7° Par oxydation de l'*arbutine* (Stenhouse) et du *tanin du café*, substances dérivées de l'hydroquinone, par celle de la *quercite* (M. Prunier) et des extraits d'un grand nombre de plantes (*Ligustrum vulgare*, *Hedera helix*, *Quercus ilex*, *Q. robur*, *Ulmus campestris*, *Fraxinus excelsior*, etc.).

3. Préparation. — On oxyde l'aniline par l'acide chromique, en opérant comme pour préparer l'hydroquinone (voy. p. 436), mais, au lieu de réduire le produit par l'acide sulfureux, on agite doucement le mélange à plusieurs reprises avec l'éther qui dissout la quinone, puis l'abandonne à la distillation. Pour purifier la quinone on la distille dans un courant rapide de vapeur d'eau, en condensant soigneusement (M. Nietzki), et on la fait cristalliser dans le pétrole léger.

En agitant une solution froide d'hydroquinone avec un excès d'une solution refroidie, contenant 60 grammes de bichromate de potasse et 50 grammes d'acide sulfurique pour 300 grammes d'eau (M. Beckmann), il se forme de la quinone en quantité à peu près correspondante, qu'on peut extraire au moyen de l'éther.

4. Propriétés. — La quinone forme de longues aiguilles jaunes d'or, rhomboïdales, se sublimant dès la température ordinaire, de densité 1,31, fusibles à 116° et présentant une odeur forte, qui rappelle celle de l'iode ou de l'ozone. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau chaude, au sein de laquelle elle fond au-dessous de 100°. Elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le pétrole léger chaud. Elle brunit à la lumière qui altère également ses dissolutions. Elle se détruit partiellement quand on l'entraîne à la distillation par la vapeur d'eau.

5. Hydrogène. — Les réducteurs changent la benzoquinone en hydroquinone, $C^6H^4{=}(OH)^2$, par fixation de H^2 et avec dégagement de + 40,3 Calories. L'acide sulfureux en dissolution dans l'eau, le protochlorure d'étain, le zinc avec l'acide chlorhydrique, le sulfate ferreux, etc., déterminent cette réaction. Lorsqu'on emploie ces réactifs en quantité insuffisante, on obtient une combinaison de benzoquinone et d'hydroquinone, la benzoquinhydrone dont il sera parlé plus loin.

La tendance que possède la quinone, à se transformer en hydroquinone par absorption de H^2, fait de ce composé un déshydrogénant actif dans beaucoup de circonstances et un oxydant en présence de l'eau. L'industrie des matières colorantes utilise cette propriété de la quinone, qui permet de réaliser des réactions variées. C'est ainsi notamment que la quinone réagit sur les bases aromatiques, sur l'aniline par exemple ; une partie de la quinone fixe de l'hydrogène pour produire l'hydroquinone, tandis que le reste forme, avec l'aniline, un composé engendré avec perte d'hydrogène :

$$\underset{\text{Quinone}}{2\,C^6H^4O^2} + \underset{\text{Aniline}}{AzH^2\text{–}C^6H^5} = \underset{\text{Anilinoquinone}}{C^6H^3O^2\text{–}AzH\text{–}C^6H^5} + \underset{\text{Hydroquinone}}{C^6H^4{=}(OH)^2};$$

$$\underset{\text{Quinone}}{3\,C^6H^4O^2} + \underset{\text{Aniline}}{2\,AzH^2\text{–}C^6H^5} = \underset{\text{Dianilinoquinone}}{C^6H^2O^2{=}(AzH\text{–}C^6H^5)^2} + \underset{\text{Hydroquinone}}{2\,C^6H^4{=}(OH)^2}.$$

6. Oxygène. — L'acide nitrique chaud oxyde la quinone en donnant de l'acide picrique et de l'acide oxalique.

7. Chlore. — Les benzoquinones chlorées s'obtiennent, soit par substitution directe du chlore à l'hydrogène dans la benzoquinone, soit par oxydation des hydroquinones chlorées, au moyen de l'acide nitrique. Les quinones chlorées sont cristallisées. On connaît une *quinone monochlorée*, $C^6H^3ClO^2$, fusible à 57° ; trois *quinones dichlorées*, $C^6H^2Cl^2O^2$, fusibles à 164°, à 120° et à 96° ; une *quinone trichlorée*, $C^6HCl^3O^2$, fusible à 166° ; une *quinone tétrachlorée*, $C^6Cl^4O^2$, sublimable avant de fondre.

En faisant agir le chlore libre, ou certains mélanges susceptibles de fournir du chlore naissant, sur un assez grand nombre de dérivés benzéniques, tels que l'aniline, le phénol, l'acide salicylique, l'acide quinique, l'isatine, etc., on obtient un mélange de trichloroquinone et de tétrachloroquinone, mélange auquel on a donné d'abord le nom de *chloranile*, plus spécialement attribué depuis à la quinone tétrachlorée. On obtient le chloranile brut en traitant l'acide phénolsulfonique, ou simplement un mélange à parties égales de phénol et

d'acide sulfurique, par le chlorate de potasse en présence de l'acide chlorhydrique en excès ; on chauffe d'abord doucement, puis vers 100° ; le chloranile brut est entièrement insoluble dans le mélange refroidi. On isole la *tétrachloroquinone* en épuisant le produit par l'eau chaude qui enlève la trichloroquinone.

La tétrachloroquinone ou *chloranile* cristallise en lames jaune d'or ; elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. Elle est aujourd'hui employée comme oxydant dans l'industrie des matières colorantes : l'eau en présence est alors décomposée, et la quinone tétrachlorée passe à l'état d'hydroquinone tétrachlorée :

$$C^6Cl^4O^2 + H^2O = C^6Cl^4{=}(OH)^2 + O.$$

Le perchlorure de phosphore change le chloranile en benzine tétrachlorée et même dans le produit d'addition C^6Cl^8 (M. Barral).

Le chloranile dissous dans la potasse diluée produit la combinaison potassique de l'*acide chloranilique*, par une réaction oxydante assez générale :

$$C^6Cl^4O^2 + 4\,KOH = 2\,H^2O + 2\,KCl + (CO)^2{\equiv}C^4Cl^2{=}(OK)^2$$ (Chloranilate de K).

Le composé potassique, traité par l'acide chlorhydrique, donne l'acide chloranilique libre, qui se dépose en lamelles rouges, brillantes ; cet acide chloranilique, plus exactement nommé *dioxyquinone dichlorée*, est le dérivé dichloré d'une quinone-diphénol : $(CO)^2{\equiv}C^4Cl^2{=}(OH)^2$.

Les benzoquinones chlorées, soumises à l'action de l'hydrogène naissant, régénèrent les hydroquinones chlorées.

8. Brome. — Les quinones bromées sont analogues aux quinones chlorées et se produisent par des réactions analogues. Elles sont toutes cristallisées. La *quinone tétrabromée* ou *bromanile* rappelle le chloranile ; elle se sublime avant de fondre.

D'autre part, le brome fournit deux dérivés d'addition, le *dibromure de quinone*, $C^6H^4O^2Br^2$, fusible à 86°, et le *tétrabromure de quinone*, $C^6H^4O^2Br^4$, fusible vers 175°. Ce dernier est le dérivé tétrabromé de la *dihydrorésorcine* ou *dicétohexaméthylène* (voy. p. 551).

9. Dérivé nitré. — Le chlorure de chromyle se combine avec la *nitrobenzine*, $C^6H^5\text{-}AzO^2$, comme avec la benzine (voy. p. 556), en donnant une combinaison que l'eau décompose ; il se forme finalement ainsi une *nitroquinone*, $AzO^2\text{-}C^6H^3O^2$ (M. Étard).

10. Oxymes. — Traitée en solution aqueuse et alcaline par son poids de chlorhydrate d'oxyammoniaque, la quinone est changée en *quinonemonoxime*, $O{=}C^6H^4{=}Az\text{-}OH$; le chlorure de sodium précipite cette oxime de sa dissolution aqueuse, sous forme de combinaison sodique, $O{=}C^6H^4{=}Az\text{-}ONa$. La quinonemonoxime est identique avec le *paranitrosophénol*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}AzO$ (voy. p. 416).

Avec une quantité double d'oxyammoniaque, la quinone donne la *quinonedioxime*, $C^6H^4{\equiv}(=Az\text{-}OH)^2$, cristallisant en fines aiguilles incolores, fusible vers 240° en s'altérant.

La quinone oxyde la phénylhydrazine, en se changeant en hydroquinone.

11. Phénols. — La benzoquinone forme, avec les phénols monoatomiques ou diatomiques, des *benzoquinhydrones* (voy. p. 555), dont le prototype est l'*hydroquinone verte* (Wœhler), *benzoquinhydrone* ou *quinhydrone*, qui est une combinaison de benzoquinone et d'hydroquinone.

La *quinhydrone*, $C^6H^4O^2,C^6H^6O^2$ ou $OH-C^6H^4-O-O-C^6H^4-OH$, (voy. p. 555) prend naissance toutes les fois qu'on met en présence ses composants. Elle se produit dès lors, soit quand on oxyde incomplètement l'hydroquinone, au moyen du perchlorure de fer ou de l'eau bromée par exemple, soit quand on réduit incomplètement la quinone, notamment par l'acide sulfureux ou le protochlorure de fer. Sa formation, en partant de la quinone et de l'hydroquinone dissoutes, dégage + 17,25 Calories.

La quinhydrone constitue des aiguilles d'un beau vert, à éclat mordoré, rouges par transparence ; elle est fusible vers 90°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle s'altère dans l'eau bouillante.

12. La *phénoquinone*, $C^6H^4O^2,2\,C^6H^5-OH$, est une quinhydrone formée par la benzoquinone avec 2 molécules de phénol ordinaire. Elle se précipite en aiguilles rouges quand on mélange des solutions dans le pétrole léger de phénol et de quinone. Elle est très volatile et fusible à 71°. Peu stable, elle est aisément dédoublée en ses composants par les dissolvants.

13. La *résorcinequinone*, $C^6H^4O^2,C^6H^4{=}(OH)^2$, constitue des aiguilles d'un rouge sombre, fusibles à 90°.

§ 4. — Toluquinone.

$C^7H^6O^2$. $CH^3-C^6H^3{\equiv}O^2$. $O{=}C\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}\begin{matrix}CH=C-CH^3\\CH=CH\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\\diagup\end{matrix}C{=}O$.

1. La toluquinone se prépare en oxydant l'*orthotoluidine*, $CH^3{}_1-C^6H^4-AzH^2{}_2$, soit par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (M. Nietzki), en suivant une méthode semblable à celle qui fournit la benzoquinone avec l'aniline (voy. p. 556), soit par ébullition avec le perchlorure de fer (M. Ladenburg).

Elle se produit également quand on oxyde par divers réactifs la *toluhydroquinone*, $CH^3{}_4-C^6H^3{=}(OH)^2{}_{2.5}$ (voy. p. 437).

2. Propriétés. — Elle constitue des lamelles jaune d'or ; elle est très volatile, fusible à 69°, et présente une odeur de quinone. L'hydrogène naissant, fourni par l'acide sulfureux en présence de l'eau, la change en toluhydroquinone. Ses réactions rappellent celles de la benzoquinone.

Elle forme avec l'oxyammoniaque une *toluquinonemonoxime*, $CH^3-C^6H^3O{=}Az-OH$, cristallisée, fusible à 134°, identique avec l'*orthocrésylol nitrosé* ou *isonitroso-orthocrésylol*. Avec une plus grande quantité d'oxyammoniaque, elle produit la *toluquinonedioxime*, $CH^3-C^6H^3{\equiv}(=Az-OH)^2$, cristallisable en aiguilles, altérable avant de fondre vers 210°.

Elle donne avec la toluhydroquinone une *toluquinhydrone*, $C^7H^6O^2,C^7H^8O^2$, en cristaux fortement colorés.

§ 5. — Xyloquinones.

$C^8H^8O^2$. $(CH^3)^2{=}C^6H^2{\equiv}O^2$.

1. On connaît trois xyloquinones isomères, dérivées des trois xylènes.

2. Orthoxyloquinone, $(CH^3)^2{}_{1.2}{=}C^6H^2{\equiv}O^2{}_{3.6}$. — Elle résulte de l'oxydation de l'*orthoxylidine*, $(CH^3)^2{}_{1.2}{=}C^6H^3-AzH^2{}_4$. Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 55°, un peu solubles dans l'eau.

3. Métaxyloquinone, $(CH^3)^2{}_{1.3}{=}C^6H^2{\equiv}O^2{}_{2.5}$. — Elle s'obtient, comme l'isomère ortho, mais en oxydant la *métaxylidine*, $(CH^3)^2{}_{1.3}{=}C^6H^3-AzH^2{}_4$. Elle est fusible à 73°.

4. Paraxyloquinone, $(CH^3)^2_{1.4}{=}C^6H^2{\equiv}O^2_{2.5}$. — Elle a été appelée aussi *phlorone*.

On l'a obtenue d'abord en oxydant, par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique dilué, les parties du goudron de houille ou du goudron de bois bouillant entre 190° et 220°.

Elle se forme régulièrement quand on oxyde la *paraxylidine*, $(CH^3)^2_{1.4}{=}C^6H^3\text{-}AzH^2_2$, ou la *pseudo-cumidine*, $(CH^3)^3_{1.2.4}{=}C^6H^2\text{-}AzH^2_5$.

Nous rappellerons enfin qu'elle se forme également, aux dépens d'un composé à chaîne ouverte, quand on chauffe le *diacétyle*, un α-diacétone, avec une solution alcaline : le diacétyle s'aldolise d'abord, puis l'*aldol du diacétyle*, perdant 2 molécules d'eau, se change en paraxyloquinone (M. Pechmann) :

(Diacétyle) $2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$ (Aldol du diacétyle) ;
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3$

(Aldol du diacétyle) $CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3 = 2\,H^2O + CH^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH$ (Paraxyloquinone).
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3 \qquad\qquad\qquad\quad CH\text{-}CO\text{-}C\text{-}CH^3$

5. Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, présente l'odeur de la benzoquinone, est fusible à 125° et sublimable. L'acide sulfureux la change par hydrogénation en phénol diatomique correspondant, l'*hydrophlorone*, $(CH^3)^2_{1.4}{=}C^6H^2{=}(OH)^2_{2.5}$.

Avec l'oxyammoniaque elle forme une *paraxyloquinone-monoxime*, identique avec le *paraxylénol nitrosé* ou *isonitrosoparaxylénol*.

§ 6. — Thymoquinone.

$C^{10}H^{12}O^2$. $\qquad$ $C^3H^7\text{-}C^6H^2(CH^3){\equiv}O^2$. $\qquad$ $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}C\!\!\begin{matrix}\diagup CO\text{-}CH\\\diagdown CH\text{-}CO\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C\text{-}CH^3$.

1. La thymoquinone, ou *thymoïle*, a été découverte par Lallemand. On la produit en oxydant le thymol ou le carvacrol par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse ou le chromate de potasse. La thymoquinone distille huileuse ; elle cristallise par le refroidissement. On la purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré.

2. La thymoquinone cristallise en tables prismatiques, jaunes, fusibles à 45°,5 ; elle bout à 232°. Les réducteurs la convertissent en un phénol, la *thymohydroquinone* ou *thymoïlol*, $C^3H^7\text{-}C^6H^2(CH^3){=}(OH)^2$, lequel constitue de beaux cristaux, fusibles à 139° (Lallemand).

La thymoquinone et la thymohydroquinone se combinent pour former la *thymoquinhydrone*, $C^{10}H^{12}O^2{,}C^{10}H^{14}O^2$, ou *thyméide*, corps formant des solutions rouge de sang et des cristaux violets à reflets métalliques (Lallemand).

§ 7. — Naphtoquinone.

$C^{10}H^6O^2$. $\qquad$ $C^{10}H^6{\equiv}O^2$. $\qquad$ $\begin{matrix}CH{=}CH\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH\\CH{=}CH\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH\end{matrix}$.

1. On connaît deux naphtoquinones isomères (α et β). L'isomère β, $C^{10}H^6{\equiv}(O)^2_{1.2}$, est un diacétone (voy. p. 525) ; l'isomère α, $C^{10}H^6{\equiv}(O)^2_{1.4}$, est une quinone vraie (voy. p. 554) ; c'est du second de ces composés qu'il est question ici.

2. La *naphtoquinone-α* ou *naphtoquinone ordinaire* a été découverte par M. Th. Hermann.

On l'obtient en mélangeant des solutions chaudes, de naphtaline et d'acide chromique, faites avec l'acide acétique cristallisable. La réaction terminée, on

précipite la naphtoquinone par l'eau. On purifie le produit en entraînant la naphtoquinone par un courant de vapeur d'eau et en séparant par des cristallisations dans l'alcool la naphtaline qui l'accompagne.

On l'obtient encore en oxydant par l'acide chromique la *diaminonaphtaline* ou *naphtylène-diamine*, $C^{10}H^6=(AzH^2)^2$, ou bien l'*aminonaphtol* α, $OH-C^{10}H^6-AzH^2$.

3. La naphtoquinone α cristallise dans l'alcool en grandes tables rhomboïdales, jaunes, fusibles à 125°, sublimables avant 100°; son odeur rappelle celle de la benzoquinone. Elle se dissout un peu dans l'alcool et dans l'éther, en donnant une liqueur jaune d'or, à fluorescence verte.

4. L'hydrogène naissant la transforme en *naphtohydroquinone* α, $C^{10}H^6=(OH)^2$, phénol diatomique, cristallisé en longues aiguilles, fusible à 176° (M. Groves).

Comme toutes les quinones, elle produit facilement des dérivés de substitution.

Elle se combine à la phénylhydrazine pour donner une *naphtoquinone-hydrazone*, $O=C^{10}H^6=Az^2H-C^6H^5$, ce que ne fait pas la benzoquinone. Avec l'oxyammoniaque elle forme soit l'*α-naphtoquinone-dioxime*, $C^{10}H^6\equiv(=Az-OH)^2$, cristallisée en aiguilles incolores, et fusible à 207°, soit l'*α-naphtoquinone-monoxime*, $O=C^{10}H^6=Az-OH$, fusible à 190°, identique à l'*α-naphtol nitrosé* ou *isonitroso-α-naphtol*.

CHAPITRE V

ALDÉHYDES-ALCOOLS D'ATOMICITÉS PEU ÉLEVÉES

§ 1. — Aldéhydes à fonction mixte en général.

On a vu antérieurement que ces composés peuvent être obtenus en partant des alcools polyatomiques ou des alcools-phénols et, plus directement, des alcools à fonction mixte.

Nous nous occuperons seulement ici des aldéhydes à fonction mixte qui joignent à la fonction aldéhyde une ou plusieurs autres fonctions étudiées antérieurement, c'est-à-dire les aldéhydes-alcools et les aldéhydes-phénols, ainsi que les aldéhydes-éthers qui en dérivent. Les aldéhydes à fonction mixte possédant, en même temps que la fonction aldéhyde, quelque autre fonction non encore étudiée, seront examinés dans les livres suivants.

§ 2. — Aldéhydes-alcools en général.

1. Définition. — La classe des aldéhydes-alcools comprend des composés qui, en même temps qu'une ou plusieurs fonctions alcooliques, possèdent une ou plusieurs fonctions aldéhydiques : les fonctions alcooliques peuvent y être primaires, secondaires ou tertiaires, les fonctions aldéhydiques étant elles-mêmes des fonctions aldéhydiques proprement dites, acétoniques ou quinoniques. Les aldéhydes-alcools se présentent donc avec des propriétés fort variées.

On a surtout étudié les aldéhydes-alcools et les acétones-alcools. Par abréviation, on donne respectivement à ces composés à fonctions mixtes les noms d'*aldols* et ceux d'*acétols* ou de *cétols*.

Cette classe a acquis une importance particulière par les travaux récents de M. Émile Fischer qui y ont fait ranger le plus grand nombre des matières sucrées naturelles.

2. Aldéhydes-alcools. — Les aldols présentent, sans modifications notables, les propriétés caractéristiques de la fonction alcoolique et de la fonction aldéhydique primaire. Par hydrogénation, ils produisent les alcools polyatomiques correspondants, chaque fonction aldéhydique étant changée en fonction alcoolique. Par oxydation, ils donnent des acides de natures diverses, chacune de leurs fonctions d'aldéhyde primaire ou d'alcool étant progressivement changée en fonction acide.

Ils sont caractérisés dans les formules par la présence d'un ou plusieurs groupes -OH et d'un ou plusieurs groupes -COH.

Leurs modes de génération résultent de ce qui a été dit plus haut sur la formation des alcools et des aldéhydes primaires, ainsi que sur l'origine des fonctions mixtes.

3. Acétones-alcools. — Les acétols doivent à leur caractère acétonique d'être changés par hydrogénation en alcool polyatomique correspondant ; d'autre part, ils ne donnent pas, quand on les oxyde, un acide à même nombre d'atomes de carbone, engendré par transformation de leur groupement aldéhydique, celui-ci étant secondaire.

Les acétols donnent lieu à des isoméries auxquelles correspondent des différences de propriétés beaucoup plus marquées que celles observées pour les aldols dans les mêmes conditions. On interprète ces isoméries par les positions respectives des groupements -OH et =CO dans la formule. Dans le cas le plus simple, par exemple dans le cas d'un composé à deux fonctions seulement, on distingue par la lettre α les acétols dans lesquels les deux groupements sont voisins (1.2) ; par la lettre β, ceux dont les deux groupements sont séparés par 1 atome de carbone (1-3) ; par la lettre γ, ceux dont les deux groupements sont séparés par 2 atomes de carbone (1.4) ; etc. :

α-Acétol ou 1.2-Acétol..... $\overset{5}{C}H^3-\overset{4}{C}H^2-\overset{3}{C}H^2-\overset{2}{C}O-\overset{1}{C}H^2-OH$,

β-Acétol ou 1.3-Acétol..... $\overset{5}{C}H^3-\overset{4}{C}H^2-\overset{3}{C}O-\overset{2}{C}H^2-\overset{1}{C}H^2-OH$,

γ-Acétol ou 1.4-Acétol..... $\overset{5}{C}H^3-\overset{4}{C}O-\overset{3}{C}H^2-\overset{2}{C}H^2-\overset{1}{C}H^2-OH$, etc.

4. Hydrazones et osazones. — En général les réactions des aldols et des acétols sont celles que fait prévoir la nature de leurs fonctions. L'action de la phénylhydrazine présente cependant des particularités qu'il est utile de signaler.

A froid, l'acétate de phénylhydrazine donne avec les aldols et les acétols une *phénylhydrazone* ou, par abréviation, une *hydrazone*, par une réaction semblable à celle réalisée avec les aldéhydes ou les acétones dans les mêmes conditions :

$$\underset{\text{Alcool-aldéhyde}}{R-CH(OH)-COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2-AzH-C^6H^5} = H^2O + \underset{\text{Phénylhydrazone}}{R-CH(OH)-CH=Az-AzH-C^6H^5};$$

$$\underset{\text{Alcool-acétone}}{R-CO-CH^2-OH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2-AzH-C^6H^5} = H^2O + \underset{\text{Phénylhydrazone}}{R-C(=Az-AzH-C^6H^5)-CH^2-OH}.$$

Les hydrazones ainsi produites sont incolores, cristallisées et, en général, solubles dans l'eau. Dès la température ordinaire, l'acide chlorhydrique, en présence de l'eau, les détruit par hydratation en reproduisant l'aldéhyde-alcool et du chlorhydrate de phénylhydrazine :

$$\underset{\text{Phénylhydrazone}}{R-CH(OH)-CH=Az-AzH-C^6H^5} + HCl + H^2O = \underset{\text{Alcool-aldéhyde}}{R-CH(OH)-COH} + \underset{\substack{\text{Chlorhydrate}\\ \text{de phénylhydrazine}}}{HCl=AzH^2-AzH-C^6H^5}.$$

5. A chaud et en présence d'un excès de sel de phénylhydrazine, la réaction précédente s'accomplit, mais elle se complique d'une autre, qui change la phénylhydrazone en une *phényldihydrazone* ou *phénylosazone*, c'est-à-dire par abréviation en une *osazone :*

$$\left.\begin{array}{l}\underset{\text{Alcool-aldéhyde}}{R-CH(OH)-COH} + 2\,\underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2-AzH-C^6H^5} = \\ \\ \underset{\text{Alcool-acétone}}{R-CO-CH^2-OH} + 2\,\underset{\text{Phénylhydrazine}}{AzH^2-AzH-C^6H^5} =\end{array}\right\} H^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Phényldihydrazone}}{R-\overset{\overset{Az-AzH-C^6H^5}{\|}}{C}-CH=Az-AzH-C^6H^5}.$$

On a vu plus haut (p. 500) que les osazones sont les dihydrazones des aldéhydes et des acétones diatomiques ; dans la réaction qui leur donne ici naissance, une fonction alcoolique de l'aldol ou de l'acétol se trouve changée en fonction acétonique ou aldéhydique, donnant lieu à une seconde combinaison

avec la phénylhydrazine. En fait, l'osazone ainsi formée, si elle est engendrée par un aldol ou un acétol, correspond plus directement à un composé dialdéhydique, dérivé de cet aldol ou cet acétol. Il résulte de là que les aldols et les acétols, tels que ceux représentés par les formules précédentes donnent tous deux une seule et même osazone, c'est-à-dire une seule et même dihydrazone. Quant à l'hydrogène provenant de la transformation de la fonction alcoolique en fonction aldéhydique, on ne constate pas son dégagement : il réagit sur la phénylhydrazine en excès pour la changer en aniline et ammoniaque :

$$AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5 + H^2 = AzH^3 + AzH^2\text{-}C^6H^5.$$

Avec les alcools-aldéhydes, la fonction alcoolique déshydrogénée est toujours celle qui est voisine, dans la formule, du groupement aldéhydique ; du moins est-ce ainsi que l'on traduit, dans les formules, les isoméries et les identités observées. Avec les acétones-alcools, c'est seulement pour les α-cétols ou acétols (1.2) que l'on observe la production des dihydrazones dans ces conditions.

D'ailleurs, au contact des acides minéraux chauds, les phényldihydrazones s'hydratent à la manière des hydrazones pour donner un sel de phénylhydrazine et le composé di-aldéhydique correspondant :

$$\underset{\substack{\text{Dihydrazone}\\ \text{Az-AzH-C}^6H^5}}{\text{R-C(=Az-AzH-C}^6H^5\text{)-CH=Az-AzH-C}^6H^5} + 2\,H^2O + 2\,HCl = \underset{\text{Acétone-aldéhyde}}{\text{R-CO-COH}} + 2\,\underset{\text{Chl. de phénylhydrazine}}{HCl{=}AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5}.$$

M. Fischer a donné le nom d'*osones* aux acétones-aldéhydes ainsi engendrés.

Les dihydrazones elles-mêmes sont généralement cristallisées, jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool ; leur production est fréquemment utilisée pour caractériser les aldols et les acétols.

Bien que les composés azotés, tels que ceux dont il vient d'être parlé, doivent être étudiés avec les autres composés de l'azote, nous avons donné ici, par anticipation, ces courtes indications ; elles étaient rendues nécessaires par les applications faites des hydrazones et des dihydrazones à la caractéristique du groupe de corps qui nous occupe.

A. — Aldéhydes-alcools diatomiques.

§ 3. — Aldéhyde glycolique.

$C^2H^4O^2$. $OH\text{-}CH^2\text{-}COH$.

1. L'aldéhyde glycolique ou [*éthanolal*] est le plus simple des aldéhydes-alcools. Il dérive du *glycol éthylénique*, $OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$, par élimination de H^2 ; il se produit ainsi dans l'oxydation ménagée du glycol éthylénique :

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH + O = OH\text{-}CH^2\text{-}COH + H^2O.$$

Il résulte également de l'action de l'hydrate de baryte sur l'*aldéhyde acétique monobromé*, $CH^2Br\text{-}COH$ (MM. E. Fischer et Landsteiner) :

$$2\,CH^2Br\text{-}COH + Ba(OH)^2 = 2\,OH\text{-}CH^2\text{-}COH + BaBr^2.$$

2. L'aldéhyde glycolique n'est connu qu'à l'état de dissolution aqueuse. Celle-ci se colore à chaud par les alcalis ; elle réduit l'oxyde d'argent ammoniacal, ainsi que la liqueur cupropotassique. Son oxydation engendre l'*acide glycolique*, $OH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$.

En liqueur alcalinisée par 1 pour 100 de soude caustique, l'aldéhyde glycolique se

change par aldolisation en *érythrose* (voy. p. 378), c'est-à-dire en un mélange de l'aldéhyde et de l'acétone qui correspondent à l'érythrite, l'*aldotétrose*, OH-CH^2-CH(OH)-CH(OH)-COH, et la *cétotétrose*, OH-CH^2-CH(OH)-CO-CH^2-OH (MM. E. Fischer et Landsteiner).

§ 4. — Aldéhyde-alcool oxybutyrique.

$C^4H^8O^2$. CH^3-CH(OH)-CH^2-COH.

1. Découvert par Wurtz et décrit sous le nom d'*aldol*, qui rappelle ses deux fonctions, cet aldéhyde-alcool est nommé aussi *aldéhyde oxybutyrique* β et [*butanolal*-3]. Il dérive du *glycol butylénique* β, CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^2-OH.

2. Il se produit par condensation de l'*aldéhyde acétique*, sous l'influence de l'acide chlorhydrique (Wurtz), de la potasse, du carbonate de potasse, du chlorure de zinc, de certains sels alcalins, etc. :

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique}}{CH^3\text{-}COH} + CH^3\text{-}COH = \underset{\text{Aldol}}{CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}COH}.$$

C'est là une réaction d'addition d'une grande généralité ; elle permet de former, dans beaucoup de circonstances, un aldéhyde-alcool par condensation, par *aldolisation* de 2 molécules d'aldéhyde. Elle fait de l'aldol le prototype de toute une série d'aldéhydes-alcools. Elle trouve son application dans beaucoup de synthèses.

L'aldol se forme encore quand on hydrate directement l'*aldéhyde crotonique*, sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de la lumière (Wurtz) :

$$\underset{\text{(Ald. crotonique)}}{CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}COH} + H^2O = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}COH ;$$

on a vu, en effet (p. 483), que l'aldéhyde crotonique dérive de 2 molécules d'acétaldéhyde, combinées avec déshydratation.

3. Préparation. — On prépare l'aldol en mélangeant lentement, de façon à éviter toute élévation de température, 200 grammes d'acétaldéhyde et 200 grammes d'eau, refroidis à 0°, ajoutant peu à peu 10 grammes de carbonate de potasse pulvérisé, et abandonnant dans un vase entouré d'eau bien froide pendant seize heures. On épuise le produit à l'éther, on neutralise exactement la liqueur éthérée, en l'agitant avec de l'eau faiblement acidulée, et on la distille. Le résidu, distillé dans le vide, donne l'aldol.

4. Propriétés. — Celui-ci est un liquide sirupeux, incolore, de densité 1,121 à 0°, bouillant vers 100°, miscible à l'eau et à l'alcool. Distillé dans le vide, l'aldol se condense liquide ; peu à peu il s'épaissit et se change en *paraldol* $(C^4H^8O^2)^n$, polymère cristallisé, fusible à 85°.

5. Réactions. — Quand il vient d'être distillé dans le vide, l'aldol bout sous la pression normale, mais en s'altérant. Après avoir été conservé depuis quelque temps, c'est-à-dire chargé de paraldol, il se décompose dès 135°, sous l'action de la chaleur ; il donne ainsi de l'*aldéhyde crotonique* et de l'eau, par une réaction inverse de celle formulée plus haut.

L'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium dans sa dissolution aqueuse le change en *glycol butylénique* β, CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^2-OH. Oxydé par l'oxyde d'argent, il produit un acide-alcool, l'*acide oxybutyrique*-β, CH^3-CH(OH)-CH^2-CO^2H. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Au contact de l'acide chlorhydrique, l'aldol se combine à lui-même, avec éli-

mination d'eau, pour donner la *dialdine*, $C^8H^{14}O^3$, composé cristallisé, fusible à 139°, présentant des propriétés aldéhydiques.

Il s'unit au gaz ammoniac en solution éthérée pour former l'*aldolammoniaque*, $C^4H^8O^2,AzH^3$, sirupeux. Chauffé avec l'ammoniaque, l'aldol engendre des alcalis et notamment la *collidine* ou *triméthylpyridine*, $C^5H^2Az(CH^3)^3$.

Avec l'aniline, l'aldol forme la *méthylquinoléine*, $C^9H^6Az\text{-}CH^3$.

6. Isomère. — L'alcool isobutylique fournit par diverses transformations un *aldéhyde oxyisobutyrique* β ou [*méthylpropanolal*], $(CH^3)^2=C(OH)\text{-}COH$, assez analogue à l'aldol.

§ 5. — Méthylacétol.

$C^3H^6O^2$. $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}OH$.

1. Le plus simple des acétones-alcools, le méthylacétol, a été découvert par M. Henry. C'est un α-cétol; on l'a nommé aussi *acétol*, *méthylcétol*, *oxyacétone*, *acétylcarbinol*, *alcool pyruvique*, [*propanolone*].

2. On l'obtient en faisant agir l'oxyde d'argent ou le carbonate de potasse, ou mieux encore la carbonate de baryte récemment précipité, sur l'*acétone monobromé*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2Br$:

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2Br + AgOH = AgBr + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

$$2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2Br + CO^3Ba + H^2O = CO^2 + BaBr^2 + 2\,CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}OH.$$

Il se produit encore lorsqu'on traite par la potasse l'acide tartrique ou le sucre de canne chauffés jusqu'à fusion.

3. Il constitue une huile incolore, de densité 1,079 à 15°, solidifiable par le froid. L'eau le dissout en toute proportion. Sa solution aqueuse est fortement réductrice; elle agit à froid sur le réactif cupropotassique et les sels d'argent ammoniacaux.

Par hydrogénation, il fournit le *glycol isopropylénique*, $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}OH$.

Son *éther acétique*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^2H^3O^2$, est liquide et bout à 172°.

Son *éther mixte éthylique*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$, est liquide et bout à 128°. Il résulte de l'hydratation de l'*éther éthylpropargylique* (voy. p. 310) :

$$\underset{\text{Éther éthylpropargylique}}{CH\equiv C\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5} + H^2O = \underset{\text{Éther méthylacétoléthylique}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5}.$$

La *méthylacétolhydrazone*, $CH^3\text{-}C(=Az^2H\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}OH$, est huileuse. Elle se transforme, par l'action d'un excès de phénylhydrazine, en une dihydrazone, la *méthylacétolosazone*, $CH^3\text{-}C(=Az^2H\text{-}C^6H^5)\text{-}CH=Az^2H\text{-}C^6H^5$, cristallisée, fusible à 145° (M. Perkin).

4. Homologues. — Par des procédés analogues, les homologues monochlorés de l'acétone fournissent des α-cétols homologues du méthylacétol : le *diméthylacétol*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}OH$, liquide miscible à l'eau, de densité 1,002, bouillant à 142°; le *méthyléthylacétol*, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}OH$, liquide, de densité 0,972 à 17°, bouillant à 153°; etc.

§ 6. — Hydracétylacétone.

$C^5H^{10}O^2$. $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$.

1. Ce β-cétol, appelé aussi *alcool acéto-isopropylique*, résulte de la combinaison sans élimination d'eau, par *aldolisation*, de l'acétaldéhyde et de l'acétone ordinaire, effectuée sous l'influence des alcalis (M. Claisen) :

$$CH^3\text{-}COH + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

2. Il constitue un liquide à odeur d'acétone, de densité 0,978 à 15°, bouillant à 177°, miscible à l'eau.

Par ébullition avec l'anhydride acétique, il donne l'*éthylidènacétone*, CH^3-CH=CH-CO-CH^3, en perdant 1 molécule d'eau. Une semblable production d'un acétone non saturé est générale par déshydratation des β-cétones.

§ 7. — Oxyméthylènacétone.

$C^4H^6O^2$. CH^3-CO-CH=CH-OH.

1. L'oxyméthylènacétone est un acétol non saturé. On l'a appelé aussi *formylacétone*, *aldéhyde acétacétique*. Son mode de formation s'applique à la production d'une série de composés dont il est le prototype (M. Claisen).

2. Il résulte de l'action simultanée de l'*éther formique* et de l'*alcool sodé* sur l'*acétone* ordinaire :

$$\underset{\text{Acétone}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Éther éthylformiq.}}{CHO^2\text{-}C^2H^5} + \underset{\text{Éthylate de soude}}{C^2H^5\text{-}ONa} = 2\,\underset{\text{Alc. éthylique}}{C^2H^5\text{-}OH} + \underset{\text{Oxyméthylènacétone sodé}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{=}CH\text{-}ONa}.$$

Le produit obtenu est, en réalité, le dérivé sodé de l'oxyméthylènacétone; il est assez stable ; un excès d'acide le change en oxyméthylènacétone.

3. Celui-ci est un liquide incolore, à odeur pénétrante, bouillant au voisinage de 100°. Il se combine spontanément et assez rapidement à lui-même, avec perte d'eau, même dans ses dissolutions aqueuses ; il forme ainsi un triacétone cyclique, la *triacétylbenzine*, $C^6H^3\equiv(\text{-}CO\text{-}CH^3)^3$, composé cristallisé, fusible à 163° (M. Claisen) :

$$3\,CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{=}CH\text{-}OH = 3\,H^2O + C^6H^3\equiv(\text{-}CO\text{-}CH^3)^3.$$

L'oxyméthylènacétone est soluble dans les carbonates alcalins, et la liqueur donne avec l'acétate de cuivre un précipité caractéristique.

B. — Aldéhydes-alcools triatomiques et tétratomiques.

§ 8. — Trioses et tétroses.

1. Les aldéhydes-alcools précédents résultent de l'oxydation ménagée d'un glycol. Les alcools triatomiques, tétratomiques, etc., peuvent de même donner, quand on les soumet à l'oxydation ménagée, des aldéhydes-alcools comportant au total un nombre de fonctions égal à celui de l'alcool oxydé. A mesure que le nombre des atomicités augmente, les corps que l'on obtient ainsi se rapprochent progressivement, par leurs propriétés, de composés dont l'importance physiologique et économique est des plus considérables, les *matières sucrées*. Les matières sucrées proprement dites correspondent aux alcools d'atomicités élevées, mais leurs analogues triatomiques et tétratomiques présentent déjà avec elles des ressemblances remarquables de propriétés et de réactions, à tel point qu'on range le plus souvent aujourd'hui ces analogues parmi les *sucres*.

De là sont nées, pour les mieux connus de tous ces dérivés des alcools polyatomiques, pour ceux qui ne possèdent qu'une seule fonction aldéhydique, primaire ou secondaire, une nomenclature et une classification spéciales. M. E. Fischer groupe ces corps d'après le nombre total de leurs fonctions, que la fonction aldéhydique unique, ajoutée aux fonctions alcooliques, soit d'aldé-

hyde proprement dit ou d'acétone ; pour rappeler les noms donnés antérieurement aux matières sucrées, il termine les désignations qu'il leur assigne par la désinence *ose :* on dit ainsi les *bioses*, les *trioses*, les *tétroses*, les *pentoses*, les *hexoses*, les *heptoses*, les *octoses* et les *nonoses*, pour désigner les alcools-monoaldéhydes formés par les alcools d'atomicités croissantes. En outre, M. Fischer distingue dans chaque groupe les *aldoses*, à fonction aldéhydique, et les *kétoses* ou *cétoses*, à fonction acétonique. On dit aussi *aldopentoses*, *aldohexoses*, etc., ou bien *cétohexoses*, *cétotétroses*, etc.

2. Il importe de ne pas confondre les bioses, trioses, etc., ainsi définies avec d'autres corps auxquels on a donné les mêmes noms (M. Scheibler) et qui résultent de la combinaison de plusieurs molécules de sucres, combinées entre elles avec élimination d'eau (voy. *Polysaccharides*).

§ 9. — Aldéhydes glycériques.

$C^3H^6O^3$.

1. Glycérose. — En oxydant la *glycérine*, $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-$CH^2(OH)$, alcool biprimaire et monosecondaire, on a obtenu d'abord la *glycérose ;* celle-ci, étudiée par M. van Deen, M. Grimaux, MM. E. Fischer et Tafel, a été reconnue être un mélange de deux trioses, une aldose et une cétose, l'*aldéhyde glycérique*, dit aussi [*propanediolal*], $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-COH, et l'*acétone glycérique*, dit aussi *dioxyacétone* ou [*propanediolone*], $CH^2(OH)$-CO-$CH^2(OH)$.

2. Leur mélange se produit par l'action d'oxydants variés sur la glycérine, et directement par celle de l'oxygène de l'air en présence de la mousse de platine (M. Grimaux). On l'obtient plus aisément par l'action oxydante du brome en présence de l'eau : on dissout 10 parties de glycérine et 35 parties de carbonate de soude dans 60 parties d'eau chaude, on refroidit à 10°, et on ajoute peu à peu 15 parties de brome ; après une demi-heure, on acidule par l'acide chlorhydrique, on hydrogène le brome en excès en ajoutant de l'acide sulfureux, et on neutralise par la soude.

Il est plus avantageux encore de faire agir le brome en vapeur sur le glycérinate de plomb, obtenu avec la glycérine et l'oxyde de plomb précipité ; on reprend par l'alcool absolu, mélangé d'éther, qui dissout les aldéhydes (MM. E. Fischer et Tafel).

Le *dibromure d'acroléine*, CH^2Br-$CHBr$-COH (voy. p. 490), traité par l'eau de baryte, donne un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone (MM. E. Fischer et Tafel) ; dans ces conditions les deux aldéhydes s'aldolisent comme il sera dit plus loin.

3. La dissolution de glycérose est sucrée. Elle réduit la liqueur cupropotassique. Elle fermente par la levure de bière, à la façon d'un sucre (M. Grimaux).

Par oxydation l'aldéhyde glycérique fixe O et se change en *acide glycérique*, $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-CO^2H. Quant au dioxyacétone, l'oxydation le détruit en donnant de l'acide formique et de l'acide glycolique ; aussi ce dernier abonde-t-il dans les produits de l'oxydation avancée de la glycérine :

$$CH^2(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH) + 2\,O = H\text{-}CO^2H + CH^2(OH)\text{-}CO^2H \text{ (Ac. glycolique)}.$$

4. Une transformation importante de la glycérose s'effectue lorsqu'on abandonne sa dissolution aqueuse à la température ordinaire, après addition de

1 pour 100 de soude caustique ; en quelques jours, l'aldéhyde et l'acétone glycériques se sont aldolisées (voy. p. 565), formant ainsi synthétiquement des matières sucrées, $C^6H^{12}O^6$, parmi lesquelles dominent la *glucose-i* et surtout la *fructose-i* (MM. E. Fischer et Tafel) :

$$\underset{\text{Aldéhyde glycérique}}{CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH} + \underset{\text{Acétone glycérique}}{CH^2(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)} = \underset{\text{Fructose}}{CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)}.$$

5. Cette aldolisation explique pourquoi la glycérose traitée par l'acétate de phénylhydrazine produit, non pas les hydrazones ou les osazones des deux composés aldéhydiques qui la composent par leur mélange, mais la *phénylglucosazone*, cristallisée, fusible à 142°, c'est-à-dire l'osazone commune à la glucose et à la fructuose, $C^6H^{10}O^4{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$ (voy. p. 564).

6. L'aldéhyde et l'acétone glycériques s'unissent tous deux à l'acide cyanhydrique, en donnant chacun un nitrile, le *nitrile trioxybutyrique* et le *nitrile trioxy-isobutyrique ;* ceux-ci donnent en s'hydratant l'*acide trioxybutyrique* et l'*acide trioxy-isobutyrique ;* le second de ces acides, qui correspond à la cétose, étant beaucoup plus abondant dans le produit, on admet la formation plus abondante du dioxyacétone dans l'oxydation de la glycérine (MM. E. Fischer et Tafel) :

$$\underset{\text{Acétone glycérique}}{CH^2(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)} + CAzH = \underset{\substack{\text{Nitrile trioxy-isobutyrique}\\ CAz}}{CH^2(OH)\text{-}C(OH)\text{-}CH^2(OH)};$$

$$\underset{\substack{\text{Nitrile trioxy-isobutyrique}\\ CAz}}{CH^2(OH)\text{-}C(OH)\text{-}CH^2(OH)} + 2\,H^2O = \underset{\substack{\text{Acide trioxy-isobutyrique}\\ CO^2H}}{CH^2(OH)\text{-}C(OH)\text{-}CH^2(OH)} + AzH^3.$$

7. Acétone glycérique, $CH^2(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)$. — 1° Ce composé a été obtenu, non mélangé à l'aldéhyde glycérique, par M. Kalischer, en traitant par l'acide azoteux le *diamido-acétone*, $AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}AzH^2$, les deux fonctions alcalines étant changées en fonctions alcooliques. Le diamido-acétone est lui-même produit par l'action de l'hydrogène naissant sur le *di-isonitroso-acétone*, $OHAz\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH\text{-}AzOH$, que fournit l'acétone traité par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique (M. Gabriel) :

$$\underset{\text{Di-isonitroso-acétone}}{OHAz\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH\text{-}AzOH} + 4\,H^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{Diamido-acétone}}{AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}AzH^2}.$$

$$\underset{\text{Diamido-acétone}}{AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}AzH^2} + 2\,AzO^2H = 4\,Az + 2\,H^2O + \underset{\text{Dioxyacétone}}{OH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}OH}.$$

2° Le dioxyacétone formant plus de la moitié de la glycérose produite dans l'oxydation du glycérinate de plomb par le brome, on a pu l'isoler de ce mélange. En ajoutant à la solution éthéro-alcoolique de glycérose une solution alcoolique d'oxyammoniaque obtenue par le chlorhydrate et la soude, en évaporant dans le vide la liqueur filtrée, et en abandonnant le résidu sirupeux, il se forme peu à peu, surtout si l'on amorce la cristillisation, des cristaux de *dioxyacétonoxime* ou *dioxyacétoxime*, $CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(=Az\text{-}OH)\text{-}CH^2\text{-}OH$; on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool absolu (MM. Piloty et Ruff). La dioxyacétoxime, traitée à froid par le brome, dans une dissolution aqueuse, fournit l'acétone glycérique (M. Piloty) :

$$2\,\underset{\text{Dioxyacétoxime}}{\begin{matrix}CH^2(OH)\\ CH^2(OH)\end{matrix}\!\!>\!C\text{=}Az\text{-}OH} + 2\,Br + H^2O = Az^2O + 4\,HBr + 2\,\underset{\text{Dioxyacétone.}}{\begin{matrix}CH^2(OH)\\ CH^2(OH)\end{matrix}\!\!>\!CO}.$$

3° L'acétone glycérique se produit, non mélangé d'aldéhyde glycérique, quand on oxyde la glycérine en cultivant à l'air, sur sa dissolution dans un bouillon de levure, la bactérie oxydante qui transforme semblablement la sorbite en sorbose (voy. *Sorbose*) (M. Bertrand) :

$$\underset{\text{Glycérine}}{CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH)} + O = H^2O + \underset{\text{Dioxyacétone}}{CH^2(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)}.$$

8. On le prépare en traitant la dioxyacétoxime par le brome, saturant l'acide bromhydrique formé par le carbonate de plomb, séparant le bromure de plomb, et agitant rapidement avec l'oxyde d'argent pour enlever le bromure de plomb dissous. On filtre ; on évapore dans le vide, on reprend par l'alcool, on verse la liqueur alcoolique dans 3 fois son poids d'éther. La liqueur éthéro-alcoolique, évaporée à l'air, puis dans le vide sec, donne des cristaux de dioxyacétone.

9. Le dioxyacétone fond vers 68-75°. Il est extrêmement soluble dans l'eau et présente une saveur sucrée. Dans l'acétone, il cristallise par refroidissement en tables rhomboïdales.

Hydrogéné par l'amalgame de sodium, en liqueur chargée de sulfate d'alumine, le dioxyacétone donne la glycérine par fixation de H^2. On remarquera que cette réaction, si on la rapproche des formations synthétiques du dioxyacétone citées plus haut, constitue une nouvelle synthèse de la glycérine (M. Piloty).

Le dioxyacétone réduit à froid la liqueur cupropotassique, avec la même intensité que la glucose.

Il ne fermente pas par la levure de bière.

En évaporant à chaud ses dissolutions, le dioxyacétone se change en une matière amorphe, peu soluble dans l'eau bouillante, que les acides dilués et chauds détruisent en régénérant le dioxyacétone ; ce composé amorphe semble être un produit de condensation avec déshydratation.

Un autre dérivé de même nature se dépose lentement en cristaux d'une dissolution sirupeuse de dioxyacétone dans l'alcool absolu.

Le dioxyacétone se combine au bisulfite de soude en un composé qui se sépare sirupeux par addition d'alcool, et ne tarde pas à cristalliser.

Avec la phénylhydrazine, il forme une osazone qui est identique à celle fournie par la glycérose.

10. La *dioxyacétoxime*, $CH^2(OH)\text{-}C(=Az\text{-}OH)\text{-}CH^2(OH)$, dont on a dit plus haut la formation en partant de la glycérine, fond à 84°. Hydrogénée par l'amalgame de sodium en liqueur maintenue neutre par addition de sulfate d'aluminium, elle donne l'alcali correspondant, $(CH^2\text{-}OH)^2{=}CH\text{-}AzH^2$.

§ 10. — Aldéhyde pyromucique.

$C^5H^4O^2$. $C^4H^3O\text{-}COH$. $\begin{matrix} CH = C - COH \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH{=}CH \quad\; O. \end{matrix}$

1. L'aldéhyde pyromucique a été nommé d'abord *furfurol*, nom qu'il conserve encore le plus souvent aujourd'hui. Il a été découvert par Dœbereiner, en 1831, en distillant le sucre ou l'amidon avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique dilué. On l'a obtenu un peu après en traitant de même le son (*furfur*). On l'appelle aussi *furfural*.

Le furfurol dérive de l'*alcool furfurylique*, $C^4H^3O\text{-}CH^2\text{-}OH$, dont il est l'aldéhyde. Par oxydation, il engendre l'*acide pyromucique*, $C^4H^3O\text{-}CO^2H$. On l'envisage souvent comme un dérivé de la *furfurane*, C^4H^4O, que l'on représente par une formule hétérocyclique, $\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>\!O$. Certaines de ses réactions le font envisager comme un éther mixte interne en même temps que comme un aldéhyde; elles le rangent dès lors parmi les aldéhydes-éthers dérivés des aldéhydes-dialcools.

2. Formations. — C'est ainsi que le furfurol dérive des pentoses, aldéhydes-alcools pentatomiques, par élimination d'eau :

$$\underset{\text{Pentose}}{\begin{matrix}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH\\ |\\ CH(OH)\text{-}CH^2(OH)\end{matrix}} = \underset{\text{Furfurol}}{\begin{matrix}CH = C\text{-}COH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>\!O} + 3\,H^2O.$$

Il se produit aux dépens de ces pentoses quand on les soumet à l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué, et mieux encore quand on les chauffe avec l'acide chlorhydrique. La réaction est assez régulière et nette pour être applicable au dosage des pentoses dans des mélanges, par détermination de la proportion de furfurol formé.

Le furfurol se produit encore quand on traite par les acides, le son, le foin, la paille, la sciure de bois, les algues, les lichens, les gommes et divers produits végétaux contenant des pentosanes, c'est-à-dire des éthers des pentoses (voy. *Pentosanes*). Le son, par exemple, qui renferme de 15 à 20 0/0 de *métarabane*, fournit le furfurol en assez grande proportion.

Le furfurol prend également naissance dans diverses réactions, pyrogénées ou autres, effectuées sur les hydrates de carbone (voy. ce mot); dans la distillation du bois, la cuisson du pain, la torréfaction du café, etc.

Des petites quantités de furfurol se produisent même à l'ébullition prolongée avec l'eau de certains hydrates de carbone; ceci explique sa présence dans la bière et les flegmes d'alcool.

3. Préparation. — On distille 1 partie de son avec 1 partie d'acide sulfurique et 3 parties d'eau, en recueillant environ 3 parties de liquide. On neutralise celui-ci par le carbonate de soude, on le charge de sel marin et on redistille en recueillant 1,5 partie de liquide. Une nouvelle distillation donne d'abord un produit dont le furfurol se sépare. On le recueille, on le dessèche et on le distille à température fixe.

4. Propriété. — Il constitue un liquide incolore, à odeur rappelant à la fois l'amande amère et la cannelle, de densité 1,1594 à 20°, bouillant à 161°, soluble dans 11 parties d'eau à 13°. Il est très soluble dans l'alcool. Il brunit peu à peu au contact de l'air.

5. Réactions. — Oxydé par l'oxyde d'argent, il donne l'*acide pyromucique*, $C^4H^3O\text{-}CO^2H$.

Traité par la potasse alcoolique, il est à la fois oxydé et réduit, avec formation simultanée d'acide pyromucique et d'*alcool furfurylique*, $C^4H^3O\text{-}CH^2\text{-}OH$:

$$\underset{\text{Furfurol}}{2\,C^4H^3O\text{-}COH} + KOH = \underset{\text{Pyromucate de K}}{C^4H^3O\text{-}CO^2K} + \underset{\text{Alc. furfurylique}}{C^4H^3O\text{-}CH^2\text{-}OH}.$$

Hydrogéné par l'amalgame de sodium, il se change en alcool furfurylique.

Il produit avec le bisulfite de soude un composé cristallisé.

Avec l'oxyammoniaque il donne la *furfuraldoxime*, $C^4H^3O\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$, cristal-

lisée en longues aiguilles brillantes, fusible à 89°, bouillant à 205°, peu soluble dans l'eau froide.

Il s'unit à la phénylhydrazine pour former la *furfurolhydrazone*, C^4H^3O-CH=Az-AzH-C^6H^5, cristallisable, fusible à 96°. La furfurolhydrazone est fort peu soluble dans l'eau ; aussi est-il possible de doser le furfurol en le précipitant par l'acétate de phénylhydrazine et pesant le précipité ; la liqueur retient 0,025 de ce dernier, et le résultat peut être corrigé après mesurage du liquide.

L'ammoniaque aqueux le change lentement en *furfuramide* $(C^5H^4O)^3Az^2$, qui se sépare en aiguilles fusibles à 117°. C'est un produit de condensation, formé avec élimination d'eau à la manière de l'hydrobenzamide (voy. p. 496) :

$$3\,C^4H^3O\text{-}COH + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O + (C^4H^3O\text{-}CH=)^3Az^2 \text{ (Furfuramide).}$$

Le furfurol reproduit d'ailleurs, d'une manière générale, les modes de condensation divers signalés pour l'aldéhyde benzoïque :

1° Il s'unit aux aldéhydes et acétones sous l'action de la soude caustique. Avec l'acétaldéhyde, par exemple, il forme la *furfuracroléine*, et avec l'acétone ordinaire, le *furfuracétone :*

(Acétaldéhyde) $CH^3\text{-}COH + C^4H^3O\text{-}COH = H^2O + C^4H^3O\text{-}CH=CH\text{-}COH$ (Furfuracroléine) ;

(Acétone) $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + C^4H^3O\text{-}COH = H^2O + C^4H^3O\text{-}CH=CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ (Furfuracétone).

2° Au contact de la solution alcoolique de cyanure de potassium, il s'unit à lui-même et produit la *furoïne*, qui rappelle la benzoïne (voy. p. 498) :

$$2\,C^4H^3O\text{-}COH = C^4H^3O\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}C^4H^3O \text{ (Furoïne).}$$

3° De même que l'aldéhyde benzoïque produit, avec l'acide acétique, l'acide cinnamique, sous l'action de certains agents déshydratants (voy. p. 497), le furfurol produit, avec le même acide, l'*acide furfuracrylique* et de l'eau :

$$\underset{\text{Furfurol}}{C^4H^3O\text{-}COH} + \underset{\text{Ac. acétique}}{CH^3\text{-}CO^2H} = \underset{\text{Ac. furfuracrylique}}{C^4H^3O\text{-}CH=CH\text{-}CO^2H} + H^2O.$$

Les acides analogues à l'acide acétique donnent des composés de condensation semblables.

4° Le furfurol produit, par son union avec les alcalis organiques de la série aromatique, des dérivés analogues à ceux de l'aldéhyde benzoïque (voy. p. 498) et constituant comme eux des matières colorantes. Avec la diméthylaniline, par exemple, il forme une belle matière colorante verte.

C'est ainsi qu'en ajoutant du furfurol à un mélange à volumes égaux d'acide acétique cristallisable et de *xylidine*, C^8H^9-AzH^2, additionné d'un peu d'alcool, il se développe une coloration rouge intense (M. Schiff), due à la production de l'acétate d'une base complexe, formée avec élimination d'eau, C^4H^3O-CH=$(C^8H^8$-$AzH^2)^2$. Une coloration analogue se développe en remplaçant la xylidine par l'aniline. Ces réactions, très sensibles, permettent de déceler des traces de furfurol ; elles se prêtent même au dosage colorimétrique de cet aldéhyde.

6. Méthylfurfurol, $C^6H^6O^2$ ou CH^3-C^4H^2O-COH. — Ce dérivé méthylé du furfurol a été séparé d'abord des produits complexes de la distillation sèche du bois, opérée à température peu élevée (MM. Hill et Jennings). Il résulte de la déshydratation de la *rhamnose* par ébullition avec l'acide sulfurique dilué (M. Maquenne) :

$$\underset{\text{(Rhamnose)}}{\begin{matrix}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH\\ |\\ CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3\end{matrix}} = 3\,H^2O + \underset{\text{(Méthylfurfurol)}}{\begin{matrix}CH=C\\ |\\ CH=C\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}COH\\ O\\ CH^3\end{matrix}}$$

Il se produit encore dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur diverses matières contenant des dérivés de la rhamnose : sur les fucus, la chinovose, etc.

Le méthylfurfurol est liquide, huileux, incolore, de densité 1,1087 à 18°; il bout à 187°. Il se dissout dans 30 parties d'eau froide.

Ses réactions sont analogues à celles du furfurol.

Il produit une coloration verte quand on ajoute de l'acide sulfurique à sa solution alcoolique.

7. Furfurane, C^4H^4O. — On désigne sous ce nom, ou sous celui de *furane*, le composé auquel la formule hétérocyclique du furfurol, donnée ci-dessus, est rapportée. La furfurane a été obtenue par la décomposition pyrogénée de l'*acide pyromucique* (Limpricht), c'est-à-dire de l'acide correspondant au furfurol :

$$\text{(Ac. pyromucique)}\ \begin{matrix}CH=C-CO^2H\\ |\quad\quad\ \diagdown O\\ CH=CH\ \diagup\end{matrix} = CO^2 + \begin{matrix}CH=CH\\ |\quad\quad\ \diagdown\\ CH=CH\ \diagup O\end{matrix}\ \text{(Furfurane)}.$$

La furfurane se rencontre dans le goudron de bois.

Elle constitue un liquide incolore, de densité 0,9644, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur particulière. Elle bout à 31°,6.

On l'a rapprochée du thiophène et du pyrrol, auxquels on attribue des formules hétérocycliques analogues; elle présente d'ailleurs, avec ces composés, certaines analogies dans les réactions :

$$\text{Furfurane}\ \begin{matrix}CH=CH\\ |\quad\quad\ \diagdown\\ CH=CH\ \diagup O\end{matrix},\qquad \text{Thiophène}\ \begin{matrix}CH=CH\\ |\quad\quad\ \diagdown\\ CH=CH\ \diagup S\end{matrix},\qquad \text{Pyrrol}\ \begin{matrix}CH=CH\\ |\quad\quad\ \diagdown\\ CH=CH\ \diagup Az-H\end{matrix}.$$

§ 11. — Érythrose.

$C^4H^8O^4$.

1. L'*érythrite*, $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH^2(OH)$, présentant 2 fonctions alcooliques primaires et 2 secondaires, donne lieu, quand on l'oxyde doucement par l'acide nitrique de densité 1,18, à la formation simultanée d'une *aldotétrose*, $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COH$, et d'une *cétotétrose*, $CH^2(OH)-CH(OH)-CO-CH^2(OH)$. Le mélange de ces corps non isolés jusqu'ici a reçu le nom d'*érythrose*. Il réduit énergiquement la liqueur cupropotassique. Il donne avec la phénylhydrazine une seule et même osazone, la *phénylérythrosazone*, $C^4H^6O^2(=Az^2H-C^6H^5)^2$, insoluble, de couleur orangée, cristallisée, fusible à 167°.

2. Par aldolisation de 2 molécules d'aldéhyde glycolique, effectuée sous l'influence des alcalis étendus (voy. p. 565), on obtient une tétrose; celle-ci se conduit comme l'érythrose et fournit la même phénylérythrosazone.

3. Par oxydation de l'érythrose, il se forme, entre autres produits, de l'*acide érythrique* ou *acide trioxybutyrique*, $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO^2H$.

C. — Aldéhydes-alcools pentatomiques.

§ 12. — Pentoses.

$C^5H^{10}O^5$. $CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COH$.

1. Origine. — Les alcools pentatomiques ou pentites (voy. p. 380), oxydés avec précaution, engendrent des pentoses, parmi lesquelles on n'a isolé jusqu'ici que des *aldopentoses*. Tandis que les aldéhydes-alcools, dont il a été ques-

tion plus haut, sont sans relation directe avec les matières naturelles du groupe des sucres, les pentoses, si on ne les a pas encore rencontrées dans la nature, se rattachent très directement à des principes d'origine végétale.

2. Formules. — Certaines pentites agissent sur la lumière polarisée. On a indiqué plus haut comment, pour chacune d'elles, on rend compte de cette propriété dans l'hypothèse stéréochimique (voy. p. 380). Sans revenir sur ce sujet, nous rapprocherons les formules attribuées aux *pentane-pentites* de celles des aldopentoses qu'elles fournissent (M. E. Fischer) :

Arabite-*l*	$CH^2(OH)-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2(OH)$	$CH^2(OH)-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COH$ Arabinose-*l* ;
	.....	$COH-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2(OH)$ .....
Arabite-*d*	$CH^2(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH^2(OH)$	$CH^2(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COH$ Arabinose-*d* ;
	.....	$COH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH^2(OH)$ Lyxose ;
Xylite	$CH^2(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2(OH)$	$CH^2(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COH$ Xylose-*l* ;
	.....	$COH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2(OH)$ Xylose-*d* ;
Adonite	$CH^2(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2(OH)$	$CH^2(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COH$ Ribose-*d* ;
	.....	$COH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2(OH)$ Ribose-*l*.

Nous rappellerons en outre que ces formules ont été réparties entre les corps en question en se fondant, autant qu'il a été possible, sur les réactions analytiques ou synthétiques auxquelles ceux-ci donnent lieu, et de manière à conserver une concordance nécessaire avec les formules des produits engendrés dans ces réactions (voy. p. 381).

3. Propriétés générales. — En dehors de leur formation par oxydation des pentites, on obtient les pentoses en hydratant au contact des acides dilués et chauds, autrement dit en hydrolysant certains principes naturels ; ceux-ci constituent les combinaisons que donnent les pentoses en s'unissant, avec déshydratation, soit à elles-mêmes, soit à d'autres matières sucrées ; on produit notamment les pentoses en hydrolysant diverses gommes naturelles.

Les pentoses ne fermentent pas par la levure de bière ; il n'en est pas ainsi de certaines trioses et des hexoses.

Chauffées avec les acides minéraux dilués, les pentoses ne donnent pas d'*acide lévulinique*, $C^6H^8O^3$, ce que font les hexoses ; distillées avec les mêmes acides

plus concentrés, elles produisent en abondance, par déshydratation, le *furfurol*, C^4H^3O-COH, aldéhyde hétérocyclique (voy. p. 570), ou son dérivé, le *méthylfurfurol*, CH^3-C^4H^2O-COH (voy. p. 572) :

(Pentose) $\begin{matrix}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH\\ |\\ CH(OH)\text{-}CH^2(OH)\end{matrix} = 3\,H^2O + \begin{matrix}CH = C\\ |\\ CH = CH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix}\text{-}COH\\ O\end{matrix}\!\!\diagup$ (Furfurol) ;

(Méthylpentose) $\begin{matrix}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH\\ |\\ CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3\end{matrix} = 3\,H^2O + \begin{matrix}CH = C\\ |\\ CH = C\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix}COH\\ O\\ CH^3\end{matrix}\!\!\diagup$ (Méthylfurfurol).

Le furfurol présentant des réactions caractéristiques très sensibles (coloration rouge intense avec l'acétate d'aniline ou avec une solution alcoolique d'acétate de xylidine, formation avec l'ammoniaque de furfuramide insoluble, etc.), cette dernière transformation des pentoses est utilisée pour les caractériser et même pour les doser, ainsi que leurs dérivés. Elle permet, en outre, de reconnaître les substances naturelles, susceptibles de fournir les pentoses par hydrolyse, et enfin d'apprécier la proportion qu'elles en fournissent.

Chauffés avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, les pentoses et leurs générateurs produisent une coloration rouge carmin.

Par oxydation, les pentoses engendrent un acide pentatomique monobasique et un autre bibasique, formés aux dépens des fonctions d'alcools primaires de la pentite génératrice.

La chaleur de formation des pentoses par les éléments est voisine de $+ 52 \times 5$ Calories.

I. — *Arabinoses.*

Voy. les formules, p. 574.

1. On connaît trois arabinoses : l'une lévogyre, l'autre dextrogyre, et la troisième racémique ou inactive par compensation.

2. Arabinose droite. — Cette aldopentose est dite aussi *arabose* ou *pectinose ;* comme elle résulte de l'oxydation de l'arabite-*l* et donne par oxydation des acides lévogyres, M. Fischer la nomme *arabinose-l*, malgré qu'elle soit dextrogyre (voy. p. 386). D'abord confondue avec la galactose, elle en a été distinguée par M. Scheibler et M. von Lippmann. Elle a été différenciée des hexoses et caractérisée comme pentose par M. Kiliani.

3. Elle se forme quand on traite à chaud, par les acides minéraux dilués, un grand nombre de principes végétaux. La grande diffusion des corps qui la fournissent indique que ces corps jouent un rôle physiologique important.

Les gommes, en particulier celles qui donnent peu d'acide mucique quand on les oxyde par l'acide nitrique, fournissent l'arabinose par hydrolyse. Certaines gommes arabiques produisent ainsi de 25 à 28 pour 100 d'arabinose ; la gomme adragante, de 37 à 39 pour 100 ; certaines gommes de cerisier jusqu'à près de 60 pour 100 ; etc. On attribue sa formation, dans ces circonstances, principalement à l'hydrolyse d'une *pentosane*, la *métarabane* $(C^5H^8O^4)^n$ (M. Schulze) :

(Métarabane) $(C^5H^8O^4)^n + nH^2O = nC^5H^{10}O^5$ (Arabinose)

D'autre part, l'*arabine* des gommes, composé à poids moléculaire élevé, donne par des dédoublements successifs l'*arabinone*, $C^{10}H^{18}O^9$, principe dédoublable lui-même en arabinose, par hydrolyse (M. O'Sullivan) :

(Arabinone) $C^{10}H^{18}O^9 + H^2O = 2\,C^5H^{10}O^5$ (Arabinose).

La pepsine, mais non la pancréatine, effectue le changement de l'arabine en arabinose.

Le plus souvent, en même temps que l'arabinose, l'hydrolyse des matières gommeuses produit d'autres sucres, tels que la xylose, la galactose, la glucose et la mannose. La matière gommeuse de la racine de betteraves, la gomme de pêcher, la gomme de myrrhe, l'hémicellulose qui constitue certains tissus végétaux, la cellulose modifiée par divers réactifs, la matière de réserve de nombreuses semences, etc., fournissent ainsi l'arabinose mélangée à divers principes sucrés (voy. *Pentosanes*).

4. On prépare l'arabinose droite avec la gomme de cerisier, choisie très lévogyre et donnant peu d'acide mucique à l'oxydation par l'acide nitrique. On maintient à 100°, pendant dix-huit heures, 1 kilogramme de cette gomme, dissous dans 8 litres d'eau contenant 160 grammes d'acide sulfurique. On *neutralise* la liqueur chaude par l'eau de baryte et on évapore fortement. On reprend par l'alcool fort, on filtre, on distille l'alcool; ensuite on concentre jusqu'à consistance de sirop et on reprend le résidu par peu d'alcool chaud; l'arabinose cristallise dans la liqueur (M. Kiliani).

5. L'arabinose constitue des petits prismes rhomboïdaux, brillants, fusibles à 160°; sa saveur est très sucrée. Elle est fortement dextrogyre : $\alpha_D = +105°$ en solution à 10 pour 100; toutefois, si la dissolution est faite à froid, elle présente un pouvoir plus considérable, qui s'amoindrit avec le temps ou par une courte ébullition, et atteint la limite indiquée. Elle est soluble dans l'eau, surtout à chaud, insoluble dans l'alcool absolu.

La chaleur l'altère et donne du furfurol en abondance.

L'hydrogène naissant la change en *arabite-l*, $CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CH^2(OH)$, c'est-à-dire dans l'alcool correspondant (M. Scheibler).

Elle réduit le réactif cupropotassique. Oxydée, elle donne d'abord l'*acide arabonique-l* monobasique (M. Bauer), puis l'*acide trioxyglutarique-l* bibasique (M. Tollens):

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-COH + O = CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO^2H \text{ (Ac. arabonique)};$$

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-COH + 3O = H^2O + CO^2H-[CH(OH)]^3-CO^2H \text{ (Ac. trioxyglutarique)}.$$

L'acide sulfurique à 25 pour 100 ou l'acide chlorhydrique à 12 pour 100 la déshydratent à l'ébullition, en produisant au-delà de 50 pour 100 de furfurol.

6. L'arabinose-*l* forme avec l'oxyammoniaque l'*arabinosoxime-l*, $C^5H^{10}O^4{=}Az-OH$, corps nettement cristallisé et fusible à 133°.

Cette oxime, chauffée avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique, a ses fonctions alcooliques éthérifiées, mais, en même temps, elle se déshydrate; elle se change par là en *nitrile de l'acide arabonique tétracétique*; ce dernier, traité par l'oxyde d'argent ammoniacal, se saponifie en tant qu'éther acétique et, simultanément, perd CAzH en formant une tétrose :

$$\underset{\text{Arabinosoxime}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CH{=}Az-OH} + 4\,\underset{\text{Anh. acétique}}{(C^2H^3O)^2O} = \underset{\text{Nitrile arabonique tétracétique}}{CH^2(C^2H^3O^2)-[CH(C^2H^3O^2)]^3-CAz} + 4\,\underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^3O^2-H} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Nitrile arabonique tétracétique}}{CH^2(C^2H^3O^2)-[CH(C^2H^3O^2)]^3-CAz} + 4\,H^2O = \underset{\text{Nitrile arabonique}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CAz} + 4\,\underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^3O^2-H};$$

$$\underset{\text{Nitrile arabonique}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^2-CH(OH)-CAz} = CAzH + \underset{\text{Tétrose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^2-COH}.$$

Cet ensemble de réactions est dû à M. Wohl. Non seulement il permet de passer d'une pentose à une tétrose, mais il constitue une méthode générale, dite *méthode de dégradation*, au moyen de laquelle on peut obtenir une aldose en partant d'une autre aldose contenant =CH(OH) en plus.

7. A ce procédé analytique il convient d'opposer la méthode synthétique suivante, indiquée par M. Kiliani, et fondée sur une réaction commune à tous les aldéhydes; elle fournit une aldose au moyen d'une autre aldose plus simple, contenant =CH(OH) en moins ; elle n'est d'ailleurs pas moins générale pour les aldoses que la précédente.

L'arabinose-*l* s'unit directement à l'acide cyanhydrique en donnant simultanément deux *nitriles arabinosecarboniques* isomères, le *nitrile mannonique-l* et le *nitrile gluconique-l* :

$$\underset{\text{Arabinose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH} + CAzH = \underset{\text{Nitrile arabinosecarbonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz}.$$

On verra plus tard que ces nitriles engendrent par hydratation les *acides arabinosecarboniques* correspondants, c'est-à-dire l'*acide mannonique-l* et l'*acide gluconique-l* :

$$\underset{\text{Nitrile arabinosecarbonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CAz} + 2\,H^2O = \underset{\text{Acide arabinosecarbonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H} + AzH^3;$$

on verra en outre que ceux-ci se changent, par réduction, en aldéhydes correspondants, soit en aldohexoses, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$. On réalise ainsi le passage d'une aldose en C^5 à une aldose en C^6.

8. L'arabinose forme avec la phénylhydrazine bromée, $AzH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^4Br$, l'*arabinose-phénylhydrazone bromée*, $C^5H^{10}O^4{=}Az^2H\text{-}C^6H^4Br$, cristallisée en fines aiguilles, fusible vers 160° en s'altérant; on n'a pas obtenu sa phénylhydrazone. Elle produit avec la phénylhydrazine une osazone jaune, fusible à 160°, l'*arabinose-phénylosazone* (M. Scheibler) :

$$C^5H^{10}O^5 + 2\,Az^2H^3\text{-}C^6H^5 = C^5H^8O^3{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2 + H^2 + 2\,H^2O.$$

L'arabinose se combine à divers phénols polyatomiques, avec élimination d'eau, pour former des composés cristallisés. Avec les mercaptans, elle donne des *mercaptals*. Comme beaucoup d'aldéhydes, elle se combine aux diamines avec élimination de 2 molécules d'eau (voy. p. 474 et 484).

9. On a déjà dit qu'en traitant avec précaution par l'acide sulfurique dilué l'*arabine* (voy. ce mot) et diverses autres matières gommeuses, M. O'Sullivan a obtenu un composé particulier, l'*arabinone*, $C^{10}H^{18}O^9$; celui-ci est amorphe, fortement dextrogyre, dédoublable par hydratation, au contact prolongé de l'acide sulfurique dilué et chaud, en 2 molécules d'arabinose-*l*. Ce corps est donc un dérivé éthéré, formé par 2 molécules d'arabinose, une *pentobiose* (voy. *Arabinone*) :

$$COH\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH^2(OH) + CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH = H^2O + COH\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH.$$

10. Arabinose gauche. — C'est l'*arabinose-d*. Elle a été obtenue par M. Wohl en appliquant à une hexose la méthode citée plus haut pour changer l'arabinose droite en une tétrose. La *glucose ordinaire* ou *glucose-d* étant, en effet, transformée en *glucosoxime-d*, $C^6H^{12}O^5{=}Az\text{-}OH$, on chauffe cette oxime avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique ; il se forme le *nitrile gluconique-d-pentacétique*. Si l'on chauffe ensuite ce nitrile avec l'oxyde d'argent en solution ammoniacale,

deux réactions se produisent: d'une part, les fonctions d'éther acétique sont saponifiées, par une transformation qu'il est d'ailleurs nécessaire de compléter ultérieurement en faisant intervenir l'acide chlorhydrique ; d'autre part, l'oxyde d'argent enlève CAzH au produit désacétylé, et le change en arabinose-*d* :

$$\underset{\text{Glucosoxime}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH{=}Az\text{-}OH} + 5\,\underset{\text{Anh. acétique}}{(C^2H^3O)^2O} = \underset{\text{Nitrile gluconique pentacétique}}{CH^2(C^2H^3O^2)\text{-}[CH(C^2H^3O^2)]^4\text{-}CAz} + 5\,\underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^3O^2\text{-}H} + H^2O\,;$$

$$\underset{\text{Nitrile gluconique pentacétique}}{CH^2(C^2H^3O^2)\text{-}[CH(C^2H^3O^2)]^4\text{-}CAz} + 5\,H^2O = \underset{\text{Nitrile gluconique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CAz} + 5\,\underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^3O^2\text{-}H}\,;$$

$$\underset{\text{Nitrile gluconique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz} = \underset{\text{Arabinose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH} + CAzH.$$

L'action de l'oxyde d'argent ammoniacal peut d'ailleurs être remplacée par celle de l'ammoniaque ; les fonctions d'éther acétique sont alors changées en fonctions d'amide acétique, qu'un traitement à l'acide chlorhydrique ramène à l'état de fonctions alcooliques (voy. *Amides*).

11. L'arabinose gauche ressemble tout à fait à l'arabinose droite ; ses réactions sont les mêmes ; son pouvoir rotatoire est égal mais de signe contraire ; ses dérivés optiquement actifs présentent aussi un pouvoir rotatoire égal et contraire à celui des dérivés correspondants de l'arabinose droite.

12. Arabinose racémique. — L'arabinose-*d* et l'arabinose-*l* se combinent, à molécules égales, au sein d'une dissolution, pour former un composé racémique, l'*arabinose-i* ou *arabinose-*($d + l$), inactive par compensation (M. Wohl). Celle-ci constitue des cristaux microscopiques, durs. Avec la phénylhydrazine, elle forme une *arabinosazone-i*, fusible à 163°.

En oxydant l'adonite (voy. p. 382), qui est une pentite inactive, on obtient une matière sucrée, donnant une osazone identique à celle de l'arabinose racémique, l'arabinosazone-*i* (M. E. Fischer).

II. — *Xyloses.*

Voy. les formules, p. 574.

1. Xylose droite. — La xylose droite ou *sucre de bois* a été découverte par M. Koch et caractérisée comme pentose par MM. Tollens et Wheeler. Elle se produit, en même temps que l'arabinose et d'autres sucres, par l'hydrolyse de la *gomme de bois* ou *xylane*, $(C^5H^8O^4)^n$, principe répandu dans de nombreux tissus végétaux.

2. On l'obtient avantageusement avec la paille de blé hachée (M. Bertrand). On fait macérer cette paille (5 kilogrammes) avec de l'eau ammoniacale à 2 pour 100, pendant vingt-quatre heures ; on sépare par expression la liqueur alcaline et on chauffe à 100° la matière solide avec 55 litres d'eau chargée de 2 pour 100 d'acide sulfurique. Après six heures d'ébullition, la liqueur est neutralisée au carbonate de chaux, filtrée et évaporée ; on reprend le résidu par l'alcool chaud. La xylose cristallise de la liqueur alcoolique.

3. La xylose ressemble beaucoup à l'arabinose. Elle cristallise en aiguilles incolores, monocliniques, fusibles à 144°. Elle est très sucrée. L'eau froide et l'alcool chaud la dissolvent abondamment ; l'alcool froid la dissout peu. Elle est beaucoup plus faiblement dextrogyre que l'arabinose : $\alpha_D = +19°$ en solution

à 10 pour 100, avec multirotation. Elle ne fermente pas par la levure de bière.

4. L'hydrogène naissant change la xylose en *xylite*, qui est inactive (M. Bertrand).

La xylose est réductrice. Oxydée par le brome en présence de l'eau, elle donne l'*acide xylonique*, $C^5H^{10}O^6$ ou $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^3$-CO^2H, stéréo-isomère de l'acide arabonique. L'oxydation par l'acide nitrique donne un isomère de l'acide trioxyglutarique, l'*acide xylotrioxyglutarique*, $C^5H^8O^7$ ou CO^2H-$[CH(OH)]^3$-CO^2H, bibasique, optiquement inactif, cristallisable.

La xylose se combine à l'acide cyanhydrique pour donner deux *nitriles xylosecarboniques* isomériques : le *nitrile gulonique-l* et le *nitrile idonique-l* (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Xylose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH} + CAzH = \underset{\text{Nitrile xylosecarbonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz},$$

lesquels, en fixant l'eau, donnent respectivement l'*acide gulonique-l* et l'*acide idonique-l*, isomériques, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-CO^2H :

$$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CAz + 2H^2O = AzH^3 + CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H ;$$

ces acides produisant chacun par réduction une hexose, la *gulose-l* ou l'*idose-l*, cette réaction réalise la transformation synthétique d'une pentose en hexose.

La *xylosephényldihydrazone* ou *xylososazone*, $C^5H^8O^3{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, cristallise en aiguilles jaunes, fusibles vers 160° ; elle est faiblement lévogyre.

Bouillie avec les acides, la xylose donne du furfurol en abondance.

5. Xylose gauche. — L'isomère lévogyre paraît exister dans les produits d'oxydation de la xylite (voy. p. 382).

III. — *Lyxose.*

Voy. la formule, p. 574.

1. En chauffant avec la pyridine l'*acide xylonique*, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^3$-CO^2H, dérivé de la xylose, MM. E. Fischer et Bromberg et M. Bertrand ont obtenu la lactone d'un isomère de l'acide xylonique, l'*acide lyxonique*. Ce dernier, hydrogéné sous forme de lactone, a fourni la lyxose, pentose à laquelle les auteurs attribuent la formule stéréochimique indiquée plus haut (p. 574).

2. La lyxose est sirupeuse. Elle produit une *phénylosazone* qui paraît semblable à celle de la xylose. La *phénylmonohydrazone* est assez soluble dans l'eau ; elle cristallise en lamelles brillantes, incolores, à 2 molécules d'eau ; elle est fusible à 148°-149° après dessiccation.

Par réduction, la lyxose donne la *lyxite*, alcool correspondant, que les formules données plus haut tendent à identifier avec l'*arabite-d* jusqu'ici inconnue.

Combinée à l'acide cyanhydrique, la lyxose fournit le nitrile d'un acide de formule $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-CO^2H, correspondant à la *galactose*.

IV. — *Ribose.*

Voy. la formule, p. 574.

1. En réduisant l'*acide ribonique*, M. E. Fischer a obtenu la ribose, laquelle semble être un mélange des deux pentoses dérivées de l'*adonite* (voy. p. 382) :

$$\underset{\text{Acide ribonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CO^2H} + H^2 = \underset{\text{Ribose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH} + H^2O.$$

En fait, la réduction a été effectuée par l'amalgame de sodium agissant sur la lactone de l'acide ribonique, c'est-à-dire sur un éther interne de l'acide ribonique ; cet éther se détruit par hydratation pendant que s'effectue la réduction :

$$CH^2(OH)\text{–}CH\text{–}[CH(OH)]^2\text{–}CO + H^2O = CH^2(OH)\text{–}CH(OH)\text{–}[CH(OH)]^2\text{–}CO^2H.$$

Lactone ribonique — Acide ribonique

L'acide ribonique a été produit en chauffant avec la pyridine son stéréoisomère, l'*acide arabonique ;* or ce dernier joue à l'égard de l'arabinose le même rôle que l'acide ribonique par rapport à la ribose. La ribose est donc un produit de transformation de l'arabinose.

2. La ribose est sirupeuse. Elle est optiquement inactive. Par hydrogénation elle fournit l'alcool correspondant, l'*adonite ;* par oxydation, elle se change en *acide ribonique :*

(Ribose) $CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}COH + H^2 = CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CH^2(OH)$ (Adonite) ;

(Ribose) $CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}COH + O = CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO^2H$ (Ac. ribonique).

Elle forme une *ribosephénylhydrazone* cristallisable, $C^5H^{10}O^4{=}Az^2H\text{–}C^6H^5$, fusible vers 155° en s'altérant, soluble dans l'eau. La *ribose-bromophénylhydrazone*, fournie par la bromophénylhydrazine, cristallise plus aisément encore. Avec un excès de phénylhydrazine, la ribose donne une *osazone*, $C^5H^8O^3{\equiv}(Az^2H\text{–}C^6H^5)^2$, qui est identique avec celle de l'arabinose-*l*, avec l'*arabinosazone-l* (MM. Fischer et Piloty).

V. — *Pentoses diverses.*

1. Prunose. — D'autres pentoses, dont les relations avec les théories développées plus haut ne sont pas connues, ont encore été décrites. Telle est la *prunose*, que fournit l'hydrolyse de la gomme de prunier (M. Garros). Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles anhydres, fusibles à 152°. Elle se distingue des autres pentoses par diverses propriétés et notamment par celle de se combiner au chloral, pour former une combinaison analogue à celles que produisent les hexoses en s'unissant avec le même composé.

2. Cérasinose. — On a envisagé aussi comme une pentose, une matière sucrée, la cérasinose, obtenue dans l'hydrolyse de la gomme de cerisier (M. Martin). Cette pentose serait cristallisée, très hygroscopique, altérable par la chaleur dès 100°, et assez fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 89°,09$. Elle se transformerait lentement et spontanément en arabinose.

§ 13. — Méthylpentoses.

I. — *Rhamnose.*

$C^6H^{12}O^5$. $CH^3\text{–}[CH(OH)]^4\text{–}COH$.

1. La rhamnose est une *méthylpentose*. Elle a été découverte par MM. Hlasiwetz et Pfaundler. Considérée d'abord comme un isomère de la dulcite, $C^6H^{14}O^6$, et nommée *isodulcite*, sa véritable nature n'a été établie que récemment, par M. Rayman, par M. Maquenne, par MM. E. Fischer et Tafel. Elle est très répandue dans l'organisme végétal, à l'état de combinaisons variées, et a reçu pour cette raison des noms très divers.

2. Formations. — Elle prend naissance dans l'hydrolyse de nombreux principes

naturels, qui peuvent être envisagés généralement comme ses dérivés éthérés : le *quercitrin* qui existe dans le quercitron (*Quercus tinctoria*), les châtaignes, le thé, le sumac, le houblon, le frêne, etc. ; la *xanthorhamnine* des graines de Perse ou des baies du *Rhamnus infectoria ;* la *sophorine*, principe colorant du *Sophora japonica ;* la *rutine* qui existe dans la rue des jardins (*Ruta graveolens*), les feuilles du rosier et les câpres ; la *franguline*, principe colorant du *Rhamnus frangula ;* la *datiscine* de la racine de *Datisca Cannabina*, etc. Toutes ces substances, traitées par l'acide sulfurique faible et bouillant, se dédoublent en donnant la rhamnose en même temps que le principe qui lui était combiné.

Certains principes naturels, en subissant un dédoublement analogue, fournissent à la fois de la rhamnose et de la glucose. L'*hespéridine*, principe cristallisé contenu dans beaucoup d'aurantiacées (M. Tanret), l'*isohespéridine* des écorces d'oranges amères (M. Tanret) et la *naringine* du *Citrus decumana* (M. Dehn) sont dans ce cas.

3. Préparation. — Le quercitrin et la xanthorhamnine se séparant abondamment des dissolutions lors de la fabrication des extraits tinctoriaux de quercitron et de graine de Perse, ces principes sont utilisés pour préparer la rhamnose. On les fait bouillir avec l'acide sulfurique faible : le quercitrin s'hydrolyse en produisant la rhamnose et la *quercétine*, $C^{15}H^{10}O^7$; de même, la xanthorhamnine fournit la rhamnose et la *rhamnétine*, $C^{16}H^{12}O^7$. On sature par le carbonate de baryte, on filtre, on concentre et on laisse cristalliser. L'eau-mère, précipitée par l'alcool, filtrée et évaporée, fournit encore de la rhamnose. On purifie les cristaux par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

4. Propriétés. — La rhamnose cristallise dans l'eau en gros prismes rhomboïdaux obliques, à 1 molécule d'eau, solubles dans 2 fois leur poids d'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, fusibles à 93°. Les cristaux perdent leur eau à 100°. La rhamnose se précipite anhydre par addition d'éther à sa solution alcoolique ; elle fond alors à 110°. La rhamnose a une saveur sucrée. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = +\ 9°,4$ dans une solution aqueuse au dixième, avec hémirotation très marquée (voy. p. 586) qui la rend d'abord lévogyre ; en solution alcoolique, elle est lévogyre. Elle n'est pas fermentescible.

5. Réactions. — La rhamnose réduit à chaud la liqueur cupropotassique. Oxydée par l'acide nitrique, elle donne, par une réaction complexe, avec de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'acide oxalique, l'*acide trioxyglutarique-l*, $CO^2H\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CO^2H$ (MM. Will et Peters). L'oxydation par le brome en présence de l'oxyde d'argent fournit un homologue de l'acide arabonique, l'*acide rhamnonique*, $C^6H^{12}O^6$ ou $CH^3\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$ (MM. Will et Peters), ou plus exactement la lactone de cet acide.

L'hydrogène naissant la change en *rhamnite*, c'est-à-dire dans l'alcool correspondant, $CH^3\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}OH$ (voy. p. 382).

Par distillation avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique chargés d'eau, la rhamnose se dédouble en eau et *méthylfurfurol-δ* (MM. Tollens et Bieler) :

$$\begin{matrix} CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH \\ | \\ CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \end{matrix} = 3\,H^2O + \begin{matrix} CH\text{=}C\text{-}COH \\ | \quad\quad O \\ CH\text{=}C\text{-}CH^3 \end{matrix}$$

(Méthylfurfurol).

L'oxyammoniaque donne avec elle la *rhamnosoxime*, $C^6H^{12}O^4$=Az-OH, cristallisée en tables, fusible à 128°.

Avec la phénylhydrazine, la rhamnose forme d'abord la *rhamnosehydrazone*, $C^6H^{12}O^4$=Az^2H-C^6H^5, cristallisée en lamelles incolores, soluble dans l'eau, fusible à 159°; par un excès de réactif, la *rhamnosazone*, $C^6H^{10}O^3$≡(=Az^2H-C^6H^5)^2, se produit dans une action plus complexe et cristallise en fines aiguilles.

6. L'acide cyanhydrique se combine à la rhamnose et forme ainsi le nitrile d'un *acide rhamnosecarbonique*, le *nitrile α-rhamnohexonique* (MM. E. Fischer et Tafel):

$$CH^3\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + CAzH = CH^3\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH(OH)\text{-}CAz.$$

Ce nitrile traité par l'eau de baryte donne l'*acide α-rhamnohexonique* lui-même, CH^3-$[CH(OH)]^4$-$CH(OH)$-CO^2H. A cet acide correspond un aldéhyde formé par réduction, l'*α-rhamnohexose*, qui est une méthylhexose. Ces transformations sont importantes au point de vue de la synthèse des matières sucrées.

II. — *Méthylpentoses diverses.*

1. Isorhamnose, CH^3-$[CH(OH)]^4$-COH. — L'*acide rhamnonique*, qui résulte de l'oxydation de la rhamnose, chauffé avec la pyridine et l'eau à 150°-155°, se change en un stéréo-isomère, l'*acide isorhamnonique*, CH^3-$[CH(OH)]^4$-CO^2H; la lactone isorhamnonique, soumise à l'action de l'hydrogène naissant, se change en aldose correspondante, l'isorhamnose, un des stéréo-isomères de la rhamnose (MM. E. Fischer et Herborn).

L'isorhamnose est sirupeuse, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, très sucrée, fortement lévogyre. Sa phénylhydrazone est très soluble; son osazone semble identique à la rhamnosazone. Elle forme avec l'éthylmercaptan un éthylmercaptal, l'*isorhamnose-éthylmercaptal*, CH^3-$[CH(OH)]^4$-CH=(-S-C^2H^5)^2, cristallisable en aiguilles, fusible à 98°. Elle donne du *méthylfurfurol-δ* en abondance.

2. Quinovose, CH^3-$[CH(OH)]^4$-COH. — La *quinovine*, principe cristallisé des quinquinas (Pelletier et Caventou), se dédouble par l'action des acides dilués et chauds en *acide quinovique*, $C^{24}H^{38}O^4$, et *quinovite* (MM. Liebermann et Giesel). Or la quinovite est l'éther éthylique d'une méthylpentose, la quinovose, que l'on a envisagée comme un des stéréo-isomères de la rhamnose (MM. E. Fischer et Liebermann); elle se dédouble et fournit la quinovose quand on la chauffe avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Quinovine}}{C^{30}H^{48}O^8} + H^2O = \underset{\text{Ac. quinovique}}{C^{24}H^{38}O^4} + \underset{\text{Quinovite}}{CH^3\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)\text{-}COH}.$$

$$\underset{\text{Quinovite}}{CH^3\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)\text{-}COH} + HCl = \underset{\text{Quinovose}}{CH^3\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}COH} + C^2H^5\text{-}Cl.$$

La quinovose est sirupeuse, à la fois sucrée et amère, soluble dans l'eau et l'alcool, très réductrice. Sa solution jaunit quand on la chauffe avec les alcalis. Bouillie avec l'acide chlorhydrique à 12 pour 100, elle donne beaucoup de *méthylfurfurol-δ*. Avec la phénylhydrazine elle forme la *quinovosazone*, cristallisable en aiguilles, fusible à 193° en s'altérant.

3. La *quinovite* ou *éthylquinovoside* est amorphe, vitreuse, très soluble dans l'eau, très hygroscopique, soluble dans l'éther sec, dextrogyre : $\alpha_D = +78°,1$.

4. Fucose, CH^3-$[CH(OH)]^4$-COH. — En traitant certains varechs (*Fucus nodosus* et autres) par les acides étendus et chauds, on obtient une métylpentose, la fucose (MM. Günther et Tollens). Cette substance cristallise en aiguilles microscopiques ; elle présente une saveur sucrée. Elle est fortement lévogyre : $\alpha_D = -76°$ en solution au dixième, avec augmentation du pouvoir rotatoire pendant les premiers temps de la dissolution opérée à froid. Avec les acides elle fournit beaucoup de méthylfurfurol. La *fucosazone* fond à 159°.

5. En hydrogénant la *saccharine* (voy. p. 601), $C^6H^{10}O^5$, éther interne de l'*acide glucosaccharinique*, $C^6H^{12}O^6$ ou $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$(CH^3)C(OH)$-CO^2H, M. E. Fischer a obtenu une méthylpentose isomère des précédentes.

CHAPITRE VI

ALDÉHYDES-ALCOOLS HEXATOMIQUES

§ 1er. — Glucoses et hexoses.

1. Glucoses. — Le groupe des aldéhydes-alcools hexatomiques, possédant une fonction aldéhydique et cinq fonctions alcooliques, c'est-à-dire celui des *pentoxyaldéhydes* ou *hexoses*, renferme les matières sucrées les plus intéressantes et les mieux étudiées. Il est constitué essentiellement, en effet, par des produits naturels, connus depuis longtemps et utilisés de manières très diverses, par des produits tels que la glucose ou sucre de raisin, la lévulose ou sucre de fruits, et la galactose fournie par le sucre de lait; des travaux récents, ceux de M. E. Fischer en particulier, l'ont en outre enrichi d'un grand nombre de sucres artificiels.

Pendant longtemps on n'a connu, dans ce groupe de composés, que des isomères de formule $C^6H^{12}O^6$, tous fermentescibles, tous altérables par les alcalis, tous réducteurs du réactif cupropotassique, etc., en un mot, présentant entre eux de grandes analogies de propriétés; on les groupait sous le nom de *glucoses*, la glucose ordinaire ayant été prise comme prototype. M. Berthelot a établi que toutes ces substances sont des alcools polyatomiques et forment des éthers avec les acides. Ce sont d'ailleurs des alcools à fonctions mixtes. En effet les propriétés réductrices des glucoses, observées depuis longtemps, ont conduit aussi à reconnaître ces corps comme des aldéhydes; leur fonction aldéhydrique a été mise en évidence par beaucoup de travaux récents, par ceux de M. E. Fischer notamment, qui a obtenu avec les glucoses et la phénylhydrazine les hydrazones caractéristiques des aldéhydes. Tel a d'ailleurs été le point de départ du développement considérable donné par M. E. Fischer à nos connaissances sur les matières sucrées.

2. Hydrates de carbone. — Les glucoses $C^6H^{12}O^6$ présentent cette particularité qu'avec le carbone elles contiennent l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions constitutives de l'eau: elles font partie de corps organiques nombreux que l'on désigne souvent sous le nom d'*hydrates de carbone*. Comme les glucoses, la plupart des aldéhydes-alcools étudiés antérieurement, depuis les bioses jusqu'aux pentoses, aussi bien que ceux qui seront étudiés plus loin, depuis les heptoses jusqu'aux nonoses, sont des hydrates de carbone. D'autre part, parmi les hexoses, telles qu'on les a définies antérieurement (p. 568), sont rangées, à côté des glucoses, des matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène et ne sont pas des hydrates de carbone; telles sont les méthyl-hexoses, $CH^3\text{-}C^6H^{11}O^6$, par exemple.

La même dénomination d'hydrates de carbone s'applique également à tous les dérivés des hydrates de carbone qui viennent d'être spécifiés, lorsque ces dérivés sont formés par déshydratation, en partant d'une ou de plusieurs molécules d'aldéhydes-alcools, que ces molécules associées soient ou non identiques entre elles. On étudiera plus loin des corps de pareille origine, dérivés principalement des hexoses et des pentoses ; ils présentent, au point de vue physiologique, et aussi au point de vue économique, une importance qu'on ne saurait exagérer; le sucre de canne, le sucre de lait, le maltose, l'amidon, les celluloses, les gommes, etc., sont des exemples d'hydrates de carbone de cette origine. Ils peuvent, par hydratation, régénérer les hexoses, pentoses, etc., génératrices. Ces matières complexes, dédoublables en plusieurs molécules de sucres plus simples, sont nommées *polysaccharides*, le nom de *monosaccharides* étant donné par opposition à leurs générateurs.

La dénomination d'hydrates de carbone, si usitée qu'elle soit, a donc le défaut de s'appliquer à des composés assez différents les uns des autres par leur nature ; elle ne vise que la composition.

3. Aldohexoses et cétohexoses. — Parmi les hexoses, dont nous avons déjà indiqué ailleurs l'origine (voy. p. 567), on doit distinguer les *aldohexoses* ou [*hexanepentolals*], possédant une fonction d'aldéhyde primaire, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-COH, des *cétohexoses* ou [*hexanepentolones*] qui sont monoaldéhydes secondaires en même temps qu'alcools pentatomiques, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^3$-CO-$CH^2(OH)$. Des considérations diverses, synthétiques et analytiques, font représenter les dernières par des formules dans lesquelles le groupe carbonyle occupe, comme dans la précédente, la position 2.

Tous ces corps présentent des caractères communs : saveur sucrée, absence de coloration et d'odeur, solubilité marquée dans l'eau, solubilité faible dans l'alcool, insolubilité dans l'éther et dans l'acétone anhydre, lenteur de cristallisation, etc.

4. Origine. — Beaucoup se rencontrent dans les végétaux, mais ils sont obtenus le plus souvent en dédoublant par hydrolyse les polysaccharides. On les obtient encore en dédoublant par hydratation des produits naturels, complexes, résultant de l'union des hexoses avec des composés variés: phénols, aldéhydes, acides, etc.; les plus anciennement connues parmi les substances naturelles de ce genre fournissant de la glucose ordinaire par leur dédoublement, on les a nommées toutes *glucosides*.

5. Synthèse. — La plupart des hexoses peuvent être produites synthétiquement par des méthodes le plus souvent spéciales à chacune d'elles. Toutefois M. É. Fischer en a obtenu un certain nombre à l'aide de la méthode générale de synthèse progressive de M. Kiliani, méthode déjà citée à propos des pentoses (voy. p. 577). Nous rappellerons que cette méthode est fondée sur la propriété qu'ont les aldéhydes de s'unir à l'acide cyanhydrique pour donner le nitrile d'un acide ; dans la génération de cet acide, la fonction aldéhydique de l'aldose a été remplacée par une fonction alcoolique et une fonction acide. Une aldose s'unit ainsi à l'acide cyanhydrique pour donner un acide contenant un groupement -CH(OH) de plus qu'elle-même ; cet acide, en perdant O par réduction, se change à son tour en une autre aldose, laquelle contient dès lors -CH(OH)-

de plus que la première ; une pentose est ainsi changée en hexose :

$$\underset{\text{Pentose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH} + CAzH = \underset{\text{Nitrile}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz} ;$$

$$\underset{\text{Nitrile}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CAz} + 2\,H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Acide}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H}$$

$$\underset{\text{Acide}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H} + H^2 = H^2O + \underset{\text{Hexose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}COH}.$$

Une autre méthode de synthèse, due à M. É. Fischer et susceptible de généralisation, est fondée sur la combinaison de 2 molécules aldéhydiques sans élimination d'eau, autrement dit sur l'*aldolisation* de ces 2 molécules aldéhydiques. On a déjà vu (p. 569) que l'aldéhyde glycérique, en s'unissant ainsi à elle-même ou à l'acétone glycérique, donne une hexose, la fructose inactive par compensation.

A ces procédés de synthèse, qui permettent de passer progressivement d'une tétrose à une pentose, de celle-ci à une hexose, puis à une heptose, etc., il convient d'opposer la méthode de destruction progressive, dite *méthode de dégradation*, qui permet de parcourir en sens inverse la série des transformations précédente. Cette méthode analytique est due à M. Wohl ; son principe a été indiqué à propos de la production d'une pentose, l'arabinose-*d*, au moyen d'une hexose, la glucose-*d* (voy. p. 576).

6. Pouvoir rotatoire. — Les hexoses connues sont optiquement actives, ou encore inactives par compensation et dédoublables en hexoses actives. Le pouvoir rotatoire est dès lors une constante physique souvent employée pour les caractériser. Il arrive le plus ordinairement cependant que ce pouvoir rotatoire n'est pas proportionnel à la teneur des solutions sur lesquelles on l'observe ; il est donc nécessaire de spécifier en l'énonçant les conditions de concentration auxquelles il correspond ; on traduit fréquemment l'influence de ces conditions expérimentales par une formule algébrique plus ou moins complexe, comportant un ou plusieurs termes relatifs à chacune d'elles.

Il arrive aussi que le pouvoir rotatoire, si on l'observe au moment où la matière sucrée vient d'être dissoute à froid, présente une valeur qui va se modifiant avec le temps pour atteindre une limite invariable ; d'ordinaire, en portant la dissolution à l'ébullition durant quelques instants, ou simplement en la chauffant, la même limite est atteinte beaucoup plus rapidement. C'est cette valeur limite que l'on adopte généralement pour le pouvoir rotatoire. On nomme *birotation* ou *multirotation*, le phénomène de l'augmentation provisoire du pouvoir rotatoire, le phénomène contraire, celui de la diminution provisoire, étant la *semi-rotation* ou *hémirotation*. Ces expressions adoptées ont le défaut d'indiquer, entre les valeurs des pouvoirs observés, une proportionnalité qui n'existe pas.

7. Les hexoses racémiques, qui sont des combinaisons inactives par compensation, ou même les mélanges par quantités égales des deux hexoses actives en sens contraires, qui sont obtenus beaucoup plus fréquemment, n'ont pu, jusqu'ici, être partagés directement en les hexoses actives qui les constituent. M. Fischer a tourné la difficulté en transformant en acides monobasiques, par oxydation, les hexoses à séparer ; il a dédoublé ensuite, par cristallisation, sous forme de sels variés, ces acides à l'origine combinés entre eux ou simplement mélangés, de façon à isoler leurs composants actifs, le droit et le gauche ; enfin

il a changé par réduction chacun des acides actifs ainsi obtenus en dérivé aldéhydique correspondant, c'est-à-dire en hexose active correspondante.

8. M. Fischer est parvenu également à passer d'une hexose active à une autre hexose active, de pouvoir rotatoire contraire à celui de la première. Voici comment.

M. Jungfleisch a montré, en 1873, que, sous l'action de la chaleur, exercée dans des conditions propres à empêcher la décomposition, les corps actifs sur la lumière polarisée se changent en leurs variétés inactives, l'inactif proprement dit et le racémique non dédoublable, c'est-à-dire en ce qu'on nomme actuellement leurs stéréo-isomères; pour une température donnée, un équilibre s'établit entre les quantités de ces stéréo-isomères, qui se transforment réciproquement les uns dans les autres; comme d'ailleurs le dédoublement du racémique fournit ses composants, droit et gauche, l'action de la chaleur effectue la transformation d'un corps dextrogyre en son isomère lévogyre, ou inversement.

Dans le cas des hexoses et des acides qui en dérivent, le nombre considérable des stéréo-isomères rend le problème particulièrement complexe. M. Fischer l'a résolu cependant pour plusieurs aldohexoses, en appliquant la méthode générale dont on vient d'indiquer le principe. Par oxydation, il change en un acide monobasique actif l'aldohexose active sur laquelle il opère; il chauffe cet acide avec la quinoléine, l'aniline ou la pyridine, autrement dit il fait agir la chaleur sur l'acide actif à l'état de sel à base organique; l'acide est alors changé en stéréo-isomères dans le mélange desquels il a été possible d'isoler quelques termes. C'est ainsi que l'acide mannonique-*d*, dérivé par oxydation de la mannite-*d* et de la mannose-*d*, lui a fourni de l'acide gluconique-*d* correspondant à la glucose-*d*; inversement l'acide gluconique-*d* se change partiellement en acide mannonique-*d*, les transformations de ce genre étant, comme il a été dit, réciproques; le retour des acides monobasiques aux hexoses étant facile par réduction, M. É. Fischer a changé ainsi la mannose-*d* en glucose-*d*, et inversement.

9. On a déjà indiqué (voy. p. 386) les difficultés qui résultent, dans l'étude des corps optiquement actifs, de différences fréquentes entre le sens du pouvoir rotatoire d'un composé et celui de ses dérivés. On a indiqué aussi comment M. E. Fischer tourne ces difficultés par une distinction entre l'énonciation du sens de la rotation imprimée par le corps lui-même au plan de polarisation de la lumière, et l'indication, *-d*, *-l*, *-i* ou *-r*, ajoutée au nom de ce corps, pour faire connaître l'action sur la lumière polarisée de la majorité des substances composant la série à laquelle il appartient. Cette distinction est particulièrement usitée dans l'étude des hexoses.

10. Fermentations. — Beaucoup d'hexoses se dédoublent en alcool et gaz carbonique sous l'action des levures alcooliques; cette propriété, considérée autrefois comme caractéristique pour toutes les matières sucrées, appartient aux hexoses, à certaines trioses (voy. *Glycérose*) et aux nonoses. On a vu que les pentoses en sont dépourvues; il en est de même pour les aldoses et cétoses autres que celles qui viennent d'être citées. Encore toutes les hexoses ne sont-elles pas détruites par les ferments alcooliques: c'est ainsi, par exemple, que la glucose-*l* et la fructose-*l* ne subissent pas la fermentation alcoolique, alors que la glucose-*d* et la fructose-*d* la subissent avec facilité.

D'ailleurs, chaque ferment alcoolique possédant une activité propre, il arrive qu'une levure agit sur un sucre alors, qu'elle reste inactive en présence d'un autre; pour la même raison, tel sucre, qui ne fermente pas avec une levure alcoolique donnée, se détruit activement sous l'action d'une autre. M. Bourquelot a même pu montrer qu'une levure, qui n'agit pas sur une matière sucrée, peut transformer celle-ci en alcool et gaz carbonique lorsqu'elle se trouve en présence d'un sucre aisément fermentescible, dont la destruction semble augmenter l'activité du ferment. Des réserves s'imposent donc dans les généralisations sur ce sujet.

La fermentation alcoolique des sucres est opérée par des principes solubles contenus dans les cellules des levures. Si, après avoir broyé certaines levures alcooliques avec une poudre inerte, on soumet le tout à une très forte pression, le liquide qui s'écoule possède, même après avoir été stérilisé, la propriété de dédoubler les sucres fermentescibles en alcool et gaz carbonique (M. E. Buchner).

Les hexoses constituent d'ailleurs des aliments propres au développement des microbes les plus variés; en dehors de la fermentation alcoolique, elles subissent, sous l'action physiologique de ces êtres vivants, des transformations très diverses; elles donnent ainsi naissance principalement à des alcools et à des acides.

11. Réactions. — Les réactions principales des hexoses sont indiquées par les 5 fonctions alcooliques et la fonction aldéhydique, primaire ou secondaire, que ces corps possèdent.

Par réduction, les hexoses fixent H^2 et se changent en alcools hexatomiques, en hexites (voy. p. 384). Cette réaction dégage de 10 à 15 Calories, c'est-à-dire à peu près le même chiffre que le changement de l'aldéhyde acétique en alcool éthylique.

Par oxydation, les cétohexoses subissent, comme tous les composés acétoniques, une destruction profonde. Les aldohexoses sont, au contraire, changées en acides monobasiques, par transformation de leur fonction aldéhydique primaire en fonction acide, les cinq fonctions alcooliques restant intactes :

$$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + O = CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H.$$

Ces acides monobasiques, $C^6H^{12}O^7$, donnent lieu à des isoméries analogues à celles des hexoses elles-mêmes; on les confond sous le nom d'*acides hexoniques*. Par une oxydation plus avancée, la fonction d'alcool primaire qui subsiste est elle-même changée en fonction acide; il se produit un acide bibasique, conservant quatre fonctions alcooliques secondaires :

(Acide hexonique) $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H + 2\,O = H^2O + CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$;

(Hexose) $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + 3\,O = H^2O + CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$.

Les acides bibasiques, $C^6H^{10}O^8$, de cette origine, donnent lieu aussi à des isoméries ; on les nomme *acides tétraoxyadipiques*.

Chauffés avec les acides, les hexoses engendrent l'*acide lévulinique* ou *acide acétopropionique*, $C^5H^8O^3$ ou $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, réaction que ne donnent pas les autres monosaccharides, les pentoses notamment; l'acide chlorhydrique à 18 pour 100, agissant à 100° pendant dix-huit heures, effectue bien cette transformation (MM. Tollens et Wehmer).

D'autre part, les hexoses ne fournissent pas de furfurol en quantité importante, comme le font les pentoses (voy. p. 575).

12. Hydrazones et osazones. — Les hexoses donnent, avec la phénylhydrazine, les réactions caractéristiques dont il a été parlé antérieurement (p. 563).

Une hexose, mise à froid en présence d'une molécule de phénylhydrazine sous forme d'acétate, donne une *phénylhydrazone* ou, par abréviation, une *hydrazone* (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Aldohexose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{Az^2H^3-C^6H^5} = \underset{\text{Aldosehydrazone}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH=Az^2H-C^6H^5} + H^2O;$$

$$\underset{\text{Cétohexose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH)} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{Az^2H^3-C^6H^5}$$

$$= \underset{\text{Cétosehydrazone}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-C(=Az^2H-C^6H^5)-CH^2(OH)} + H^2O.$$

Les hydrazones ainsi produites, $C^6H^{12}O^5=Az^2H-C^6H^5$, sont incolores, cristallisables et, en général, solubles dans l'eau. Dès la température ordinaire, l'acide chlorhydrique, en présence de l'eau, les détruit en reproduisant l'hexose et du chlorhydrate de phénylhydrazine :

$$C^6H^{12}O^5=Az^2H-C^6H^5 + H^2O + HCl = C^6H^{12}O^6 + HCl=Az^2H^3-C^6H^5.$$

Traitées à chaud par 2 molécules de phénylhydrazine à l'état d'acétate, les hexoses ou leurs phénylhydrazones, donnent des *phénylosazones*, dites aussi, par abréviation, *osazones* (M. E. Fischer) :

$$\left.\begin{array}{l}\underset{\text{Aldohexose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CH(OH)-COH}\\ \quad + 2\,\underset{\text{Phénylhydrazine}}{Az^2H^3-C^6H^5} =\end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l}\underset{\text{Cétohexose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH)}\\ \quad + 2\,\underset{\text{Phénylhydrazine}}{Az^2H^3-C^6H^5} =\end{array}\right\} \underset{\text{Osazone}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-C(=Az^2H-C^6H^5)-CH=Az^2H-C^6H^5} + H^2 + 2H^2O.$$

Les osazones des hexoses sont jaunes, insolubles dans l'eau et cristallisent facilement, même dans les liqueurs étendues. Elles servent, par leurs constantes physiques, à caractériser les hexoses qui les forment. Elles peuvent convenir aussi pour séparer les hexoses de leurs dissolutions; on va voir plus loin, en effet, qu'il est possible de régénérer certains sucres de leurs osazones.

Ainsi qu'il a été dit à propos des osazones en général (voy. p. 564), ces corps sont des *phényldihydrazones;* ce sont, dans le cas actuel, les dihydrazones d'acétones-aldéhydes provenant de l'enlèvement de H^2 à une cétohexose ou à une aldohexose. Aussi aurons-nous souvent à constater l'identité des osazones formées par l'aldohexose et par la cétohexose correspondant à une même hexite (M. E. Fischer).

13. Osones. — Une hydrazone, chauffée avec l'acide chlorhydrique, forme du chlorhydrate de phénylhydrazine et l'aldéhyde correspondant. En traitant une osazone, c'est-à-dire une dihydrazone, par le même réactif, les choses se passent semblablement : il se produit, en même temps que du sel de phénylhydrazine, le composé dialdéhydique correspondant :

$$\underset{\text{Dihydrazone}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-C(=Az^2H-C^6H^5)-CH=Az^2H-C^6H^5} + 2HCl + 2H^2O$$

$$= \underset{\substack{\text{Chlorhydrate}\\ \text{de phénylhydrazine}}}{2\,HCl=Az^2H^3-C^6H^5} + \underset{\text{Osone}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-COH}.$$

Nous avons dit (voy. p. 564) que M. E. Fischer a donné aux alcools-céto-aldéhydes de cette origine le nom d'*osones*, qui, en français, prête à confusion. Or

il a utilisé ces faits pour résoudre un problème important au point de vue de la synthèse des sucres : la transformation d'une aldohexose en la cétohexose correspondante. Voici comment :

Une aldohexose étant changée en son osone, il suffit d'hydrogéner celle-ci par le zinc en poussière dans une liqueur acétique, pour que, la fonction d'aldéhyde primaire devenant fonction alcoolique, on obtienne une cétohexose :

$$\underset{\text{Osone}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO\text{–}COH} + H^2 = \underset{\text{Cétohexose}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO\text{–}CH^2(OH)}.$$

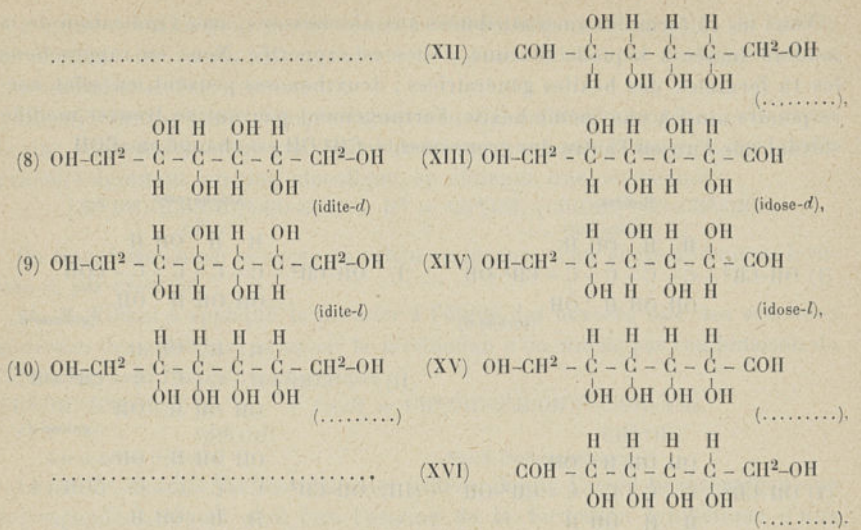
On transforme ainsi le sucre de raisin ou glucose-*d* en sucre de fruit ou lévulose-*d*, par exemple.

14. M. Kiliani a appliqué le premier à l'étude des hexoses une des réactions générales des aldéhydes, à savoir la production d'un nitrile par combinaison de l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique :

$$\underset{\text{Lévulose ou fructose-}d}{\begin{matrix}CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO\\ \quad\quad\quad\

Voici les 16 formules ainsi attribuées aux aldohexoses, avec l'indication de la matière sucrée à laquelle chacune d'elles est rapportée. Nous en rapprochons les 10 formules des hexites génératrices ; deux hexoses peuvent, en effet, correspondre ainsi à une même hexite, l'arrangement pouvant se trouver modifié suivant que l'un ou l'autre des groupements -CH^2-OH est changé en -COH.

Hexites	Aldohexoses
(1) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH$ (sorbite-*d*)	(I) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH$ (glucose-*d*).
.....	(II) $COH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH$ (gulose-*d*),
(2) $OH-CH^2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH^2-OH$ (sorbite-*l*)	(III) $OH-CH^2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH$ (glucose-*l*),
.....	(IV) $COH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH^2-OH$ (gulose-*l*),
(3) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH^2-OH$ (mannite-*d*)	(V) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH$ (mannose-*d*),
(4) $OH-CH^2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH$ (mannite-*l*)	(VI) $OH-CH^2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH$ (mannose-*l*),
(5) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH$ (dulcite)	(VII) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH$ (galactose-*d*),
.....	(VIII) $COH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH$ (galactose-*l*),
(6) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH^2-OH$ (talite-*d*)	(IX) $OH-CH^2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH$ (talose-*d*),
.....	(X) $COH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH^2-OH$ (.....),
(7) $OH-CH^2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH^2-OH$ (talite-*l*)	(XI) $OH-CH^2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH$ (talose-*l*),



16. Par oxydation les aldohexoses donnent, a-t-il été dit, d'abord un *acide hexonique* monobasique, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-CO^2H, puis un *acide tétraoxyadipique* bibasique, CO^2H-$[CH(OH)]^4$-CO^2H. Lors de la formation des acides hexoniques, $-CO^2H$ remplaçant -COH dans les formules des hexoses, le nombre des acides hexoniques possibles théoriquement est donc le même que celui des aldohexoses. Lors de la formation des acides tétraoxyadipiques, 2 groupes $-CO^2H$ remplacent les 2 groupes $-CH^2$-OH des hexites: le nombre des acides oxyadipiques isomères, prévus par la théorie, est donc égal à celui des hexites. Il nous suffira dès lors, pour compléter ces indications générales, d'inscrire ici, d'après les publications de M. E. Fischer et de ses coopérateurs, une liste de correspondance des divers acides hexoniques et tétraoxyadipiques avec les hexites et les aldohexoses qui les fournissent :

Hexites	Aldohexoses	Acides hexoniques	Acides tétraoxyadipiques
$C^6H^{14}O^6$	$C^6H^{12}O^6$	$C^6H^{12}O^7$	$C^6H^{10}O^8$
—	—	—	—
$CH^2(OH)$	$CH^2(OH)$	$CH^2(OH)$	CO^2H
$[CH(OH)]^4$	$[CH(OH)]^4$	$[CH(OH)]^4$	$[CH(OH)]^4$
$CH^2(OH)$	COH	CO^2H	CO^2H
—	—	—	—
Sorbite-*d*	Glucose-*d*	Acide gluconique-*d*	Acide saccharique-*d*,
—	Glucose-*l*.....	Acide gluconique-*l*	Acide saccharique-*l*,
—	Glucose-*r*.....	Acide gluconique-*r*	Acide saccharique-*r*,
Mannite-*d*	Mannose-*d*	Acide mannonique-*d*	Acide mannosaccharique-*d*,
Mannite-*l*	Mannose-*l*.....	Acide mannonique-*l*	Acide mannosaccharique-*l*,
Mannite-*r*	Mannose-*r*.....	Acide mannonique-*r*	Acide mannosaccharique-*r*,
Sorbite-*d*	Gulose-*d*	Acide gulonique-*d*	Acide saccharique-*d*,
Sorbite-*l*	Gulose-*l*.....	Acide gulonique-*l*	Acide saccharique-*l*,
—	Gulose-*r*..	Acide gulonique-*r*	Acide saccharique-*r*,

Idite-*d*	Idose-*d*.....	Acide idonique-*d*	Acide idosaccharique-*d*,
Idite-*l*	Idose-*l*.....	Acide idonique-*l*	Acide idosaccharique-*l*,
—	Idose-*r*.....	Acide idonique-*r*	Acide idosaccharique-*r*,
Dulcite	Galactose-*d*.....	Acide galactonique-*d*	Acide mucique,
Dulcite	Galactose-*l*.....	Acide galactonique-*l*	Acide mucique,
Dulcite	Galactose-*r*.....	Acide galactonique-*r*	Acide mucique,
Talite-*d*	Talose-*d*.....	Acide talonique-*d*	Acide talomucique-*d*,
—	—	—	Acide talomucique-*l*,
Talite-*r*	—	—	Acide allomucique.

17. Les cétohexoses sont connues en beaucoup moins grand nombre que les aldohexoses. Dans le système développé ci-dessus, 8 arrangements sont possibles pour elles; les formules suivantes sont attribuées aux cétohexoses actuellement étudiées; la première se rattache (voy. p. 591) à celle de la mannite-*d* (3), la seconde à celle de la mannite-*l* (4), et la troisième à celle de la sorbite-*d* (1) :

Fructose-*d* ou lévulose $OH - CH^2 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CO - CH^2 - OH,$

Fructose-*l* $OH - CH^2 - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CO - CH^2 - OH,$

Sorbose $OH - CH^2 - CO - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH^2 - OH$

18. Chaleur de formation. — La chaleur de formation des hexoses par les éléments est voisine de $+ 51 \times 6$ Calories; soit 300 Calories pour la glucose ordinaire, 303,9 Calories pour la lévulose, 309,9 Calories pour la galactose. La valeur moyenne est sensiblement la même que pour les pentoses, à poids égal.

§ 2. — Glucoses.

Les glucoses proprement dites sont les premiers aldéhydes des sorbites, les guloses étant les seconds (voy. p. 591).

I. — *Glucose droite.*

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH$ (voy. aussi p. 591).

1. La *glucose ordinaire*, *glucose droite*, *glucose-d* ou *glycose*, a été distinguée en premier lieu dans le jus de raisin, par Lowitz en 1792. Kirchhof l'a préparée pour la première fois au moyen de l'amidon, en 1811. Suivant ses différentes origines, on l'a appelée aussi *sucre de raisin*, *sucre de fruits*, *sucre de miel*, *sucre d'amidon*, *sucre de diabète*, etc.; enfin l'action qu'elle exerce sur la lumière polarisée lui a fait donner le nom de *dextrose*. Peligot et Dubrunfaut ont fait connaître ses combinaisons avec les bases. Sa fonction alcoolique a été reconnue par M. Berthelot. Sa synthèse a été réalisée en 1890 par M. E. Fischer.

2. États naturels. — La glucose ordinaire est extrêmement répandue dans les êtres vivants. Elle constitue la matière sucrée de l'urine des diabétiques; associée à la lévulose, elle forme celle de la plupart des fruits acides et notamment des

raisins, pris dans leur état de maturité ; elle fait aussi partie du miel. On la rencontre dans le foie, le chyle et le sang des animaux.

3. Synthèse. — M. Fischer a obtenu synthétiquement la glucose ordinaire en réduisant par l'amalgame de sodium, agissant sur une dissolution aqueuse maintenue acide, l'*acide gluconique-d*, $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-CO^2H, ou plutôt la lactone gluconique, c'est-à-dire l'éther interne que forme l'acide-alcool en perdant H^2O :

(Acide gluconique) $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-$CO^2H + 2H = CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-$COH + H^2O$;

(Lactone gluconique) $CH^2(OH)$-$CH(OH)$-CH-$[CH(OH)]^2$-$CO^2 + 2H = CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^4$-COH.

Or l'acide gluconique-*d* peut lui-même être obtenu par transformation isomérique de l'*acide mannonique-d*, transformation exercée au moyen de la méthode générale déjà indiquée (p. 587), c'est-à-dire en chauffant l'acide mannonique-*d* avec la quinoléine et l'eau. En deuxième lieu, l'acide mannonique-*d* résulte de la séparation de l'*acide mannonique-*$(d + l)$, en ses composants, les acides mannoniques actifs, le droit et le gauche ; cette séparation est fondée sur la grande différence de solubilité constatée entre les deux sels de strychnine. En troisième lieu, l'acide mannonique-$(d + l)$ se produit lorsqu'on oxyde la mannite-$(d + l)$. En quatrième lieu, la mannite-$(d + l)$ se forme quand on réduit par l'hydrogène naissant la cétohexose correspondante, la *fructose-*$(d + l)$. En cinquième lieu enfin, la *fructose-*$(d + l)$ a été obtenue synthétiquement de diverses manières (voy. *Fructoses*). Cette série de réactions ayant été effectuée, la transformation de l'acide gluconique en glucose réalise la synthèse de cette matière sucrée.

4. Formations.— 1° La glucose droite se produit régulièrement quand on oxyde avec précaution, par l'eau bromée, la *sorbite-d*, dont elle est une des aldoses :

$$\underset{\text{Sorbite-}d}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2(OH)} + O = \underset{\text{Glucose-}d}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH} + H^2O.$$

2° La même glucose droite résulte du dédoublement par l'eau, sous l'action soit des acides, soit de certains ferments non figurés et solubles ou *enzymes*, de divers *disaccharides*, tels que le sucre de canne, le maltose, le sucre de lait, le tréhalose, etc. :

$$\underset{\text{Maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{2\,C^6H^{12}O^6},$$

ou de *trisaccharides*, comme le raffinose et le mélézitose :

$$\underset{\text{Mélézitose}}{C^{18}H^{32}O^{16}} + 2\,H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{3\,C^6H^{12}O^6},$$

ou encore de *polysaccharides* d'ordre plus élevé, par exemple l'amidon, le glycogène, certaines celluloses, diverses dextrines, la tunicine, etc. :

$$\underset{\text{Amidon}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + nH^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{nC^6H^{12}O^6}.$$

3° La glucose se forme également quand on dédouble par hydrolyse ses dérivés éthérés, les *glucosides* (voy. p. 608) : l'amygdaline, la salicine, la populine, la phloridzine, l'arbutine, la coniférine, etc. :

$$\underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Saligénine}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH} ;$$

$$\underset{\text{Arbutine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Hydroquinone}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}OH}.$$

5. On voit par là que la glucose droite résulte de l'hydrolyse d'un grand nombre des principes les plus essentiels parmi ceux qui constituent les tissus

végétaux et animaux. Dans les êtres vivants cette production de glucose est réalisée surtout par des enzymes. Le sérum du sang et la lymphe, par exemple, contiennent des enzymes ayant la propriété de transformer la matière amylacée en glucose. Des principes albuminoïdes analogues, doués de la même propriété, existent aussi dans les végétaux; c'est ainsi que le maïs contient un enzyme, la *glycase*, qui change en glucose la matière amylacée.

D'ailleurs le sang et divers liquides de l'organisme animal contiennent de la glucose. L'urine peut en renfermer une proportion élevée dans le diabète sucré ou quand l'économie a été placée sous l'influence de certains toxiques.

6. Préparation.— On produit d'ordinaire la glucose par l'hydrolyse de la matière amylacée sous l'influence d'un acide minéral dilué (Dubrunfaut, 1840). A cet effet, on mélange 1 partie d'acide sulfurique avec 50 parties d'eau; on porte à l'ébullition, puis on ajoute, en agitant, 5 parties de fécule préalablement délayées dans 5 parties d'eau tiède; dans le produit maintenu à la température du bain-marie bouillant, on fait passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'une prise d'essai refroidie ne se colore plus en bleu par l'eau iodée. L'amidon a alors disparu. On sature l'acide par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de chaux insoluble, on décolore le liquide par le noir animal et, après une nouvelle filtration, on le concentre dans le vide jusqu'à ce que sa densité soit 1,38 à froid : la glucose cristallise lentement en une masse granuleuse.

La matière amylacée, ainsi traitée par l'acide sulfurique et l'eau, fournit simultanément de la glucose-*d* et du maltose; ce dernier est ensuite changé, pour la plus grande partie, en glucose, par l'action prolongée des mêmes réactifs :

$$\underset{\text{Amidon}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + \frac{2n}{3}H^2O = \frac{n}{3}\underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \frac{n}{3}\underset{\text{Maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}};$$

$$\underset{\text{Maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2\,\underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6}.$$

La réaction totale, du moins celle qui porte sur la grande masse de la matière, est donc :

$$\underset{\text{Amidon}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + nH^2O = n\underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6}.$$

En même temps que la glucose et fort peu de maltose, le produit contient encore des isomères de l'amidon, les *dextrines*, et un disaccharide, isomère du maltose, l'*isomaltose;* ces substances constituent ensemble un quart du produit environ; leur mélange, désigné d'abord sous le nom de *gallisine*, est fermentescible et fortement dextrogyre; elles résultent en grande partie, d'après MM. Scheibler et Mittelmeier, d'une action synthétique inverse, d'une *réversion*, exercée sur la glucose par la liqueur acide chaude (voy. *Dextrines* et *Isomaltose*).

En faisant intervenir l'acide chlorhydrique au dixième, à la température de 100°, la transformation en glucose est à peu près complète.

7. Dans l'industrie, on saccharifie l'amidon à une température plus élevée. Tantôt on le traite par 20 fois son poids d'eau contenant 1 centième d'acide sulfurique, en opérant dans une chaudière fermée que l'on chauffe jusqu'à 160° (6 atmosphères). Tantôt on fait passer le mélange, d'une manière continue, dans un serpentin entouré de vapeur à la même température de 160°, en réglant l'écoulement de telle façon que la masse subisse pendant un quart d'heure l'action de

la chaleur; on peut alors abaisser la proportion d'acide jusqu'à 2 ou 3 millièmes. Dans les deux cas, lorsqu'on se propose de produire de la glucose dépourvue de dextrine, on prolonge la saccharification jusqu'à ce que le mélange soit entièrement soluble dans l'alcool. La substitution de l'acide oxalique à l'acide sulfurique fournit un produit beaucoup moins coloré. Dans tous les cas, on neutralise par la craie pour séparer l'acide sous forme de sulfate ou d'oxalate de chaux insoluble, on filtre sur du noir animal pour décolorer, et on concentre le sirop dans des appareils à évaporer dans le vide, identiques à ceux adoptés pour la fabrication du sucre de canne (voy. *Sucre de canne*).

Le sirop, quand on l'a concentré jusqu'à la densité 1,39 et coulé dans des moules, se prend lentement en une masse confusément cristalline, assez dure, d'un blanc jaunâtre, qui constitue le *massé de glucose*. L'évaporation étant poussée jusqu'à la densité 1,28, et le produit abandonné à lui-même, il se dépose peu à peu, dans l'espace d'une semaine, de la glucose en petits cristaux qui s'agglomèrent en masses mamelonnées; en ouvrant alors un orifice pratiqué au fond du vase, on laisse écouler le liquide; les cristaux, essorés sur des plaques poreuses et desséchés, sont livrés au commerce sous le nom de *glucose granulée*. Enfin, en arrêtant la concentration à la densité 1,26, on obtient le *sirop de glucose* ou *sirop de fécule;* celui-ci est obtenu d'ordinaire sans que la saccharification ait été poussée très loin; il est dès lors fortement chargé de dextrines et d'autres produits (gallisine) qui lui donnent une consistance très épaisse; la proportion de ces matières y est quelquefois égale à celle de la glucose.

8. Purification. — On peut retirer la glucose pure du produit industriel. On dissout celui-ci dans l'alcool fort, qu'on additionne ensuite d'éther; les dextrines et l'isomaltose restent insolubles; on filtre et on distille le dissolvant. On abandonne ensuite le résidu sirupeux dans un milieu tiède (30°), où il ne tarde pas à fournir des cristaux. On purifie ces derniers en les faisant cristalliser comme il sera dit plus loin pour la glucose retirée du sucre de canne.

C'est, en effet, en hydrolysant le sucre de canne que l'on se procure le plus facilement la glucose pure. On chauffe au bain-marie, entre 40° et 50°, 1 kilogramme de sucre de canne dissous dans un mélange de 1.200 centimètres cubes d'alcool à 90 centièmes et de 120 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après deux heures, le sucre est dédoublé en glucose et lévulose. On laisse refroidir et on ajoute quelques cristaux de glucose anhydre; au bout d'une semaine, la glucose a cristallisé. On essore les cristaux, on les chauffe au bain-marie avec 1/4 de leur poids d'eau, on ajoute au sirop obtenu 2 fois son poids d'alcool à 95 centièmes, on filtre à chaud et on laisse refroidir; en amorçant la cristallisation et en agitant fréquemment, la glucose ne tarde pas à se déposer. On exprime les cristaux et on les fait cristalliser une seconde fois de la même manière, en décolorant la liqueur par le noir animal.

9. Propriétés. — La glucose droite se présente d'ordinaire sous la forme de petits cristaux, assemblés en mamelons ou en choux-fleurs, généralement opaques et mal définis. Elle est inodore. Sa saveur est d'abord piquante et farineuse, puis devient faiblement sucrée; elle est beaucoup moins prononcée que celle du sucre de canne, car il faut 2 fois 1/2 plus de glucose que de sucre de canne pour sucrer semblablement un même volume d'eau.

10. Formes diverses. — Les propriétés de la glucose cristallisée varient d'ailleurs avec les circonstances dans lesquelles s'est opérée la cristallisation.

Les cristaux obtenus à froid, soit par dépôt de la dissolution aqueuse sursaturée, soit par évaporation spontanée, contiennent 1 molécule d'eau de cristallisation ; ce sont des prismes droits rhomboïdaux, inaltérables à l'air, de densité 1,58 ; ils se ramollissent vers 60° et fondent vers 70°, puis perdent leur eau de cristallisation ; le corps desséché fond à 146°. Ces cristaux sont formés par la *glucose*-α (M. Tanret). Ils constituent le produit ordinaire.

On obtient la même glucose à l'état de cristaux anhydres, en saturant à l'ébullition de l'alcool à 95 centièmes par la glucose sèche, filtrant rapidement et laissant cristalliser par refroidissement ; on a ainsi des prismes rhomboïdaux obliques, hémièdres, de densité 1,571.

Quand on évapore au bain-marie bouillant une dissolution aqueuse de glucose bien pur, en agitant sans cesse, elle commence à cristalliser dès qu'elle ne contient plus qu'un dixième de son poids d'eau ; elle se change finalement en une masse friable dont on termine la dessiccation dans l'étuve à 98°. Le même corps s'obtient quand on précipite rapidement, par l'alcool absolu et en agitant, une solution de glucose concentrée et encore tiède. Il constitue la *glucose*-β (M. Tanret).

Enfin, lorsqu'on évapore à sec, dans une étuve chauffée à 110°, une solution concentrée de glucose étalée en couche mince, qu'on dissout rapidement le résidu dans l'eau et qu'on le précipite aussitôt par un grand excès d'alcool, on obtient des cristaux microscopiques de *glucose*-γ (M. Tanret).

Les glucoses-α et γ ne sont stables qu'à l'état de cristaux. Mises en dissolution dans l'eau, elles se changent toutes deux en glucose-β. Dans les dissolutions étendues, la transformation, lente à froid, est plus rapide à chaud et très prompte à l'ébullition. Elle s'opère moins vite dans les liqueurs alcooliques. Elle est instantanée quand on ajoute à la liqueur 1 centième de potasse ou 1 millième d'ammoniaque (M. Tanret).

Le changement de la glucose-α en glucose-β, à l'état solide, dégage + 1,55 Calorie ; celui de la glucose-γ en glucose-β dégage + 0,67 Calorie (M. Berthelot).

La glucose-β et la glucose-γ sont plus solubles dans l'eau que la glucose-α ; dissoutes dans l'eau froide, elles donnent une dissolution sursaturée par rapport à la glucose-α, qui se dépose bientôt en cristaux. Pour la même raison, des cristaux de glucose-α étant mis à froid en dissolution saturée, celle-ci peut bientôt en dissoudre une nouvelle quantité, la glucose-α se changeant en glucose-β plus soluble. Dans les liqueurs très concentrées, la glucose-α et la glucose-β peuvent coexister en un certain état d'équilibre.

11. Solubilité. — Il résulte de là que les chiffres fournis pour la solubilité de la glucose sont, en général, propres à la glucose-β ; ceux que l'on admet d'ordinaire sont les suivants :

A 17°,5, 100 parties d'eau dissolvent 81,68 parties de glucose anhydre ; la dissolution s'opère lentement ; les solutions concentrées restent longtemps sursaturées. A la même température, 100 parties d'alcool éthylique (D = 0,837) dissolvent 1,94 partie de glucose anhydre ; la quantité dissoute atteint 21,7 parties à l'ébullition ; 100 parties d'alcool plus aqueux (D = 0,880) dissolvent 8,10 parties de glucose à 17°,5 et 136,7 parties à l'ébullition.

12. Pouvoir rotatoire. — C'est surtout par l'action exercée sur la lumière polarisée que les trois variétés de glucose se distinguent le plus aisément.

Sous toutes ses formes, la glucose est dextrogyre, mais à des degrés très inégaux. Au moment où on vient de la dissoudre dans l'eau froide, la glucose-α présente un pouvoir rotatoire considérable, pouvant s'élever jusqu'à $\alpha_D = +106°$ pour les cristaux hydratés, ce qui correspond à $\alpha_D = +116°,6$ pour la matière sucrée anhydre; mais, la glucose-α se transformant, dans la liqueur, en glucose-β, plus ou moins vite et suivant les circonstances indiquées plus haut, ce pouvoir rotatoire tombe au voisinage de $\alpha_D = +52°$, pouvoir propre à la glucose-β.

De même la glucose-γ présente un pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_D = +22°,5$, quand on observe une dissolution immédiatement après l'avoir préparée à froid; ce pouvoir augmente plus ou moins vite, sous les mêmes influences que celles qui changent la glucose-α en glucose-β, pour devenir voisin de $\alpha_D = +52°$, c'est-à-dire identique à celui de la glucose-β.

En somme, la glucose présente le phénomène dit de la *multirotation*, ou plus précisément de la *trirotation*, et les variations de son pouvoir rotatoire sont dues à l'existence de trois formes de la glucose, une seule de ces formes étant stable, et les autres se transformant dans les dissolutions (M. Tanret).

13. Les données relatives au pouvoir rotatoire définitif de la glucose en dissolution dans l'eau se rapportent d'après cela à une dissolution préparée à l'ébullition, ou bien à une dissolution préparée à froid, puis conservée pendant une dizaine d'heures, ou soumise pendant quelques minutes à l'ébullition, ou encore additionnée de 1 centième de potasse.

Avec une telle liqueur observée à 17°,5 et contenant p grammes de *glucose hydratée* à 1 molécule d'eau, dans 100 grammes de dissolution, la formule $\alpha_D = 47,73 + 0,015534p + 0,0003883\,p^2$ permet de calculer le pouvoir rotatoire de la glucose hydratée prise à divers états de dilution (M. Tollens). Le pouvoir rotatoire de la glucose diminue donc à mesure que la dilution des liqueurs augmente.

Comme 1,1 de glucose hydratée contient 1 de glucose anhydre, en multipliant le pouvoir trouvé par 1,1, on obtient la valeur de α_D rapportée à la glucose anhydre. Cette valeur est voisine de $\alpha_D = +52°,7$ pour des dissolutions contenant de 10 à 14 pour 100 de glucose. D'ailleurs on peut, en faisant usage de la formule $\alpha_D = 52,50 + 0,018796\,p + 0,00051683\,p^2$, calculer directement, par rapport à la *glucose anhydre*, le pouvoir rotatoire d'une solution à p grammes de glucose anhydre, ou encore la teneur d'une solution de pouvoir rotatoire connu (M. Tollens).

Le pouvoir rotatoire de la glucose varie peu avec la température et n'est guère influencé par les acides dilués. Ces circonstances rendent avantageux l'emploi du polarimètre pour le dosage des solutions de glucose, pures de toute autre matière active.

14. Action de la chaleur. — Maintenue vers 170°, la glucose commence à se décomposer; elle perd 1 molécule d'eau et se change en *glucosane*, $C^6H^{10}O^5$, matière amorphe, incolore, dextrogyre, non fermentescible directement, que les acides étendus changent en glucose par hydratation. A température plus

élevée, la glucose perd des quantités d'eau croissantes, pour former des produits bruns, solubles dans l'eau (*composés caraméliques*), puis à des produits noirs, insolubles, de nature ulmique, enfin à un charbon encore hydrogéné ; pendant ces dernières transformations, il se dégage de l'acide acétique, du formène, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et des produits pyrogénés odorants.

15. Hydrogène. — Hydrogénée par l'eau et l'amalgame de sodium, dans une liqueur maintenue neutre ou acide, la glucose-*d* fixe H^2 et est changée dans l'hexite correspondante, c'est-à-dire en *sorbite-d* (M. Meunier) :

(Glucose) $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + H^2 = CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2(OH)$ (Sorbite).

En milieu alcalin, il se produit en même temps un isomère de la sorbite-*d*, la *mannite-d* (M. Linnemann), ainsi que de l'alcool isopropylique, de l'alcool éthylique et de l'alcool hexylique-β (M. G. Bouchardat).

16. Oxygène. — 1° La glucose-*d*, oxydée en liqueur aqueuse, étendue et alcaline, par le chlore ou le brome, se change en l'acide monobasique correspondant, l'*acide gluconique-d* (MM. Hlasiwetz et Habermann) :

$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + O = CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$ (Acide gluconique).

L'hydrate d'oxyde de cuivre et l'oxyde de mercure donnent le même produit d'oxydation. Celui-ci se forme également (voy. p. 605) en oxydant la glucose à l'air par l'intervention d'un microbe, le *Bacterium aceti* (M. Boutroux).

2° L'acide nitrique pousse directement l'oxydation plus loin ; il donne l'acide bibasique correspondant, l'*acide saccharique-d* :

$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + 3O = H^2O + CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$ (Acide saccharique).

En même temps apparaissent des produits de destruction plus avancée : l'*acide oxalique*, $C^2H^2O^4$, et l'*acide tartrique-d*, $C^4H^6O^6$.

3° L'acide-aldéhyde, produit d'oxydation intermédiaire entre l'acide gluconique et l'acide saccharique, l'*acide glucuronique* ou *acide glycuronique*, se forme dans l'oxydation lente de la glucose par l'oxyde rouge de mercure en présence de l'hydrate de baryte (M. Herzfeld) :

$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + 2O = H^2O + CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$ (Acide glucuronique).

4° Enfin par la déshydrogénation qui accompagne la formation de la phénylglucosazone, quand on fait agir un excès de phénylhydrazine (voy. p. 602), il se forme encore un autre produit d'oxydation de la glucose, l'*osone* de la glucose, la *glucosone*, qui est alcool, aldéhyde et acétone, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CO\text{-}COH$; on isole ce dernier corps en traitant la phénylglucosazone-*d* par l'acide chlorhydrique (voy. p. 589). La réaction totale est la suivante :

$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}COH + O = CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CO\text{-}COH + H^2O.$

5° Oxydée par électrolyse, la glucose donne de l'acide formique, de l'acide saccharique et du trioxyméthylène ou métaformaldéhyde (M. Renard).

17. L'oxydabilité prononcée de la glucose fait de cette substance un réducteur assez énergique. Elle réduit à l'ébullition prolongée les solutions de certains sels métalliques (Vogel, 1815) : le chlorure d'or, le nitrate d'argent, le bichlorure de mercure, l'acétate de cuivre, le nitrate de bismuth, etc. L'action oxydante des oxydes métalliques sur la glucose devient surtout caractéristique en présence des alcalis (A.-C. Becquerel, 1831). Avec l'oxyde d'argent ammoniacal, le métal se dépose sur le verre en une lame miroitante ; ce fait a été utilisé pour l'argenture des glaces.

Avec l'oxyde de cuivre en milieu alcalin, la glucose se trouve changée surtout en *acide tartronique*, $C^3H^4O^5$, puis en une substance analogue aux dextrines et en divers acides (acide formique, acide acétique, etc.).

Trois des réactions précédentes, celles des composés du mercure, du cuivre et du bismuth, sont usitées pour reconnaître la glucose, en raison de leur sensibilité. On emploie surtout la solution alcaline d'oxyde de cuivre, indiquée d'abord par Trommer à la suite des observations de A.-C. Becquerel. On la prépare de diverses manières (*liqueur de Fehling*, *liqueur de Barreswill*, etc.). La dissolution suivante (Pasteur) est inaltérable à la lumière : on dissout séparément dans l'eau distillée 130 grammes de soude caustique, 105 grammes d'acide tartrique, 80 grammes de potasse caustique et 40 grammes de sulfate de cuivre; on mélange les dissolutions et on complète le volume de 1 litre. Cette liqueur portée à l'ébullition, puis additionnée d'une solution de glucose, perd sa coloration bleue et donne un précipité rouge vif d'oxydule de cuivre.

Les liqueurs cupro-alcalines peuvent être également employées pour titrer une solution de glucose; on verse peu à peu, à l'aide d'une burette, la solution à doser dans 1 volume de la liqueur cuivrique, exactement mesurée et maintenue en ébullition; de l'oxydule de cuivre d'un beau rouge se précipite. On s'arrête quand la liqueur reposée est décolorée, et quand une goutte prélevée ne se colore plus par le ferrocyanure de potassium. Si la solution cuivrique a été dosée de même avec une liqueur titrée de glucose pure, on peut calculer la teneur de la solution sucrée à doser. Il ne faut pas oublier cependant que la quantité de cuivre réduit à l'état d'oxydule change avec la concentration des liqueurs et avec la proportion du réactif cuivrique mis en présence (M. Soxhlet): 1 molécule de glucose réduit, suivant le cas, de 5,06 à 5,26 atomes de cuivre. On doit donc opérer dans des conditions de dilution constantes. Il est plus exact de recueillir l'oxydule de cuivre, de le laver, de le réduire par l'hydrogène et de peser le cuivre.

Cette propriété réductrice de la glucose lui est commune avec beaucoup d'autres matières sucrées et, plus généralement, avec beaucoup d'aldéhydes. L'acide urique, le tanin, certains phénols polyatomiques, etc., réduisent également le réactif cupro-alcalin.

En liqueur alcalinisée par la soude et à l'ébullition, la glucose réduit différents sels de mercure, le cyanure principalement : 1 partie de glucose précipite ainsi le métal de 4 parties de cyanure (M. Sachse). Cette réaction est appliquée au dosage volumétrique de la glucose; il faut alors opérer en liqueurs étendues.

D'ailleurs les propriétés réductrices de la glucose se manifestent dans les circonstances les plus diverses, dont quelques-unes sont utilisées parfois pour caractériser la glucose, bien que d'autres sucres produisent les mêmes transformations. Elle réduit à chaud, en liqueurs alcalines, le *ferricyanure de potassium* en *ferrocyanure*, l'*indigo bleu* en *indigo blanc*, l'*acide orthonitrophénylpropiolique* en *indigo bleu* puis en *indigo blanc*, l'*acide picrique* jaune en *acide picramique* rouge, la *nitrobenzine* en *aniline;* elle décolore le *bleu d'alizarine* que recolore l'oxygène de l'air, etc.

18. Combinaisons métalliques. — La glucose forme avec les oxydes métalliques

des composés analogues aux alcoolates alcalins. Traitée, en solution dans l'alcool absolu, par l'alcool sodé, elle donne un précipité de *glucose sodée* ou *glucosate de soude*, $C^6H^{11}NaO^6$ (MM. Hœnig et Rosenfeld). Le *glucosate de potasse*, $C^6H^{11}KO^6$, se produit de la même manière. La glucose dissoute se combine d'ailleurs avec les bases dissoutes en dégageant de la chaleur, à la façon d'un acide faible, soit, pour $C^6H^{12}O^6$ et 2 KOH, + 4,2 Calories.

Des *glucosates de baryte* et des *glucosates de chaux*, contenant des proportions diverses d'oxyde alcalino-terreux, s'obtiennent par précipitation au sein de liqueurs alcooliques. La solution de glucose ne précipite ni l'acétate de plomb tribasique, ni l'acétate de plomb ammoniacal; mais, si on l'additionne d'acétate de plomb, puis d'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation, il se dépose un *glucosate de plomb* dont la composition varie avec les circonstances. Tous ces composés ne sont stables qu'à froid et hors du contact d'un excès d'alcali.

19. La glucose est, en effet, fort altérable par les alcalis. L'action est énergique et rapide à chaud; à froid elle se produit avec lenteur. Chauffe-t-on une solution de glucose additionnée d'un excès de potasse ou de soude caustique, elle se colore en jaune à partir de 60° ou 70°, et devient de plus en plus brune; vers 96° une réaction vive se déclare, qui dégage de la chaleur et donne naissance à des produits bruns, en même temps qu'à de la *pyrocatéchine*, $C^6H^6O^2$, de l'*acide formique*, CH^2O^2, et de l'*acide lactique*, $C^3H^6O^3$ (Hoppe-Seyler). En même temps, la vapeur d'eau entraîne à la distillation de l'*acétol* ou *méthylacétol*, CH^3-CO-CH^2-OH (voy. p. 566) (M. Emmerling).

Si la température est maintenue au-dessous de 80°, la formation des produits bruns est accompagnée surtout de celle de l'*acide glucique*, $C^{12}H^{18}O^9$, tribasique; celui-ci semble résulter d'une condensation par déshydratation de la glucose.

La baryte et la chaux réagissent lentement dès la température ordinaire; la liqueur perd sa réaction alcaline, se colore et se charge de glucate de baryte ou de chaux. Avec la chaux, il se forme aussi, en proportion importante, de la *saccharine* (Peligot), $C^6H^{10}O^5$, belle substance cristallisée, qui est la lactone de l'*acide saccharinique* ou *acide gluco-saccharinique* :

Acide saccharinique CH^3–C(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH^2(OH) ;
CO^2H

Saccharine CH^3–C(OH)–CH(OH)– CH –CH^2(OH).
CO^2———|

20. Ammoniaque et amines. — L'ammoniaque aqueuse réagit lentement sur la glucose à 100° (P. Thénard). Il se forme surtout ainsi deux alcalis organiques, liquides, bien définis, très toxiques, les *glucosines*, $C^6H^8Az^2$ et $C^7H^{10}Az^2$ (M. Tanret). Si on laisse réagir à froid la glucose anhydre et l'ammoniaque anhydre en solution dans l'alcool méthylique sec, il se sépare lentement des aiguilles incolores de *glucosamine*, $C^6H^{13}AzO^5$ ou $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^3$-$CH(AzH^2)$-COH (MM. Franchimont et Lobry de Bruyn).

L'oxyammoniaque libre et la glucose donnent en liqueur alcoolique des cristaux de *glucosoxime-d*, $C^6H^{12}O^5$=Az-OH (V. Meyer); celle-ci est fusible à 137°,5, très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool absolu froid; elle est réductrice et faiblement dextrogyre. On a vu plus haut (p. 576) comment la *glu-*

cosoxime-d, en perdant successivement les éléments de l'eau et de l'acide cyanhydrique, se change en *arabinose-d*, suivant une méthode générale de décomposition progressive des aldoses (M. Wohl).

Chauffée avec son poids d'aniline, la glucose forme une combinaison cristallisée, le *glucosanilide*, $C^6H^{12}O^5{=}Az{-}C^6H^5$ (M. Schiff) ; ce composé forme des aiguilles fusibles à 147°, insolubles dans l'eau et l'alcool froids.

21. Phénylhydrazine. — Au contact de l'acétate de phénylhydrazine, la glucose en léger excès produit, lentement mais en abondance, la *glucosephénylhydrazone-α* (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Glucose}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{Az^2H^3{-}C^6H^5} = H^2O + \underset{\text{Glucosephénylhydrazone}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}CH{=}Az^2H{-}C^6H^5}.$$

Celle-ci est dextrogyre et forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 145°, solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud. Ce composé est accompagné parfois d'un isomère, la *glucosephénylhydrazone-β*, fusible à 116° (M. Skraup).

A la température du bain-marie et en présence d'un excès d'acétate de phénylhydrazine, il se dépose en quelques minutes de fines aiguilles jaunes de *phénylglucosazone-d* ou *glucosazone-d* ; le dépôt est achevé après une heure et demie (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Glucose}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}COH} + 2\,Az^2H^3{-}C^6H^5 = 2\,H^2O + 2\,H + \underset{\text{Phénylglucosazone}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}C(=Az^2H{-}C^6H^5){-}CH(=Az^2H{-}C^6H^5)}.$$

Ainsi qu'il a été dit (voy. p. 564), l'hydrogène mis en liberté transforme en ammoniaque et aniline une partie de la phénylhydrazine employée. On verra plus loin que la même osazone se produit en partant de la *mannose-d* et de la *fructose-d* ou lévulose (voy. p. 613 et p. 621). Elle est fusible à 206°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool dilué et chaud, ainsi que dans l'acétone bouillant.

22. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant hydrate la glucosazone-*d* et régénère la phénylhydrazine, en donnant la *glucosone*, $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH$, c'est-à-dire l'acétone-aldéhyde correspondant (M. E. Fischer) :

$$CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}C(=Az^2H{-}C^6H^5){-}CH{=}Az^2H{-}C^6H^5 + 2\,H^2O = 2\,Az^2H^3{-}C^6H^5 + CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH.$$

La glucosone est sirupeuse, incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu bouillant, réductrice et non fermentescible. Elle brunit par les alcalis comme la glucose-*d*. Hydrogénée par le zinc en poussière, dans une liqueur acétique, elle donne la *fructose-d* ou *lévulose* (M. E. Fischer) :

$$CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH + H^2 = CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}CH^2(OH)\ \text{(Lévulose)}.$$

Cette réaction réalise finalement la transformation de la glucose en lévulose.

Avec la phénylhydrazine la glucosone reproduit la glucosazone-*d*, c'est-à-dire sa dihydrazone :

$$\underset{\text{Glucosone}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH} + \underset{\text{Phénylhydrazine}}{2\,Az^2H^3{-}C^6H^5} = 2\,H^2O + \underset{\text{Glucosonedihydrazone ou glucosazone}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}C(=Az^2H{-}C^6H^5){-}CH(=Az^2H{-}C^6H^5)}.$$

En réduisant la glucosazone-*d*, par le zinc en poussière et l'acide acétique cristallisable, on obtient l'*isoglucosamine* ou *fructosamine*, $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}CH^2{-}AzH^2$.

23. Sels. — La glucose-*d* s'unit à divers sels, à la manière de l'alcool ordi-

naire. Signalons seulement le *glucosate de sel marin*, $2C^6H^{12}O^6,NaCl + H^2O$, cristallisé en gros prismes du système hexagonal (Brünner).

24. Fermentation alcoolique. — La glucose est détruite par de nombreux microbes. Ces fermentations sont toutes accompagnées par un dégagement de chaleur, comme toute réaction dans laquelle l'agent déterminant n'apporte aucune énergie étrangère, soit + 33 Calories pour la fermentation alcoolique, + 34 Calories pour la fermentation lactique, + 30 Calories environ pour la fermentation butyrique (M. Berthelot).

La glucose subit surtout avec facilité la *fermentation alcoolique*. Cette fermentation est effectuée par un grand nombre de saccharomicètes (*Saccharomyces cerevisiæ*, *S. pastorianus*, *S. ellipsoïdeus*, *S. anomalus*, *S. marxianus*, *S. productivus*, *S. jorgensii*, etc.), chaque espèce comportant plusieurs variétés plus ou moins bien établies. On a vu antérieurement (voy. p. 236) que la fermentation alcoolique donne de l'alcool éthylique, du gaz carbonique, un peu de glycérine et d'acide succinique, avec des traces d'aldéhyde et d'homologues de l'alcool éthylique. Elle ne se produit régulièrement que si la solution sucrée est suffisamment diluée et additionnée des matières minérales indispensables à la nutrition des végétaux qui interviennent; elle est active au voisinage de 33° et s'annule vers 0° pour reprendre quand le liquide se réchauffe; elle s'annule aussi vers 60°, mais avec destruction des ferments. Elle est arrêtée par les antiseptiques.

Le suc exprimé de certaines de ces *levures*, dépouillé de tout organisme vivant, effectue le même dédoublement de la glucose en alcool et gaz carbonique ; il semble devoir son activité à un enzyme, la *zymase;* son action n'est pas arrêtée par les antiseptiques (M. E. Büchner).

Diverses sortes de *Torula*, le *Mycoderma cerevisiæ*, le *M. vini*, etc., donnent aussi de l'alcool et du gaz carbonique aux dépens de la glucose; mais avec plusieurs végétaux de ce genre, notamment avec le *Saccharomyces apiculatus*, qui se trouve sur le raisin, les réactions sont un peu différentes et donnent, en même temps que les produits ordinaires, de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide lactique. Parfois la formation d'alcool est fortement amoindrie par les réactions secondaires, ainsi qu'il arrive avec le *Coccus* de la pneumonie ou le bacille de l'œdème malin.

Enfin on a observé que certaines cellules vivantes des végétaux supérieurs peuvent détruire physiologiquement la glucose, comme les ferments eux-mêmes, en donnant de l'alcool ; des *fermentations intracellulaires* de ce genre ont été observées à l'intérieur de fruits non ensemencés de microbes (M. Lechartier).

La fermentation alcoolique de la glucose peut être employée au dosage de celle-ci dans une liqueur, en mesurant le volume du gaz carbonique produit. On opère dans une cloche retournée sur le mercure. Le volume du gaz dégagé, augmenté du volume de la liqueur aqueuse, qui retient en dissolution son propre volume de gaz, étant exprimé en centimètres cubes et multiplié par 4, fournit approximativement le nombre de milligrammes de glucose.

25. Fermentation lactique. — Par une autre fermentation, la glucose se dédouble en 2 molécules d'*acide lactique*, $C^3H^6O^3$ (Boutron et Frémy) :

$$\text{(Glucose)}\ C^6H^{12}O^6 = 2\,C^3H^6O^3\ \text{(Ac. lactique)}.$$

Ce dédoublement s'effectue sous l'influence de microbes extrêmement nom-

breux et variés, mais principalement par l'action d'une quinzaine de *schizomicètes*, dont le mélange constitue ce qu'on a appelé le *ferment lactique* (*fig.* 60) ; le plus abondant et le plus actif d'ordinaire est le *Bacillus acidi lactici*. Ces êtres vivants, dont l'optimum de développement est assez variable (35° à 42° pour le *B. acidi lactici*), donnent, lorsqu'ils sont purs, que la liqueur contient les aliments convenables et que la température est favorable, presque exclusivement de l'acide lactique ordinaire, lequel est inactif par compensation. La fermentation s'arrête rapidement dès que la liqueur devient acide et contient plus de 1 millième 1/2 d'acide lactique ; pour qu'elle continue, on doit neutraliser le mélange par du carbonate de chaux ou mieux par du carbonate de soude ; les acides minéraux l'arrêtent à dose très faible. Si la liqueur est acide, la fermentation lactique cessant, on voit apparaître des ferments hydrogénants qui transforment la glucose en mannite (voy. p. 605).

Dans certaines fermentations lactiques de la glucose, fermentations très actives et très nettes, on trouve en quantité dominante un bacille particulier, que sa nature anaérobie distingue des précédents et qui fonctionne activement vers 40°.

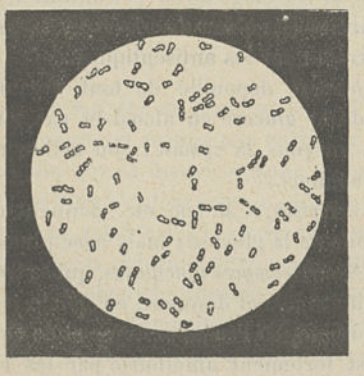


FIG. 60. — *Bacillus acidi lactici.*

FIG. 61. — *Bacillus amylobacter.*

Beaucoup d'autres microbes produisent la fermentation lactique plus ou moins accompagnée d'autres réactions. Il se dégage alors du gaz carbonique et il se produit divers acides gras. Dans certains cas, l'acide lactique inactif par compensation est accompagné d'un peu d'*acide lactique-d* ou d'*acide lactique-l* ; ce dernier est fourni presque exclusivement par le *Bacillus acidi lævolactici* :

26. FERMENTATION BUTYRIQUE. — Au contact du *Bacillus amylobacter* (*fig.* 61), la glucose subit directement la fermentation butyrique (M. Van Tieghem) :

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,CO^2 + 2\,H^2 + C^4H^8O^2 \text{ (Acide butyrique).}$$

Il se forme ainsi de l'*acide butyrique* dit *de fermentation* ou *acide butyrique normal*.

On verra que le même microbe effectue plus facilement encore cette réaction par voie indirecte : il change en butyrate de chaux le lactate de chaux préalablement formé aux dépens de la glucose et du carbonate de chaux par la fermentation lactique (Pasteur).

27. Fermentation visqueuse. — Certains ferments, qui décomposent la glucose en donnant de l'hydrogène, produisent de la mannite par une réaction secondaire, ce qu'on a attribué jusqu'ici à l'hydrogénation de la glucose; comme dans certains cas de ce genre, on a observé la formation d'une matière visqueuse, on a confondu sous les noms de fermentation visqueuse ou de *fermentation mannitique* des phénomènes vraisemblablement différents. On sait, en effet, aujourd'hui que l'hydrogénation de la glucose-*d* fournit surtout de la sorbite-*d*. Le *Micrococcus viscosus*, le *Leuconostoc mesenteroïdes*, le *Bacillus viscosus*, le *B. mesentericus vulgatus*, etc., produisent des fermentations de ce genre, encore insuffisamment précisées en ce qui touche spécialement la glucose-*d*.

28. Fermentation gluconique. — Le *Bacterium aceti*, agent de la fermentation acétique de l'alcool, détermine, sous l'action de l'air, l'oxydation de la glucose en solution diluée (M. Boutroux); il se forme ainsi de l'*acide gluconique* par fixation de O (voy. p. 599). La bactérie, qui est polymorphe, prend dans cette *fermentation gluconique* une forme différente de celle qu'elle affecte dans la mère du vinaigre, ce qui l'a fait nommer d'abord *Micrococcus oblongus*.

29. Fermentation citrique. — Cette fermentation remarquable de la glucose est due à des moisissures dont les spores se trouvent dans l'air, le *Citromyces pfefferianus* et le *C. glaber*. Ces moisissures, cultivées pures sur une solution de glucose en présence de l'air, fixent l'oxygène et produisent de l'acide citrique en abondance (M. Wehmer) :

$$\underset{\text{(Glucose)}}{C^6H^{12}O^6} + 3\,O = 2\,H^2O + \underset{\text{(Ac. citrique)}}{C^6H^8O^7}.$$

Les acides minéraux, même en petite quantité, ou la présence d'autres ferments, empêchent le développement des *Citromyces*. L'addition de carbonate de chaux et de traces de chlorures le favorise et détermine une production abondante de citrate de chaux insoluble.

30. Action des acides. — Les acides, en général, éthérifient la glucose en formant des éthers composés dont il sera parlé plus loin. Les acides forts exercent en outre sur le même corps des actions d'un autre genre et notamment des décompositions.

L'acide sulfurique dissout à froid la glucose, sans se colorer; il l'éthérifie d'abord, puis il donne des réactions plus complexes. Celles-ci forment des composés solubles dans l'eau, précipitables par l'alcool absolu, analogues aux dextrines (MM. Musculus et Meyer); ce sont des polyglucosides engendrés par l'union de plusieurs molécules de glucose avec élimination d'eau (voy. *Polyglucosides*).

De même l'acide chlorhydrique, agissant vers 0° sur une solution alcoolique de glucose, donne un produit de condensation avec élimination d'eau, la *diglucose*, $C^{12}H^{22}O^{11}$; agissant entre 10° et 45°, il donne l'*isomaltose*, $C^{12}H^{22}O^{11}$. Ces deux corps sont l'un et l'autre des polyglucosides ou polysaccharides.

En un mot, à basse température, les acides forts tendent à produire, avec plusieurs molécule de glucose, des éthers-oxydes particuliers. Ce sont là des réactions synthétiques fort intéressantes, qui seront étudiées plus loin sous le nom de *réversion* (voy. ce mot).

A l'état dilué et à chaud, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique décom-

posent profondément la glucose. Le premier donne de l'*acide formique* et de l'*acide lévulinique* :

$$\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Ac. lévulinique}}{C^5H^8O^3} + \underset{\text{Ac. formique}}{CH^2O^2} + H^2O,$$

ce qui dégage à l'état dissous + 36,7 Calories (M. Berthelot). Une action plus prolongée fournit des matières brunes insolubles, dites *matières humiques*, mélange composé principalement d'*acide humique*, $C^{36}H^{16}O^{14}$; celui-ci est l'anhydride d'un acide-alcool (MM. Berthelot et André). L'acide chlorhydrique agit plus énergiquement et donne les mêmes produits, en proportions variables avec la concentration du réactif.

31. Éthers composés. — La glucose, qui est alcool pentatomique en même temps qu'aldéhyde, donne avec les acides des éthers-sels, conformément à ce qui se produit avec un alcool polyatomique quelconque et aux théories générales de l'éthérification. Ce fait, si important au point de vue de la connaissance de la glucose et de ses fonctions, a été établi par M. Berthelot.

Les éthers-sels de la glucose s'obtiennent en faisant agir les acides sur la matière sucrée vers 110° ou 120°. L'éthérification s'effectue mieux avec les anhydrides des acides organiques (Schützenberger); les chlorures acides sont encore efficaces pour la réaliser (M. Colley). Leurs modes de formation, et aussi leurs propriétés, rapprochent ces éthers de ceux de la glycérine, mais les dérivés de la glucose sont plus altérables par la chaleur et les alcalis.

L'*éther pentanitrique*, $C^6H^7O(AzO^3)^5$, se produit en dissolvant la glucose sèche dans l'acide nitrique fumant. Il est cristallisable.

Un *éther glucose-monosulfurique acide*, $C^6H^7O(OH)^4\text{-}SO^4H$, très instable, se forme quand on dissout à froid la glucose dans 1 fois 1/2 son poids d'acide sulfurique concentré.

Un *éther glucose-trisulfurique acide*, $C^6H^7O(OH)^2(SO^4H)^3$, et un *éther glucose-tétrasulfurique acide*, $C^6H^7O(OH)(SO^4H)^4$, ont été obtenus par voie indirecte; le dernier cristallise en prismes; l'eau le décompose peu à peu (M. Claesson).

L'*éther glucose-phosphorique acide*, $C^6H^7O(OH)^3{=}PO^4H$, résulte de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'*hélicine*, combinaison de glucose et d'aldéhyde salicylique (M. Amato). Il a été obtenu d'abord par M. Berthelot dans l'action directe de l'acide phosphorique sur la glucose.

L'*éther monoacétique*, $C^6H^7O(OH)^4(C^2H^3O^2)$, se produit dans l'action de l'acide acétique cristallisable ou mieux de l'anhydride acétique sur la glucose. C'est un liquide huileux, très amer, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Par l'emploi de quantités croissantes d'anhydride acétique, on éthérifie un nombre croissant de fonctions alcooliques de la glucose (Schützenberger). L'*éther pentacétique*, $C^6H^7O(C^2H^3O^2)^5$, cristallise en aiguilles incolores, non déliquescentes, fusibles à 112°; il ne se combine pas à la phénylhydrazine et est difficilement oxydable.

L'*éther acétochlorhydrique*, $C^6H^7O(Cl)(C^2H^3O^2)^4$, résulte de l'action du chlorure acétique sur la glucose ; il cristallise difficilement (M. Colley). Appelé aussi *acétochlorhydrose*, il est liquide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; l'eau bouillante le saponifie aisément. Il a été employé dans diverses synthèses de glucosides.

L'*éther dibutyrique*, $C^6H^7O(OH)^3(C^4H^7O^2)^2$, se prépare par réaction directe de

l'acide butyrique sur la glucose sèche, à 120°. Il est neutre, huileux, épais, jaunâtre, très soluble dans l'eau; il tache le papier à la manière des corps gras (M. Berthelot).

L'*éther distéarique*, $C^6H^7O(OH)^3(C^{18}H^{35}O^2)^2$, se produit à 120°, par contact prolongé de la glucose sèche avec l'acide stéarique. On l'isole comme l'éther monostéarique de la glycérine (voy. p. 368). Il a une consistance cireuse et ressemble à la tristéarine de la glycérine. Il réduit le réactif cupro-alcalin (M. Berthelot).

L'*éther tétratartrique acide*, $C^6H^7O(OH)(C^4H^5O^6)^4$, se forme aisément à 120°, par réaction directe, l'acide tartrique montrant une aptitude particulière pour éthérifier les matières sucrées. On l'isole à l'état de sel de chaux. C'est un acide tétrabasique dont le sel tétracalcique cristallise avec $2\,H^2O$. Il réduit le tartrate cupropotassique; il ne fermente par la levure de bière qu'après qu'on l'a décomposé en le chauffant à 100° avec de l'eau chargée d'acide sulfurique. Un éther analogue ou identique se rencontre dans le raisin pendant la maturation.

32. Éthers-oxydes. — En qualité d'alcool pentatomique, la glucose s'unit également aux alcools et aux phénols; elle forme ainsi des éthers-oxydes, conformément aux règles développées pour les alcools polyatomiques en général.

Les plus simples des composés de ce genre résultent de la combinaison de la glucose avec un alcool monoatomique, avec l'*alcool éthylique* par exemple:

$$C^6H^7O(OH)^5 + C^2H^5\text{-}OH = H^2O + C^6H^7O(OH)^4\text{-}O\text{-}C^2H^5$$ (Éthylglucose).

L'*éthylglucose* ainsi engendrée a été obtenue en ajoutant à une solution sirupeuse de glucose, bien refroidie, une solution récente de gaz chlorhydrique dans l'alcool éthylique absolu et laissant quelques heures en contact à 0°; on dilue d'eau glacée, on neutralise par le carbonate de baryte, on dessèche dans le vide, enfin on reprend par l'alcool qui dissout l'éthylglucose. Cette dernière cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 65° (M. E. Fischer).

La *méthylglucose*, $C^6H^7O(OH)^4\text{-}O\text{-}CH^3$, se produit de même et fond à 166°.

La *diéthylglucose*, $C^6H^7O(OH)^3(\text{-}O\text{-}C^2H^5)^2$, résulte de l'action de la potasse sur l'éther éthylbromhydrique en présence du sucre de canne, c'est-à-dire d'un dérivé de la glucose. Elle est huileuse, colorée, amère, insoluble dans l'eau, fixe (M. Berthelot).

Les alcools polyatomiques peuvent éthérifier de même la glucose. L'*éthylèneglucose*, par exemple, se forme dans l'action de la glucose et du glycoléthylénique, exercée sous l'influence du gaz chlorhydrique (M. E. Fischer). Elle est sirupeuse, incolore, sucrée, soluble dans l'eau et l'alcool.

33. On a décrit aussi un certain nombre d'éthers de phénols. Le plus simple est la *phénol-glucose*, $C^6H^7O(OH)^4\text{-}O\text{-}C^6H^5$, formée dans l'action de l'éther acétochlorhydrique de la glucose sur le phénol potassé dissous dans l'alcool absolu; la phénol-glucose cristallise en longues aiguilles soyeuses, très amères, fusibles à 171°; l'anhydride acétique la change en *éther phényltétracétique*.

La plupart des phénols donnent des composés analogues. On rencontre d'ailleurs dans la nature des éthers phénoliques de la glucose; telle est l'*arbutine*, principe cristallisé de l'*uva ursi*, qui est un éther glucosique de l'hydroquinone, $C^6H^7O(OH)^4\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH$; il en sera parlé plus loin.

34. Les alcools à fonction mixte produisent également des éthers avec la glucose. L'alcool-phénol salicylique ou *saligénine*, $OH-C^6H^4-CH^2-OH$, donne ainsi un éther-oxyde, $C^6H^7O(OH)^4-O-C^6H^4-CH^2-OH$, qui n'est autre chose que la *salicine*, principe de l'écorce de saule. De même, l'*alcool conifé*rylique, alcool-phénol-éther, $CH^3-O-(OH)C^6H^3-C^3H^4-OH$ (voy. p. 456), éthérifie la glucose pour donner la *conifé*rine, $CH^3-O-(OH)C^6H^3-C^3H^4-O-C^6H^7O(OH)^4$, principe cristallisé des conifères, etc.

35. Glucosides. — On rencontre dans l'organisme végétal un très grand nombre d'éthers glucosiques de ce genre, que l'on a désignés depuis longtemps sous le nom de *glucosides*. Plusieurs de ces composés présentent de l'intérêt et sont l'objet d'applications diverses. Ce serait ici le lieu de développer leur histoire. Cependant, s'il est établi pour beaucoup d'entre eux que la matière sucrée dont ils dérivent et qu'ils reproduisent par saponification est bien la glucose-*d*, il en est d'autres qui se rattachent plus directement à un produit de déshydratation de la glucose, la *glucosane;* d'autres encore dérivent immédiatement de polyglucosides susceptibles eux-mêmes d'engendrer la glucose en s'hydrolysant; d'autres enfin sont les éthers d'une matière sucrée différente de la glucose ou même mal déterminée. Cette généralisation trop large du mot *glucoside*, et aussi l'insuffisance de nos connaissances actuelles, empêche de faire une répartition exacte des glucosides entre leurs générateurs. Nous sommes conduits ainsi à réunir dans un chapitre spécial les composés dérivés des sucres auxquels on applique actuellement le nom de glucoside, sauf à indiquer, autant qu'il sera possible pour chacun d'eux, la nature de la matière sucrée génératrice.

36. Polyglucosides et polysaccharides. — La glucose peut se combiner à elle-même, comme à tout autre alcool, avec élimination d'eau, pour donner des éthers-oxydes; ceux-ci, conservant des fonctions alcooliques, sont susceptibles de fournir, avec une troisième molécule de glucose, une combinaison semblable à la première, puis avec une quatrième molécule de glucose un éther encore plus condensé, et cela indéfiniment, le nombre des fonctions alcooliques du composé allant en augmentant à mesure que s'adjoignent à lui des molécules glucosiques, apportant chacune ainsi 4 fonctions alcooliques au nouveau composé. La glucose forme par là des *diglucosides*, des *triglucosides* et généralement des *polyglucosides :*

$$C^6H^7O(OH)^5 + C^6H^7O(OH)^5 = H^2O + \underset{\text{Diglucoside}}{C^6H^7O(OH)^4-O-C^6H^7O(OH)^4};$$

$$\underset{\text{Diglucoside}}{C^6H^7O(OH)^4-O-C^6H^7O(OH)^4} + C^6H^7O(OH)^5 = H^2O + \underset{\text{Triglucoside}}{C^6H^7O(OH)^4-O-C^6H^7O(OH)^3-O-C^6H^7O(OH)^4};$$

Etc., Etc.

Dans de semblables combinaisons, une ou plusieurs molécules de glucose peuvent être remplacées par des hexoses différentes, par des pentoses, etc.; d'où résultent des éthers mixtes, analogues aux polyglucosides précédents et donnant par leur hydrolyse, en même temps que la glucose, les autres matières sucrées auxquelles celle-ci était combinée. On donne encore à ces combinaisons mixtes, d'après le nombre de molécules d'aldoses ou de cétoses dont elles dérivent, les noms de *disaccharides*, de *trisaccharides*, etc., et généralement de *polysaccharides*. Ces dernières désignations s'appliquent également aux corps

analogues, ne contenant pas de glucose, mais formés par les aldoses et les cétoses différentes de la glucose ordinaire.

Les corps de ce genre présentent une grande importance : parmi eux se trouvent des matières qui composent, pour une grande partie, les tissus et les liquides végétaux. Nous nous en occuperons lorsque nous connaîtrons les principes dont ils sont formés, soit les aldoses et les cétoses.

37. Mercaptals. — Avec les réactions caractéristiques des alcools, la glucose donne aussi les réactions propres aux aldéhydes. C'est ainsi qu'en présence de l'acide chlorhydrique, elle se combine à froid, avec élimination d'eau, à l'éthylmercaptan pour former un mercaptal cristallisé, le *glucose-éthylmercaptal*, $(OH)^5C^5H^6-CH=(S-C^2H^5)^2$. Ce composé est en fines aiguilles, incolore, fusible à 127° ; il est presque inodore ; il n'est pas réducteur et ne se combine pas à la phénylhydrazine (M. E. Fischer). D'autres mercaptans donnent des mercaptals analogues.

38. Aldéhydes. — La glucose droite se combine aussi, et avec facilité, à un grand nombre d'aldéhydes, soit de la série grasse, soit de la série aromatique (M. Schiff).

Par exemple, avec l'aldéhyde acétique en solution dans l'acide acétique cristallisable, elle donne à froid une combinaison incolore, amorphe, gommeuse, le *glucose-acétaldéhyde*, formé sans élimination d'eau, $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH=O^2=CH-CH^3$.

Avec l'acétaldéhyde trichloré ou chloral, la glucose produit, avec élimination d'eau, deux composés isomères, le *chloralose-d* et le *parachloralose-d* (M. Heffter, MM. Hanriot et Richet) :

$$C^6H^{12}O^6 + CCl^3-COH = H^2O + C^8H^{11}Cl^3O^6.$$

La réaction s'effectue à 100°, au contact du chloral anhydre et de la glucose anhydre ; la masse traitée par l'eau bouillante laisse après refroidissement le parachloralose insoluble et cristallin ; l'eau-mère agitée avec l'éther cède à celui-ci le chloralose.

Le *chloralose-d* cristallise en fines aiguilles groupées ; il est fusible à 186°, de saveur très amère, soluble dans 160 parties d'eau à 18°,6, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool, dextrogyre : $\alpha_D = +\ 19°,4$ en solution dans l'alcool. Le choralose ne réduit pas la liqueur cupropotassique, ne fixe pas l'hydrogène naissant, ne se combine ni à la phénylhydrazine ni à l'oxyammoniaque, ne se colore pas à chaud par les alcalis. Il est hypnotique et analgésique.

Le *parachloralose-d* cristallise en lamelles incolores, minces, brillantes, à aspect gras ; fusible à 230°, sublimable sans décomposition, il est insoluble dans l'eau froide et très soluble dans l'alcool chaud ; il n'est pas hypnotique. Le chloralose et le parachloralose semblent être stéréo-isomériques (M. Combes).

39. Acide cyanhydrique. — A la manière des aldéhydes également, la glucose se combine directement à l'acide cyanhydrique pour former le *nitrile glucosecarbonique-α* ou *nitrile glucoheptonique-α*, renfermant 1 atome de carbone de plus ; hydraté en présence des alcalis ou des acides, ce nitrile donne l'*acide glucosecarbonique-α* (M. Kiliani) :

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH + CAzH = CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH(OH)-CAz ;$$

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CH(OH)-CAz + 2\,H^2O = AzH^3 + CH^2(OH)-[CH(OH)]^5-CO^2H.$$

Nitrile glucosecarbonique — Acide glucosecarbonique

Comme l'acide glucosecarbonique-α, soumis à l'action des réducteurs, se change en *acide heptylique normal*, CH^3-$(CH^2)^5$-CO^2H, cet ensemble de réactions nous renseigne sur la nature normale du carbure auquel correspond la glucose :

$$\underset{\text{Acide glucosecarbonique-}\alpha}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^5\text{-}CO^2H} + 6\,H = 6\,H^2O + \underset{\text{Acide heptylique normal}}{CH^3\text{-}(CH^2)^5\text{-}CO^2H}.$$

En même temps que l'acide glucosecarbonique-α, il se forme, mais en moindre quantité, un isomère, l'*acide glucosecarbonique-β*.

40. Caractères analytiques. — Plusieurs des réactions indiquées plus haut peuvent être employées pour caractériser la glucose ordinaire : coloration par les alcalis caustiques à chaud, réduction de la liqueur cupropotassique, réduction du cyanure de mercure ou de l'iodure de mercure en liqueur alcaline, réduction du sous-nitrate de bismuth ajouté en petite quantité à une solution de glucose préalablement additionnée de soude caustique et portée à l'ébullition, coloration rouge par ébullition avec une solution alcaline d'acide picrique, décoloration du sulfate d'indigo en solution alcaline bouillante, décoloration à l'ébullition d'une solution alcaline et concentrée de ferricyanure de potassium, formation de la phénylglucosazone par l'acétate de phénylhydrazine en excès, formation des éthers benzoïques en agitant avec le chlorure benzoïque la solution fortement alcalinisée par la soude, etc. On ne doit pas oublier cependant que les premières de ces réactions isolées ne sont pas spécifiques, chacune d'elles pouvant être réalisée par des substances autres que la glucose.

II. — *Glucose gauche.*

1. La glucose gauche ou *glucose-l* (formule III, p. 591) a été découverte par M. E. Fischer en réduisant par l'amalgame de sodium, en liqueur maintenue faiblement acide, l'*acide gluconique-l* pris à l'état de lactone :

$$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H + 2\,H = H^2O + CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH.$$

2. Elle cristallise de sa solution dans l'alcool méthylique, après addition d'alcool absolu, sous la forme de petits prismes anhydres, durs, fusibles à 142° ; elle est sucrée, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu ; elle présente un pouvoir rotatoire égal à celui de la glucose-*d*, mais de signe contraire, avec le phénomène de la multirotation. Elle ressemble d'ailleurs beaucoup à la glucose droite.

3. Par oxydation, elle régénère l'acide gluconique-*l*, puis forme l'*acide saccharique-l*, CO^2H-$[CH(OH)]^4$-CO^2H.

L'*éther glucosemethylique-l*, CH^3-O-CH^2-$[CH(OH)]^4$-COH, est cristallisé et affecte deux états isomériques.

L'*osazone* de la glucose gauche, la *glucosazone-l*, se produit comme celle de la glucose droite et lui ressemble ; comme celle-ci, elle présente un pouvoir rotatoire de sens contraire à celui de la glucose génératrice. Elle fond à 208°. Traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, elle fournit une *osone* ou *aldocétose*, qui, par réduction, donne la *fructose-l*, une cétohexose.

III. — *Glucose inactive.*

1. La glucose inactive, dite *glucose-i* ou *glucose-*$(d + l)$, s'obtient en dissolvant poids égaux de *glucose-d* et de *glucose-l*. Elle est sirupeuse.

2. La *glucosazone-i* est identique avec celles de la mannose-*i* et de la fructose-*i* (voy. p. 589); elle se forme lentement à l'ébullition et constitue de fines aiguilles prismatiques, jaunes, qui se ramollissent à 210° et fondent à 217°; elle est à peine soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique chaud la change en *glucosone-i*, qui est sirupeuse et donne par hydrogénation la *fructose-i*.

Oxydée, la glucose-*i* produit l'*acide gluconique-i* et l'*acide saccharique-i*.

§ 3. — Guloses.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH$ (Form. II et IV, p. 591).

1. Les guloses sont les seconds aldéhydes des sorbites, les glucoses étant les premiers (voy. p. 591). Elles sont sirupeuses et subissent la fermentation alcoolique.

2. Gulose-*d*. — Elle s'obtient par réduction de l'*acide gulonique-d*, traité à l'état de lactone; cet acide provient lui-même de la réduction de l'*acide glucuronique* ou de celle de l'*acide saccharique-d* (voy. p. 592). Elle peut dès lors être obtenue en partant de la *glucose-d*, celle-ci fournissant par oxydation l'*acide gluconique-d*, isomère de l'*acide gulonique-d*, puis l'acide glucuronique et l'acide saccharique :

Glucose-*d*.....	$CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH$,
Acide gluconique-*d*.....	$CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CO^2H$,
Acide saccharique-*d*.....	$CO^2H-[CH(OH)]^4-CO^2H$,
Acide glucuronique.....	$COH-[CH(OH)]^4-CO^2H$,
Acide gulonique-*d*.....	$CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CO^2H$,
Gulose-*d*.....	$CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH$.

La gulose-*d* est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool fort (MM. E. Fischer et Thierfelder). Par oxydation, elle donne l'*acide saccharique-d*; par réduction, la *sorbite-d*.

La *gulosazone-d*, fusible à 156°, s'obtient à l'ébullition avec l'acétate de phénylhydrazine; elle est très différente de la glucosazone-*d*, mais identique avec l'*idosazone-d* (M. Fischer).

3. Gulose-*l*. — Elle résulte de la réduction de l'*acide gulonique-l* (M. E. Fischer). Elle est très faiblement dextrogyre. Elle régénère l'acide gulonique-*l* par oxydation, puis fournit l'*acide saccharique-l*. Elle donne la *sorbite-l* par réduction.

La *gulosazone-l* ressemble beaucoup à la gulosazone-*d*; elle est identique à l'*idosazone-l* (M. E. Fischer).

4. Gulose-(*d* + *l*). — Elle dérive par réduction de l'*acide gulonique-(d + l)*; on l'obtient aussi en mélangeant à poids égaux les deux guloses actives. Son osazone est cristallisée et fond à 158°.

§ 4. — Mannoses.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH$ (Form. V et VI, p. 591).

I. — *Mannose droite.*

1. La mannose droite, *mannose-d*, *isomannitose*, *séminose*, fait partie d'un mélange de deux isomères, obtenu en oxydant la mannite et désigné antérieurement sous le nom de *mannitose*; elle a été isolée par M. E. Fischer. C'est l'aldohexose de la mannite-*d*.

2. Formations. — Elle se forme : 1° En même temps que la cétohexose correspondante, la lévulose ou fructose-*d*, quand on oxyde avec précaution la *mannite-d*, soit par l'acide nitrique, soit par l'oxygène en présence de la mousse de platine (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Mannite}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH)} + O = H^2O + \begin{cases} \underset{\text{Mannose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}COH}, \\ \underset{\text{Lévulose}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)}. \end{cases}$$

La mannite ayant été produite synthétiquement (voy. p. 387), cette réaction est une synthèse de la mannose.

2° En réduisant par l'amalgame de sodium, en liqueur maintenue acide, l'*acide mannonique-d*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$ (M. E. Fischer). Cette réaction est également une synthèse de la mannose-*d*, l'acide mannonique-*d* ayant été obtenu synthétiquement (voy. *Acide mannonique*).

3° En hydrolysant la *mannane*, polyglucoside mucilagineux, qui existe dans les tubercules de salep, et constitue l'*hémicellulose*, *cellulose de réserve* ou *sémine*, existant dans beaucoup de semences et abondamment dans la noix de corozo (MM. Tollens et Gans ; M. Reiss).

4° En hydrolysant la *mannocellulose*, autre polyglucoside moins facilement dédoublable, qui accompagne l'hémicellulose dans la matière de réserve de diverses semences, notamment dans le corozo et le café (M. Schulze).

5° Avec d'autres sucres, et en assez forte proportion, quand on chauffe le bois avec de l'eau chargée d'acide sulfurique (MM. Tollens et Wheeler).

6° En hydrolysant certains glucosides, comme la *scammonine* de diverses scammonées ; il se forme du moins ainsi une matière sucrée qui semble être de la mannose (M. Kromer).

3. Préparation. — On la prépare en hydrolysant la râpure d'ivoire végétal, c'est-à-dire de noix de corozo (*Phytelephas macrocarpa*). On chauffe cette matière à 100°, pendant six heures, avec deux fois son poids d'acide chlorhydrique à 6 0/0 ; on décolore la liqueur par le noir animal, puis on la neutralise et on l'additionne à froid d'un excès d'acétate de phénylhydrazine ; on sépare l'hydrazone qui se précipite en cristaux, on l'exprime, on la lave à l'acétone et on la purifie par cristallisation dans l'eau. On décompose ensuite l'hydrazone, vers 0°, par quatre fois son poids d'acide chlorhydrique et on sépare à la trompe le chlorhydrate de phénylhydrazine cristallisé ; on enlève l'acide chlorhydrique par le carbonate de plomb, puis la phénylhydrazine restante par agitation avec l'éther après addition de baryte, et enfin la baryte en excès par l'acide sulfurique. La liqueur étant évaporée dans le vide et le résidu repris par l'alcool absolu, on précipite la mannose par l'éther.

4. Propriétés. — La mannose se précipite ainsi en flocons, non cristallins ; desséchée dans le vide, elle est très hygroscopique. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = + 13°,5$.

Par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium en liqueur acide, elle donne la *mannite-d*. Oxydée par l'eau bromée ou l'acide nitrique, elle se change en *acide mannonique-d*, puis en acide *mannosaccharique-d* (voy. p. 592). Elle réduit la liqueur cupropotassique, mais plus lentement que la glucose-*d*.

Elle subit la fermentation alcoolique sous l'action de divers *Saccharomyces*, et

la fermentation lactique par les ferments lactiques ordinaires. Chauffée avec l'acide chlorhydrique, elle produit beaucoup de matière humique et de l'acide lévulinique.

Ses réactions rappellent d'ailleurs celles de la glucose droite. Elle forme des *mannosates* avec les métaux. Elle s'éthérifie par les acides, les alcools ou les phénols.

La *mannosehydrazone*, $C^6H^{12}O^5{=}Az^2H{-}C^6H^5$, se sépare, dès la température ordinaire, d'une dissolution contenant à la fois la mannose et l'acétate de phénylhydrazine ; elle constitue des prismes incolores et brillants ; elle fond vers 195° et est peu soluble dans l'eau froide. La *mannosazone*, $C^6H^{10}O^4{\equiv}(=Az^2H{-}C^6H^5)^2$, se forme lentement à chaud ; elle est identique à la *glucosazone-d* (voy. p. 602).

La *mannosoxime*, $C^6H^{12}O^5{=}Az{-}OH$, que donne l'oxyammoniaque avec la mannose, cristallise en aiguilles incolores, fond à 184° ; elle est peu soluble dans l'eau.

La mannose-*d* se combine directement à l'acide cyanhydrique pour former le *nitrile mannosecarbonique-d*, lequel fournit par hydratation l'*acide mannosecarbonique-d* ou *acide mannoheptonique-d* (MM. E. Fischer et Hirschberger) :

$$\underset{\text{Mannose}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}COH} + CAzH = \underset{\text{Nitrile mannosecarbonique}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}CH(OH){-}CAz} ;$$

$$\underset{\text{Nitrile mannosecarbonique}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}CH(OH){-}CAz} + 2\,H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Acide mannosecarbonique}}{CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}CH(OH){-}CO^2H}.$$

II. — *Mannose gauche.*

La mannose-*l* dérive de l'*acide mannonique-l* comme la mannose-*d* dérive de l'acide mannonique-*d* (MM. E. Fischer et Thierfelder). Elle est sirupeuse, très soluble dans l'eau, lévogyre. Par oxydation, elle donne l'*acide mannonique-l* et l'*acide mannosaccharique-l* ; par réduction, elle fournit la *mannite-l*.

La *mannosehydrazone-l* ressemble à la mannosehydrazone-*d*. Son osazone est la *glucosazone-l*. Enfin, avec l'acide cyanhydrique, elle forme le nitrile de l'*acide mannosecarbonique-l* ou *acide mannoheptonique-l* (M. E. Fischer).

III. — *Mannose inactive.*

La substance que l'on désigne sous ce nom s'obtient soit par la réduction de l'*acide mannonique-*$(d + l)$, qu'elle reproduit par oxydation, soit par l'oxydation de la *mannite-*$(d + l)$, qu'elle reproduit par hydrogénation. Elle est sirupeuse et inactive. Elle donne des réactions semblables à celles des mannoses actives, mais en produisant des dérivés inactifs (M. E. Fischer). Son osazone est la *glucosazone-*$(d + l)$. Par la fermentation alcoolique, elle est dédoublée ; la mannose-*d* fermente la première et la mannose-*l* ne fermente qu'après. Elle ne présente pas les caractères d'une espèce chimique.

§ 5. — Idoses.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH){-}[CH(OH)]^4{-}COH$ (Form. XIII et XIV, p. 592).

1. Les idoses, aldoses des *idites*, ont été découvertes par M. E. Fischer, qui les a obtenues en réduisant par l'hydrogène les *acides idoniques* (d, l et $d + l$), isomères des acides gluconiques, ou les *acides idosaccha*riques (d, l et $d + l$), isomères des acides saccharïques. Elles régénèrent respectivement ces acides

par oxydation ; elles donnent par réduction des hexites, les *idites* (*d*, *l* et *d* + *l*). La mieux connue est l'idose-*l* (M. E. Fischer).

2. Idose-*l*. — Elle se forme par hydrogénation de l'*acide idonique-l*, ce dernier se produisant par l'action de la chaleur, en présence de la pyridine, sur l'*acide gulonique-l*, son stéréo-isomère. Elle résulte aussi de l'hydrogénation de l'*acide idosaccharique-l*.

L'idose-*l* est sirupeuse et ne subit pas la fermentation alcoolique. Son osazone est identique à la *gulosazone-l* (voy. p. 611). Par hydrogénation, elle donne l'*idite-l*. Les oxydants régénèrent les acides qui l'ont produite.

3. Idose-*d*. — Cette aldohexose ressemble beaucoup à la précédente. Comme celle-ci, elle n'est pas fermentescible. Son osazone est identique à la *gulosazone-l*. Elle correspond à l'*idite-d*, à l'*acide idonique-d* et à l'*acide idosaccharique-d*.

§ 6. — Galactoses.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH$ (Form. VII et VIII, p. 591).

Les galactoses sont les aldohexoses dérivées de la *dulcite*.

I. — *Galactose droite.*

1. C'est la plus répandue dans les êtres vivants ; on l'y trouve à l'état de combinaisons diverses. Elle a été découverte par Dubrunfaut; on l'a appelée aussi *cérébrose*. On a vu plus haut (p. 592) qu'elle se rattache à l'*acide galactonique-d* et à l'*acide mucique*.

2. Formations. — Elle prend naissance : 1° en même temps que la glucose droite, dans l'hydrolyse d'un saccharose naturel, le *sucre de lait* :

$$\underset{\text{Sucre de lait}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose-}d}{C^6H^{12}O^6}.$$

2° Dans l'hydrolyse de divers polysaccharides naturels, auxquels on a donné le nom de *galactanes* et qui répondent à des formules telles que $(C^6H^{10}O^5)^n$:

$$(C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O = nC^6H^{12}O^6.$$

Ces matières gommeuses, soumises à l'ébullition avec les acides minéraux dilués, donnent de la galactose droite, soit seule, soit accompagnée d'une ou plusieurs matières sucrées (voy. *Galactanes*).

3° Dans l'hydrolyse d'une matière animale, polysaccharide très analogue aux galactanes végétales, le *galactogène* (P. Bert); celui-ci se rencontre dans le cerveau, la rate, le pus, etc., et semble contribuer à la formation du sucre de lait dans l'organisme.

3. Préparation. — On la prépare d'ordinaire avec le sucre de lait. On chauffe pendant une heure à 105°, en vase clos, 100 parties de sucre de lait avec 9 parties d'acide sulfurique et 600 parties d'eau. Après traitement à la baryte, pour séparer l'acide sulfurique, et précipitation de la baryte en excès par le gaz carbonique, on évapore jusqu'à 110 parties, et on laisse cristalliser. On lave les cristaux obtenus avec le moins possible d'alcool à 80 centièmes, et on les purifie par cristallisation dans l'alcool à 76 centièmes (M. Bourquelot).

4. Propriétés. — La galactose cristallise assez facilement dans l'eau en formant des prismes rhomboïdaux ou des aiguilles aplaties, groupées en mamelons, connant 1 molécule d'eau de cristallisation, fusibles à 118°-120°. Dans l'alcool

éthylique à 98 centièmes ou dans l'alcool méthylique, elle donne de petites tables hexagonales anhydres, fusibles à 170°. Elle est soluble dans l'eau, surtout à chaud, très peu soluble dans l'alcool absolu froid ou l'alcool méthylique, insoluble dans l'éther.

La galactose est dextrogyre, avec phénomène de birotation. Ce fait correspond, comme ceux observés pour la glucose (voy. p. 597), à deux états différents de la matière sucrée (M. Tanret). Au moment où les cristaux viennent d'être dissous à froid, le pouvoir rotatoire s'élève jusqu'à $\alpha_D = +\ 119°$, mais il s'abaisse dans les mêmes circonstances que celui de la glucose-α. Le pouvoir rotatoire définitif varie avec la concentration de la liqueur (p pour 100) et avec la température t : $\alpha_D = 83{,}883 + 0{,}0785\ p - 0{,}209\ t$ jusqu'à 30°.

5. Réactions. — L'hydrogène naissant transforme la galactose en *dulcite*, l'hexite correspondante (voy. p. 591), accompagnée d'un peu d'alcool éthylique, d'alcool isopropylique, d'alcool hexylique et d'acide lactique (M. G. Bouchardat).

6. La galactose est très oxydable et même réductrice, à la manière de la glucose-*d* ; elle réduit les liqueurs cupro-alcalines, l'oxyde d'argent ammoniacal, etc. A poids égal, elle réduit à peu près la même quantité de tartrate cupropotassique que la glucose. Oxydée en liqueur aqueuse par le chlore, le brome ou l'oxyde d'argent, elle se transforme en *acide galactonique-d*, $C^6H^{12}O^7$ (Hlasiwetz et Barth) ; l'acide nitrique l'oxyde plus profondément et produit surtout l'*acide mucique*, $C^6H^{10}O^8$ (M. Fudakowsky) :

$$CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH + O = CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H \text{ (Acide galactonique)} ;$$

$$+ 3\,O = H^2O + CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H \text{ (Acide mucique)}.$$

7. Sous l'action de l'acide chlorhydrique (MM. Grimaux et Lefèvre) ou de l'acide sulfurique (MM. Hönig et Schubert), la galactose subit une réversion (voy. p. 595) et donne des polyglucosides analogues aux dextrines, $(C^6H^{10}O^5)^n$.

8. Les alcalis agissent sur la galactose à peu près comme sur la glucose. Par l'action de la chaux notamment, elle est transformée en un isomère de la saccharine (voy. p. 601), la *métasaccharine*, qui est la lactone de l'*acide métasaccharinique*, $C^6H^{12}O^6$ (M. Cuisinier, M. Kiliani).

9. La galactose pure ne subit pas sensiblement la fermentation alcoolique par la levure de bière ordinaire (Dubrunfaut) ; elle devient fermentescible en présence d'un autre sucre fermentescible dont la destruction semble accroître l'activité des ferments (M. Bourquelot). Quelques ferments alcooliques particuliers, le *Saccharomyces apiculatus* par exemple, déterminent nettement la fermentation de la galactose pure (MM. E. Fischer et Thierfelder).

10. On a décrit des combinaisons de la galactose avec quelques alcools ou avec les acides, en un mot des éthers de la galactose. Des galactosides naturels ont été observés et parfois confondus avec les véritables glucosides ; il en sera parlé plus loin avec les glucosides (voy. *Glucosides*).

11. La galactose se combine à l'acide cyanhydrique pour former le nitrile de l'*acide galactosecarbonique-α* ou *acide galactoseheptonique-α*, $C^7H^{14}O^8$ (M. Kiliani) ; par réduction, ce dernier acide donne des sucres synthétiques, la *galaheptose-α*, puis la *galaheptite-α* (M. E. Fischer).

12. La *galactosoxime-d*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$, ou *isonitrosogalactose*, se forme directement au contact de la galactose et de l'oxyammoniaque ; elle

constitue de beaux cristaux incolores, fond à 175° et est peu soluble dans l'eau froide.

Par l'action à froid de l'acétate de phénylhydrazine, la galactose se change en *galactosehydrazone-d*, $C^6H^{12}O^5{=}Az^2H\text{-}C^6H^5$ (M. E. Fischer), cristallisée en fines aiguilles, incolore, fusible à 158°. A chaud et en présence d'un excès de réactif, on obtient la *galactosazone-d*, $C^6H^{10}O^4{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$ (M. E. Fischer), laquelle cristallise en aiguilles jaunes, est peu soluble dans l'eau froide et fond vers 194°.

Les caractères qui permettent le plus facilement de distinguer la galactose de la glucose-*d* sont: 1° la forme hexagonale des petits cristaux de galactose déposés dans l'alcool fort; 2° la forme cristalline de la galactosazone, qui diffère nettement de celle de la glucososazone; 3° l'inactivité optique presque complète de la galactosazone en solution à 4 pour 100.

II. — *Galactose gauche.*

MM. E. Fischer et Hertz ont découvert la *galactose-l* en réduisant par l'hydrogène l'*acide galactonique-l*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$, pris sous forme de lactone. Cet acide provenant lui-même, en même temps que son stéréo-isomère, l'*acide galactonique-d*, de la réduction de l'*acide mucique*, $CO^2H\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$, ce dernier est en réalité l'origine de la galactose-*l*. Pour séparer les deux acides galactoniques, le droit et le gauche, on profite de l'inégale solubilité de leurs sels de strychnine.

III. — *Galactose inactive.*

Le mélange des deux galactoses actives, par quantités égales, donne le produit que M. E. Fischer nomme ainsi.

§ 7. — Taloses.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$ (Form. IX et XI, p. 591).

1. Talose droite. — La talose-*d* a été découverte par M. E. Fischer. Elle présente, avec la galactose droite, des relations analogues à celles qui existent entre la mannose droite et la glucose droite (voy. p. 591). On l'obtient en réduisant par l'amalgame de sodium et l'eau, l'acide monobasique correspondant, l'*acide talonique-d*, $C^6H^{12}O^7$, pris à l'état de lactone. C'est un corps sirupeux, infermentescible.

Par réduction, la *talose-d* donne la *talite-d*, alcool hexatomique. Par oxydation elle régénère l'acide talonique-*d*, puis donne l'acide *talomucique-d*, isomère de l'acide mucique. Son osazone est identique avec la *galactosazone-d*.

2. Talose gauche. — La talose-*l* n'a pas été isolée, mais on connaît quelques-uns de ses dérivés, ainsi qu'il est indiqué au tableau de la page 592. Il en est de même pour la *talose-i*.

§ 8. — Chitose.

$C^6H^{12}O^6$ $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$.

1. On considère encore comme une aldohexose une matière sucrée qui a été obtenue d'abord par M. Berthelot en chauffant longtemps avec l'acide chlorhydrique la *chitine* (voy. ce mot), principe de la carapace des crustacés. La chitine se dédouble dans ces conditions en ammoniaque et chitose (M. Ledder-

hose) ; il se forme d'abord un produit intermédiaire, la *chitosamine*, $C^6H^{11}O^5$-AzH^2, que le réactif dédouble ensuite, par hydratation, en chitose et ammoniaque : $CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^3$-$CH(AzH^2)$-$COH + H^2O = CH^2(OH)$-$[CH(OH)]^3$-$CH(OH)$-$COH + AzH^3$.
Chitosamine Chitose

La chitosamine et, par suite, la chitose résultent aussi de l'action des acides sur certaines matières cellulosiques, formant le tissu de nombreux champignons (genres *Boletus*, *Agaricus*, *Polyporus*, etc.).

2. La chitose est sirupeuse et incolore. Par oxydation elle donne un *acide chitonique*, $C^6H^{12}O^7$, monobasique, puis la lactone d'un acide bibasique, $C^6H^{10}O^8$, l'*acide norisosaccharique*.

§ 9. — Fructoses.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)$-$[CHOH)]^3$-CO-$CH^2(OH)$ (Form. stér., p. 593).

Les fructoses sont les plus importantes des cétohexoses ; elles constituent les cétoses des mannites.

On distingue la *fructose-d*, connue depuis longtemps sous le nom de *lévulose*, la *fructose-l* et la *fructose-i*.

I. — *Lévulose ou fructose-d.*

1. La lévulose, entrevue par Proust en 1832, a été étudiée d'abord par Dubrunfaut. Elle a été nommée aussi *sucre de fruit*, parce qu'on la rencontre dans la plupart des fruits sucrés et acides : le raisin, la groseille, la fraise, etc. ; elle s'y trouve d'ordinaire accompagnée d'un poids égal de glucose-*d*. Elle existe aussi dans le miel, dont elle constitue en grande partie la portion incristallisable. Enfin elle se trouve parfois dans les urines après ingestion de grandes quantités de sucre de canne ou pendant certaines maladies.

2. Synthèse. — Cette synthèse a été faite par M. E. Fischer de diverses manières.

On a vu que, par aldolisation de l'*aldéhyde formique* (voy. p. 475), de l'*acroléine* (voy. p. 490), ou encore des composés aldéhydiques résultant de l'oxydation de la glycérine (voy. p. 569), on obtient des mélanges de matières sucrées qui ont été décrits d'abord sous les noms de *formose* ou *méthose*, d'*acrose* et de *glycérose* ; ces produits contiennent surtout, semble-t-il, des poids égaux de fructose-*l* et de fructose-*d*, c'est-à-dire la fructose-*i* de M. E. Fischer (voy. p. 621).

Dans tous les cas, le mélange fournit avec la phénylhydrazine la *phénylglucosazone-i*, osazone commune à la glucose-*i* et à la fructose-*i* ; le traitement de cette osazone par l'acide chlorhydrique permet d'isoler l'osone correspondante, c'est-à-dire une cétoaldose, la *glucosone-i* (voy. p. 602) ; celle-ci, hydrogénée par le zinc en poussière et l'acide acétique, se change en la cétohexose correspondante, la *fructose-i* de M. E. Fischer, mélange à poids égaux de fructose-*l* et de fructose-*d*. La séparation de ces deux derniers corps a été réalisée par la série des opérations suivantes (M. E. Fischer) : 1° réduction de la fructose-*i* par l'hydrogène et transformation en *mannite-i* ; 2° oxydation de la mannite-*i* donnant l'*acide mannonique-i* ; 3° séparation de l'acide mannonique-*i* en ses composants, l'*acide mannonique-d* et l'*acide mannonique-l*, en se fondant sur la faible solubilité dans l'alcool du sel de strychnine de l'acide mannonique-*l* ; 4° réduction par l'hydrogène de l'acide mannonique-*d*, produisant la *mannose-d* ;

5° combinaison de la mannose-*d*, avec un excès de phénylhydrazine, donnant la *phénylglucosazone-d;* 6° destruction de la glucosazone-*d* par l'acide chlorhydrique produisant une osone, la *glucosone-d;* 7° réduction de la glucosone-*d* par le zinc en poussière et l'acide acétique, ce qui donne la *fructose-d* (voy. p. 602).

Cet ensemble de réactions rattache nettement la lévulose à la *glucose-d* et à la *mannite-d*.

3. Formations. — La lévulose se forme: 1° En même temps que la mannose-*d*, quand on oxyde la *mannite-d* par l'acide nitrique, ou mieux par le brome en liqueur alcalinisée par le carbonate de soude; le mélange de l'aldose et de la cétose formées simultanément constitue ce que l'on avait appelé d'abord la *mannitose*.

2° Par transformation de la *glucose-d*, la phénylglucosazone-*d* engendrée par cette glucose pouvant être changée, comme il vient d'être dit en glucosone-*d*, puis en fructose-*d* ou lévulose.

Le même passage de la glucose-*d* à la fructose-*d* peut encore être réalisé d'une autre manière, par production de la *fructosamine* (voy. p. 602) et décomposition de cette dernière par l'acide azoteux :

$$\underset{\text{Fructosamine}}{CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO\text{–}CH^2\text{–}AzH^2} + AzO^2H = CH^2(OH)\text{–}[CH(OH)]^3\text{–}CO\text{–}CH^2(OH) + Az^2 + H^2O.$$

3° Par l'hydrolyse d'un polysaccharide particulier, l'*inuline*, $(C^6H^{10}O^5)^n$, ou de quelques-uns des produits du dédoublement hydrolytique partiel de l'inuline, comme la *lévuline*, la *lévinuline*, la *métinuline*, etc.

4° Par l'hydrolyse de divers polysaccharides fort analogues aux précédents et représentés comme eux par la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$: la *pseudo-inuline*, l'*inulénine*, l'*hélianthénine* et la *synanthrine*, qui accompagnent l'inuline dans les tubercules du dahlia et du topinambour (M. Tanret); la *lévosine* des graines de céréales non mûres (M. Müntz, M. Tanret); la *phléine*, matière de réserve des semences de *Phleum pratense* et des rhizomes de *Baldingera arundinacea;* l'*irisine* de la flambe, la *graminine* du *Trisetum alpestre;* la *triticine* du chiendent, la *scilline* de la scille; la *lévulane*, principe mucilagineux des mélasses de sucrerie, etc.

5° Par l'hydrolyse du *sucre de canne* qui se dédouble, sous l'action des acides dilués, en des poids égaux de glucose droite et de lévulose :

$$\underset{\text{Sucre de canne}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

On obtient par là, en partant du sucre de canne dextrogyre, un mélange lévogyre portant le nom de *sucre interverti* (voy. ce mot).

C'est à une origine de ce genre que l'on rapporte le mélange à parties égales de glucose et de lévulose, qui existe dans la plupart des fruits sucrés et acides.

4. Préparation. — 1° On chauffe à 100°, pendant quelques heures, de l'inuline avec de l'eau pure ou mieux avec de l'eau contenant 4 ou 5 centièmes d'acide sulfurique; on enlève ensuite ce dernier par la baryte et on évapore dans le vide. Le produit est sirupeux (Dubrunfaut).

2° Le sucre interverti, mélange à molécules égales de glucose et de lévulose, peut fournir cette dernière en combinant les deux hexoses à la chaux; le glucosate de chaux est très soluble; le lévulosate cristallise dans l'eau froide. Le

lévulosate, décomposé par l'acide oxalique, fournit une dissolution de lévulose (Peligot).

3° Appelée longtemps *sucre incristallisable*, la lévulose peut cependant être obtenue cristallisée au moyen des produits précédents, lorsqu'ils sont suffisamment purs; il suffit de les déshydrater par des lavages répétés à l'alcool absolu froid, puis d'abandonner le produit en vase clos (MM. Jungfleisch et Lefranc).

Pour préparer la lévulose pure et cristallisée, on agite fortement, entre 30° et 32°, avec 3 ou 4 pour 100 de chaux éteinte pure, une solution au douzième de sucre interverti (D = 1,040); on filtre rapidement et on refroidit à 0°; on obtient des cristaux incolores de lévulosate de chaux qui, essorés, lavés à l'eau glacée et décomposés exactement par l'acide oxalique, donnent une dissolution de lévulose. Celle-ci, évaporée dans le vide, fournit un sirop épais. Après avoir desséché dans le vide froid le produit sirupeux, on le dissout à chaud dans l'alcool absolu et bouillant, puis on laisse refroidir. La liqueur, séparée de la lévulose sirupeuse qui s'est déposée, étant additionnée d'un cristal de lévulose, ne tarde pas à fournir de longues aiguilles de lévulose anhydre (MM. Jungfleisch et Lefranc).

Une dissolution aqueuse de lévulose, sirupeuse et suffisamment concentrée, cristallise en très grandes lames aplaties, atteignant plusieurs centimètres de longueur, formés d'hydrate de lévulose, quand on l'additionne d'un cristal de cet hydrate et qu'on le maintient dans une atmosphère sèche.

5. Propriétés. — La lévulose pure forme de longues aiguilles incolores, dérivées d'un prisme rhomboïdal droit, brillantes, groupées en sphères volumineuses; sa densité est 1,669; elle fond à 105°; elle attire l'humidité de l'air en se changeant en hydrate cristallisé. L'*hydrate de lévulose*, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, perd lentement son eau dans le vide sec.

La lévulose est très soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, peu soluble dans l'alcool absolu froid. Elle est plus sucrée que la glucose et même que le sucre de canne.

Elle est lévogyre avec birotation notable; son pouvoir rotatoire augmente sensiblement avec la concentration et diminue considérablement avec la température. Pour les concentrations (p pour 100) inférieures à 40 pour 100, et aux températures comprises entre 0° et 40°, $\alpha_D = -[101{,}38 - 0{,}56\,t + 0{,}108\,(p-10)]$ (MM. Jungfleisch et Grimbert). A concentration constante, le pouvoir rotatoire diminue donc de 0°,56 par degré d'élévation de la température; vers 100°, il est réduit de moitié. L'action prolongée de la chaleur, en altérant la lévulose, diminue progressivement le pouvoir rotatoire des solutions.

L'influence des acides est surtout intéressante au point de vue de l'analyse des sucres au moyen du polarimètre (voy. *Sucre de canne*); dès la température ordinaire, la présence de 5 pour 100 d'un acide fort (chlorhydrique, sulfurique, etc.), dans une solution de lévulose, augmente très notablement et instantanément le pouvoir rotatoire de la matière sucrée; l'augmentation est permanente et ne disparaît pas après neutralisation de l'acide; elle dépasse 2 pour 100 avec l'acide chlorhydrique et atteint 5 pour 100 avec l'acide sulfurique. Les acides faibles (acétique, formique, etc.) ne modifient pas

le pouvoir rotatoire de la lévulose, même à chaud (MM. Jungfleisch et Grimbert).

6. Réactions. — Par hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium et de l'eau, la lévulose produit la *mannite-d* (M. Linemann) et la *sorbite-d*, en quantités à peu près égales (M. E. Fischer).

La lévulose réduit la liqueur cupropotassique; le poids d'oxydule de cuivre formé est un peu moindre qu'avec la glucose, $0^{gr},5144$ de lévulose réduisant autant que $0^{gr},4753$ de glucose.

Dans son oxydation, cette cétohexose, ne donnant pas d'acide correspondant, se détruit en formant divers acides (formique, oxalique, tartrique, glycolique), en proportions variables avec l'agent oxydant employé. Avec l'oxyde de mercure en liqueur chargée d'hydrate de baryte, elle produit de l'*acide trioxybutyrique normal*, $C^4H^8O^5$ ou $CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H$ (MM. Boernstein et Herzfeld).

Sa transformation en phénylglucosedihydrazone, dont il sera parlé plus loin, correspond à une oxydation entraînant sa transformation en une osone ou céto-aldose, $CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}COH$.

La lévulose subit très facilement la fermentation alcoolique, ainsi que diverses autres fermentations.

7. Les alcalis caustiques agissent assez énergiquement sur la lévulose, dès la température ordinaire ; avec la chaux, il se forme de l'*acide glucique* et de la *saccharine* (voy. p. 601). Au soleil, les solutions alcalines de lévulose se chargent rapidement et abondamment d'acide lactique gauche (M. Duclaux).

Parmi les lévulosates métalliques, on doit signaler le *lévulosate de chaux*, qui se dépose par refroidissement de sa solution tiède (voy. ci-dessus). Il cristallise en longues aiguilles ou en lamelles hexagonales, suivant la proportion d'eau de cristallisation, plusieurs hydrates différents étant fréquemment mélangés :

$$C^6H^{11}(\text{-Ca-OH})O^6 + 2\,H^2O\,; \qquad C^6H^{11}(\text{-Ca-OH})O^6 + 5\,H^2O\,;\ \text{etc.}$$

Avec l'ammoniaque alcoolique, la fructose se combine en donnant la *fructosamine*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}AzH^2$ (voy. p. 602) (MM. Franchimont et Lobry de Bruyn). Elle forme, avec divers alcalis organiques, des combinaisons analogues.

8. Les acides minéraux, même en très faible proportion, agissent sur les solutions de lévulose ; on a vu plus haut qu'ils provoquent l'augmentation permanente du pouvoir rotatoire. Intervenant en plus forte quantité, ils déterminent la condensation par éthérification de la lévulose (*réversion*), en formant une matière analogue aux dextrines, la *lévulosine*, $(C^6H^{10}O^5)^n$, précipitable par l'alcool, douée d'un pouvoir rotatoire plus faible (M. Wohl) : concentrés, les mêmes acides décomposent la lévulose avec formation de composés bruns, humiques. A chaud, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus, produisent l'*acide lévulinique* ou *acide acétylpropionique* β, $C^5H^8O^3$ ou $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, plus abondamment qu'avec la glucose (MM. von Grote et Tollens).

La lévulose donne des éthers avec les acides, avec les alcools et avec les phénols. Les *lévulosides* qu'elle produit ainsi, et particulièrement les lévulosides naturels, ont été parfois confondus avec les glucosides (voy. p. 608).

L'acide cyanhydrique s'y combine directement en formant le *nitrile de l'acide*

fructosecarbonique, $C^7H^{13}O^6Az$ (MM. Kiliani et Düll), donnant l'acide lui-même, $C^7H^{14}O^8$, par fixation d'eau :

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH) + CAzH = CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-C(OH)(CAz)-CH^2(OH);$$

Lévulose — Nitrile fructosecarbonique

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-C(OH)(CAz)-CH^2(OH) + 2H^2O = AzH^3 + CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-C(OH)(CO^2H)-CH^2(OH).$$

Nitrile fructosecarbonique — Acide fructosecarbonique

9. Avec l'acétate de phénylhydrazine, la fructose-*d* produit la même osazone que la glucose-*d* et la mannose-*d*, c'est-à-dire la *phénylglucosazone-d* (voy. p. 602).

10. Une dissolution aqueuse contenant 2 parties de lévulose et 1 partie de résorcine, additionnée d'acide chlorhydrique concentré et chauffée, se colore en rouge (M. Seliwanoff). Le sucre de canne, que l'acide dilué dédouble en glucose et lévulose, présente le même caractère.

II. — *Fructose-l.*

La fructose-*l*, appelée aussi *lévulose droite*, a été découverte par M. E. Fischer. On l'obtient en faisant agir la levure de bière sur la fructose-*i* ou fructose-$(d + l)$; la fructose-*d* fermente d'abord et la fructose-*l* reste pour ne fermenter qu'ensuite.

Elle ressemble beaucoup à la fructose-*d*.

III. — *Fructose-i.*

1. M. E. Fischer désigne sous ce nom, ou sous ceux de *fructose-*$(d + l)$, de *lévulose inactive*, de *fructose inactive* et d'*acrose-*α, un produit contenant quantités égales de fructose-*d* et de fructose-*l* ; ce produit est fort intéressant par le rôle qu'il a joué dans la synthèse des matières sucrées, mais il est seulement un mélange et non pas une espèce chimique.

2. Formations. — 1° La fructose-*i* a été obtenue d'abord par MM. E. Fischer et Tafel au moyen de l'*acroléine ;* celle-ci s'unit au brome pour donner un *dibromure d'acroléine*, $C^3H^4Br^2O$, lequel, traité par l'eau de baryte, se change en *aldéhyde glycérique* et en son isomère, l'*acétone glycérique* (voy. p. 568), ces deux derniers corps, dissous et abandonnés à froid, se combinent sans élimination d'eau, s'aldolisent soit chacun avec lui-même, soit l'un avec l'autre, et donnent synthétiquement un mélange de matières sucrées, $C^6H^{12}O^6$, désigné sous le nom d'*acrose :*

(Acroléine) $CH^2=CH-COH + Br^2 = CH^2Br-CHBr-COH$ (Dibromure d'acroléine) ;

$$2CH^2Br-CHBr-COH + 2Ba(OH)^2 = 2BaBr^2 + CH^2(OH)-CH(OH)-COH + CH^2(OH)-CO-CH^2(OH);$$

Dibromure d'acroléine — Aldéhyde glycérique — Acétone glycérique

$$CH^2(OH)-CH(OH)-COH + CH^2(OH)-CH(OH)-COH = CH^2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COH;$$

Aldéhyde glycérique — Aldéhyde glycérique

$$CH^2(OH)-CO-CH^2(OH) + CH^2(OH)-CO-CH^2(OH) = CH^2(OH)-C(OH)(CH(OH)-CO-CH^2(OH))-CH^2(OH);$$

Acétone glycérique — Acétone glycérique

$$CH^2(OH)-CH(OH)-COH + CH^2(OH)-CO-CH^2(OH) = CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH).$$

Aldéhyde glycérique — Acétone glycérique — Acrose-α ou fructose-*i*

Le produit complexe ainsi obtenu doit contenir la mannose-*i*, ou la glucose-*i*, ou bien la fructose-*i*, ou même plusieurs de ces trois hexoses, qui donnent toutes la même osazone, la phénylglucosazone-*i* : traité à chaud par un excès d'acétate de phénylhydrazine, il fournit, en effet, un mélange d'osazones dont on isole aisément, par cristallisation, la *phénylglucosazone-i*. Celle-ci, décomposée par l'acide chlorhydrique, donne l'osone dont elle dérive; enfin cette dernière aldocétose, réduite par le zinc en poussière au sein de l'acide acétique cristallisable, produit la cétohexose correspondante, laquelle est la *fructose-i* (voy. les formules, p. 589).

2° La fructose-*i* a été obtenue encore par MM. E. Fischer et Tafel en oxydant la glycérine par le brome (voy. p. 568); on obtient directement un mélange d'aldéhyde glycérique et d'acétone glycérique ; ces deux corps, abandonnés en solution alcalinisée par 1 pour 100 de soude, s'aldolisent et donnent, comme il vient d'être dit, plusieurs hexoses, entre autres la fructose-*i* ou acrose-α.

3° La condensation de l'*aldéhyde formique*, H-COH, par les alcalis, fournit également la fructose-*i*. En 1861, Butlerow a vu que le trioxyméthylène, polymère de cet aldéhyde (voy. p. 474), se change, au contact de l'eau de chaux, en une matière du groupe des sucres, qu'il nomma *méthylénitane*. En 1885, M. Loew a observé qu'au contact des terres alcalines, l'aldéhyde formique se condense et donne, avec quelques autres produits, une matière sucrée, $C^6H^{12}O^6$, à laquelle on a donné les noms de *formose* et de *méthose* :

$$6\,CH^2O = C^6H^{12}O^6.$$

M. E. Fischer a montré plus tard que le produit obtenu dans les deux cas est un mélange d'hexoses, de composition variable avec les circonstances de la condensation, mais analogue au mélange de matières sucrées synthétiques, dérivées des aldéhydes glycériques, et susceptibles, comme lui, de fournir la fructose-*i*.

3. Propriétés. — La fructose-*i* est sirupeuse. Elle présente les réactions générales des fructoses actives. Elle fermente par la levure de bière, la fructose-*d* disparaissant la première et laissant la fructose-*l* qui ne fermente qu'après.

Avec la phénylhydrazine elle donne la *phénylglucosazone-i* (voy. p. 611).

On a vu plus haut comment la fructose-*i* peut fournir la *mannite-i* (voy. p. 387), la *mannose-i* (voy. p. 613), l'*acide mannonique-i* (voy. p. 613), les *glucoses actives* (voy. p. 594), les *mannoses actives* (voy. p. 612) et les *fructoses actives* (voy. p. 617). Les réactions, qui viennent d'être citées, permettent donc de produire indirectement les principales hexoses et leurs dérivés.

§ 10. — Sorbose.

$C^6H^{12}O^6$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH)$ (Form. stér., p. 593).

1. La sorbose, *sorbinose* ou *sorbine*, est une cétohexose très voisine des fructoses. Elle a été découverte par Pelouze dans le suc longtemps fermenté des baies de sorbier (*Sorbus aucuparia*). Quand on vient de l'exprimer, ce suc contient, non pas de la sorbose, mais de la *sorbite-d*, accompagnée d'autres sucres capables de subir la fermentation alcoolique; après cette dernière fermentation, la sorbite reste dans la liqueur. Celle-ci, ou toute autre solution de sorbite, étant ensemencée d'une bactérie particulière, très voisine du *Bacterium*

aceti, éprouve une fermentation oxydante, opérée aux dépens de l'oxygène de l'air : l'hexite est changée en cétohexose correspondante, c'est-à-dire que la sorbite est transformée en sorbose (M. Bertrand) :

$$\underset{\text{Sorbite}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CH(OH)-CH^2(OH)} + O = H^2O + \underset{\text{Sorbose}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^3-CO-CH^2(OH)}.$$

Pour recueillir la sorbose formée, on évapore le liquide et on laisse cristalliser.

2. La sorbose cristallise en beaux octaèdres rhomboïdaux, de densité 1,654. Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa saveur est aussi sucrée que celle du sucre de canne. Son pouvoir rotatoire est gauche et assez constant : $\alpha_D = -43°,4$.

3. Hydrogénée par l'amalgame de sodium, la sorbose se change en *sorbite-d* (MM. Vincent et Delachanal).

Elle est oxydable et réduit le tartrate cupropotassique ; son oxydation donne des produits de destruction nombreux.

Les alcalis bouillants l'altèrent fortement et la liqueur se colore en jaune.

Elle ne fermente pas par la levure de bière, mais subit la fermentation lactique.

La *sorbinosazone* cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 164° ; elle est différente des glucosazones et des gulosazones.

§ 11. — Hexoses diverses.

1. Un certain nombre d'autres matières sucrées, présentant la composition des hexoses, mais dont l'étude a été moins développée que celle des hexoses précédentes, ont été trouvées dans les êtres vivants ou produites par l'hydrolyse de principes naturels. Nous en citerons encore quelques-unes.

2. Chondroglucose, $C^6H^{12}O^6$ (MM. Bœdeker et de Bary). — Cette substance est cristalline, lévogyre, réductrice ; elle a été obtenue, avec de l'ammoniaque, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur la chondrine des cartilages.

3. Crocose, $C^6H^{12}O^6$ (M. Quadrat). — Cristallisée en beaux prismes rhomboïdaux, très sucrée, dextrogyre, la crocose provient de l'hydrolyse de la *crocine* et de la *picrocrocine*, principe colorant jaune et matière amère du safran (*Crocus sativus*) :

$$\underset{\text{Crocine}}{C^{38}H^{86}O^{31}} + 4H^2O = \underset{\text{Crocétine}}{C^{34}H^{46}O^{11}} + 4\underset{\text{Crocose}}{C^6H^{12}O^6};$$

$$\underset{\text{Picrocrocine}}{C^{38}H^{66}O^{17}} + H^2O = \underset{\text{Huile de safran}}{2C^{10}H^{16}} + 3\underset{\text{Crocose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

A poids égal, la crocose réduit moitié moins de cuivre, à l'état d'oxydule, que la glucose.

4. Hédérose, $C^6H^{12}O^6$ (M. Vernet). — L'hédérose cristallise en aiguilles incolores ; elle est fortement dextrogyre ($\alpha_D = +98°,88$), réductrice, infermentescible. Elle a été obtenue dans l'hydrolyse d'un glucoside du lierre, l'*hédérine*.

5. Lokaose, $C^6H^{12}O^6$ (M. Kayser). — Ce sucre cristallise en petites aiguilles ; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, inactif, réducteur, même à froid. Il a pour origine l'hydrolyse du principe colorant du *lokao* ou *vert de Chine*, extrait de divers *Rhamnus*.

6. Scammonose, $C^6H^{12}O^6$ (M. Kromer). — Cette matière est analogue à la

mannose, sirupeuse, dextrogyre ($\alpha_D = + 17°,78$), non fermentescible, réductrice ; elle est produite dans le dédoublement de divers saccharides complexes, retirés des scammonées.

7. Solanose, $C^6H^{12}O^6$ (M. Lieben). — La solanose forme des cristaux incolores, fusibles à 199° ; elle est dextrogyre ($\alpha_D = + 28°,6$), très soluble dans l'eau et l'alcool ; elle donne une osazone fusible à 199°. Elle provient du dédoublement de la *solanine*, saccharide alcalin des germes de pommes de terre.

§ 12. — Rhamnohexoses.

$C^7H^{14}O^6$. $CH^3-[CH(OH)]^5-COH$.

1. Les rhamnohexoses (MM. E. Fischer et Piloty) sont des méthylhexoses dérivées synthétiquement d'une méthylpentose, la rhamnose (voy. p. 580).

2. Rhamnohexose-α. — La rhamnose s'unit à l'acide cyanhydrique pour former le *nitrile rhamnosecarbonique-α*, lequel fournit par hydratation l'*acide rhamnosecarbonique-α* ou *acide rhamnohexonique-α* (voy. p. 582).

(Rhamnose) $CH^3-[CH(OH)]^4-COH + CAzH = CH^3-[CH(OH)]^4-CH(OH)-CAz$ (Nitrile) ;

(Nitrile) $CH^3-[CH(OH)]^4-CH(OH)-CAz + 2H^2O = AzH^3 + CH^3-[CH(OH)]^5-CO^2H$ (Acide).

L'acide rhamnosecarbonique-α, pris sous forme de lactone, étant réduit par l'amalgame de sodium, dans une liqueur fortement acide, se change en rhamnohexose-α :

$$\underset{\text{Acide rhamnosecarbonique}}{CH^3-[CH(OH)]^5-CO^2H} + H^2 = H^2O + \underset{\text{Rhamnohexose}}{CH^3-[CH(OH)]^5-COH}.$$

3. La rhamnohexose-α cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 180°. Elle est soluble dans l'eau, très sucrée, non fermentescible, lévogyre ($\alpha_D = - 61°,4$) avec birotation, soluble dans l'eau et dans l'alcool méthylique chaud, mais non dans l'alcool éthylique absolu.

Réduite par l'hydrogène, elle donne la *rhamnohexite-α*, alcool hexatomique correspondant (voy. p. 394). Oxydée au moyen de l'acide nitrique, elle produit l'*acide mucique*, $CO^2H-[CH(OH)]^4-CO^2H$, par destruction du groupe méthyle de la méthylhexose (MM. E. Fischer et Morrell).

La *rhamnohexosehydrazone-α*, $C^7H^{14}O^5{=}Az^2H-C^6H^5$, est soluble dans l'eau. L'*osazone*, $C^7H^{12}O^4{\equiv}(Az^2H-C^6H^5)^2$, est en fines aiguilles, fusibles à 200° en s'altérant.

En s'unissant à l'acide cyanhydrique, la rhamnohexose-α forme le *nitrile rhamnoheptonique-α*, $CH^3-[CH(OH)]^5-CH(OH)-CAz$, lequel fournit par hydratation l'*acide rhamnoheptonique-α*, $CH^3-[CH(OH)]^6-CO^2H$. Ce dernier engendre, par réduction, la *rhamnoheptose-α*, $CH^3-[CH(OH)]^6-COH$ (voy. p. 627).

4. Rhamnohexose-β. — L'*acide rhamnosecarbonique-α*, dont il a été parlé plus haut, chauffé avec l'eau et la pyridine, se change partiellement en son stéréoisomère (voy. p. 587), l'acide *rhamnosecarbonique-β*. La lactone de celui-ci, réduite par l'amalgame de sodium et l'eau, fournit la rhamnohexose-β (MM. E. Fischer et Morrell).

Ce sucre est encore peu étudié. Son osazone semble identique à celle de l'isomère-α. Oxydé par l'acide nitrique, il donne, après destruction du groupe méthyle, l'*acide talomucique-l* (voy. p. 593).

§ 13. — Digitalose.

$C^7H^{14}O^5$.

1. On doit rapprocher des méthylhexoses précédentes la digitalose qui présente des propriétés analogues.

Elle a été obtenue par M. Kiliani, en même temps que de la glucose droite, en dédoublant par hydrolyse le *digitalinum verum* (voy. ce mot), l'un des principes de la digitale :

$$\underset{\text{Digitalinum}}{C^{29}H^{46}O^{12}} + H^2O = \underset{\text{Digitaligénine}}{C^{16}H^{22}O^2} + \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Digitalose}}{C^7H^{14}O^5}.$$

2. La digitalose est sirupeuse et présente les propriétés d'une aldose. Oxydée par l'eau bromée, elle fixe O et produit l'*acide digitalonique*, $C^7H^{14}O^6$, dont la lactone est cristallisée et lévogyre ($\alpha_D = -79°,4$).

CHAPITRE VII

ALDÉHYDES-ALCOOLS HEPTATOMIQUES, OCTATOMIQUES ET NONATOMIQUES

§ 1. — Aldoheptoses.

$C^7H^{14}O^7$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^5-COH$.

Les heptoses, ainsi d'ailleurs que les octoses et les nonoses, sont des matières sucrées synthétiques, obtenues par M. E. Fischer et ses collaborateurs, en suivant les méthodes développées plus haut et en partant des aldoses d'atomicités moins élevées (voy. p. 585).

I. — *Glucoheptoses.*

1. Glucoheptose-α. — La fixation de l'acide cyanhydrique sur la glucose droite forme le *nitrile glucoheptonique-α* et par suite l'*acide glucoheptonique-α*, $CH^2(OH)-[CH(OH)]^5-CO^2H$ (voy. p. 609). L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium en liqueur acide, transforme cet acide en aldose correspondante, la *glucoheptose-α* (M. E. Fischer):

$$CH^2(OH)-[CH(OH)]^5-CO^2H + H^2 = H^2O + CH^2(OH)-[CH(OH)]^5-COH.$$

2. La glucoheptose-α cristallise en belles tables rectangulaires; elle est fusible vers 90° en s'altérant, peu soluble dans l'eau à froid et soluble à chaud, insoluble dans l'alcool absolu. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -19°,7$, avec birotation.

3. Elle n'est pas fermentescible. Elle est réductrice, un peu moins cependant que la glucose. Par oxydation à l'eau bromée, elle reproduit l'acide glucoheptonique-α; l'hydrogénation la change en *glucoheptite-α* (voy. p. 399). Par ébullition avec les acides minéraux dilués, elle donne un peu de furfurol et beaucoup de matières humiques. Elle forme des éthers avec les acides et les alcools.

La *glucoheptosehydrazone-α*, $C^7H^{14}O^6=Az^2H-C^6H^5$, forme des aiguilles incolores, fusibles à 170° ; elle est très soluble dans l'eau. La *glucoheptosazone*, $C^7H^{12}O^5\equiv(=Az^2H-C^6H^5)^2$, constitue de petites aiguilles jaune d'or, groupées en sphères, fusibles à 195° en se décomposant.

Combinée à froid avec l'acide cyanhydrique, la glucoheptose-α forme le *nitrile gluco-octonique-α* et par suite l'*acide gluco-octonique-α*, $CH^2(OH)-[CH(OH)]^6-CO^2H$, lequel, par réduction, donne la *gluco-octose-α*, c'est-à-dire une aldose plus complexe (voy. p. 628). L'acide gluco-octonique-α est accompagné d'un peu de son isomère, l'*acide gluco-octonique-β* ; celui-ci forme le produit principal de la réaction quand on a fait agir à chaud l'acide cyanhydrique ; ce second isomère conduit à la *gluco-octose-β*.

4. Glucoheptose-β. — L'*acide glucoheptonique-β* résulte, comme son isomère α, de la combinaison de l'acide cyanhydrique avec la glucose droite (voy. p. 609) ;

il donne de même la glucoheptose-β. Celle-ci n'a pas été obtenue cristallisée. Elle engendre la même osazone que l'isomère α; elle forme par oxydation l'*acide pentoxypimélique*-β, CO^2H-$[CH(OH)]^5$-CO^2H.

II. — *Mannoheptoses.*

1. Mannoheptose droite. — L'*acide mannoheptonique-d*, provenant de l'action de l'acide cyanhydrique sur la *mannose-d* (voy. p. 613), ayant été soumis, sous forme de lactone, à l'action de l'hydrogène naissant, a donné à M. Fischer la *mannoheptose-d*, par une réaction semblable à celles qui fournissent les glucoheptoses (voy. ci-dessus).

La mannoheptose-*d* cristallise en fines aiguilles groupées, fusibles à 134°. Elle est très sucrée, soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, dextrogyre avec birotation : $\alpha_D = + 68°,64$. Elle n'est pas fermentescible.

Par hydrogénation, elle donne la *mannoheptite-d* ou *persécite* (voy. p. 398). Sa combinaison avec l'acide cyanhydrique conduit à l'*acide manno-octonique-d*, bibasique, isomère des acides gluco-octoniques, et par suite à la *manno-octose-d*.

2. Mannoheptose gauche. — La mannoheptose-*l* est très analogue à l'isomère droit; elle s'obtient (M. Smith) en réduisant l'*acide mannoheptonique-l* (voy. p. 613).

3. Mannoheptose inactive. — Quand on mélange à poids égaux les deux mannoheptoses actives, il ne paraît pas s'opérer de combinaison, mais la masse réduite par l'hydrogène donne une *mannoheptite racémique* (voy. p. 399).

III. — *Galaheptoses.*

1. Ces composés ont été obtenus par M. E. Fischer, de la même manière que les isomères précédents, en partant des *acides galactosecarboniques* (voy. p. 615).

2. Galaheptose-α. — Cette matière sucrée synthétique donne une *galaheptose-hydrazone* peu soluble et fusible à 188°; la *galaheptosazone* fond à 220°. Avec l'acide cyanhydrique, la galaheptose-α forme le nitrile de l'*acide gala-octonique-α*, bibasique, isomère des acides gluco-octoniques et fournissant la *gala-octite-α* par réduction.

3. Galaheptose-β. — Elle est analogue à l'isomère α. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 199°.

IV. — *Volémose.*

La volémose a été obtenue en oxydant doucement à 50°, par l'acide nitrique faible, la *volémite*, l'heptite naturelle correspondante (voy. p. 399). Elle donne une *volémosazone* cristallisée, jaune, fusible à 196°, extrêmement peu soluble dans l'eau.

§ 2. — Rhamnoheptose.

$C^8H^{16}O^7$. CH^3-$[CH(OH)]^6$-COH.

Les mêmes méthodes synthétiques, appliquées à une méthylhexose, la *rhamnohexose-α* (voy. p. 624), donnent une méthylheptose, la rhamnoheptose (MM. E. Fischer et Piloty). Celle-ci est sirupeuse, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, dextrogyre : $\alpha_D = + 8°,4$.

La *rhamnoheptose-hydrazone*, $C^8H^{16}O^6{=}Az^2H$-C^6H^5, est fort peu soluble à froid

et cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 200°; la *rhamnoheptosazone*, $C^8H^{14}O^5{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, est jaune, cristallisée et fusible à la même température.

Avec l'acide cyanhydrique, la rhamnoheptose donne le *nitrile* de l'*acide rhamno-octonique*, $CH^3\text{-}[CH(OH)]^7\text{-}CO^2H$.

§ 3. — Aldo-octoses.

$C^8H^{16}O^8$. $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^6\text{-}COH$.

I. — *Gluco-octose-α.*

1. Ce sont encore les mêmes méthodes de synthèse progressive qui ont fourni les octoses.

2. Gluco-octose-α. — Cette aldo-octose résulte de la réduction de la lactone de l'*acide gluco-octonique-α*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^6\text{-}CO^2H$ (voy. p. 626), dérivé indirectement de la glucose droite (M. E. Fischer).

Elle cristallise dans l'eau en aiguilles contenant 2 molécules d'eau. Elle est fusible à 93°, sucrée, infermentescible et lévogyre avec forte birotation : $\alpha_D = -49°,9$ pour l'hydrate.

Par hydrogénation, elle donne la *gluco-octite-α*. La *gluco-octosehydrazone*, $C^8H^{16}O^7{=}Az^2H\text{-}C^6H^5$, est fort peu soluble dans l'eau froide et fond à 190° en s'altérant ; la *gluco-octosazone*, $C^8H^{14}O^6{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, est en fins cristaux jaunes, fusibles vers 212°.

Avec l'acide cyanhydrique, la gluco-octose-α produit le *nitrile* de l'*acide gluconononique*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^7\text{-}CO^2H$, lequel acide conduit, par réduction limitée, à la *gluconononose*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^7\text{-}COH$.

3. Gluco-octose-β. — Ce sucre a une origine semblable à celle de son isomère.

II. — *Manno-octose-d.*

1. La manno-octose-*d* (MM. E. Fischer et Passmore) se forme dans la réduction de l'acide monobasique correspondant, l'*acide manno-octonique-d* (voy. p. 627), pris à l'état de lactone. Elle est sirupeuse, incolore, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, infermentescible, faiblement lévogyre : $\alpha_D = -3°,3$.

2. Par réduction elle donne la *manno-octite-d*. La *manno-octosehydrazone*, $C^8H^{16}O^7{=}Az^2H\text{-}C^6H^5$, cristallise, fond à 258° et est peu soluble dans l'eau; la *manno-octosazone*, $C^8H^{14}O^6{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, est en fines aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau chaude, fusibles à 223° en se décomposant.

Avec l'acide cyanhydrique, la manno-octose-*d* produit le *nitrile* de l'*acide mannononique-d*, $CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^7\text{-}CO^2H$.

§ 4. — Rhamno-octose.

$C^9H^{18}O^8$. $CH^3\text{-}[CH(OH)]^7\text{-}COH$.

Une *métyloctose*, la rhamno-octose, résulte de la réduction de la lactone de l'*acide rhamno-octonique*, $CH^3\text{-}[CH(OH)]^7\text{-}CO^2H$ (voy. ci-dessus). Elle réduit le réactif cupropotassique et forme une *rhamno-octosazone*, $C^9H^{16}O^6{\equiv}(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, fusible à 216°.

§ 5. — Aldononoses.

$C^9H^{18}O^9$. $CH^2(OH)-[CH(OH)]^7-COH$.

1. Gluconononose-α. — Elle a été obtenue par M. E. Fischer en réduisant l'acide monobasique correspondant, l'*acide gluconononique-α*, $CH^2(OH)-[CH(OH)]^7-CO^2H$ (voy. p. 628). Elle est sirupeuse, incolore, faiblement dextrogyre, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, infermentescible.

Elle donne par réduction la *gluconononite-α* (voy. p. 399).

2. Mannononose-*d*. — MM. E. Fischer et Passmore ont obtenu de même un isomère en réduisant l'*acide mannononique-d* (voy. p. 628).

La mannononose-*d* cristallise dans l'alcool fort en petits mamelons fusibles à 130°; elle est dextrogyre ($\alpha_D = +50°$); elle subit la fermentation alcoolique aussi facilement que la glucose.

CHAPITRE VIII

SACCHAROSES

§ 1er. — Les saccharoses en général.

1. Définition. — Parmi les composés variés auxquels leur composition fait donner le nom d'*hydrates de carbone* (voy. p. 584), il en est qui sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, amorphes, dépourvus de saveur sucrée ; ce sont en général des polysaccharides (voy. p. 585) à poids moléculaires élevés, contenant les éléments de l'eau en proportion plus faible que les autres ; ils seront examinés dans le chapitre suivant. D'autres, à molécules moins complexes, sont solubles dans l'eau, sucrés, cristallisables et constituent les *matières sucrées* ou *sucres*. Ces derniers se partagent eux-mêmes en deux groupes : d'une part, les *monosaccharides*, c'est-à-dire les aldoses et les cétoses étudiées dans les chapitres précédents ; d'autre part, les principes sucrés naturels que M. Berthelot a réunis en 1860 sous la dénomination générique de *saccharoses*, certaines propriétés communes, très caractéristiques, indiquant entre eux des analogies étroites.

2. Non seulement les saccharoses, envisagés dès lors comme tels, ont tous la même composition, $C^{12}H^{22}O^{11}$, mais ils se dédoublent tous, par l'action des acides dilués, en fixant 1 molécule d'eau, pour former 2 molécules d'hexoses, aldohexoses ou cétohexoses, identiques entre elles ou différentes :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

La dénomination de *disaccharides* s'applique donc bien à ces composés.

En général, les saccharoses fermentent plus difficilement que les hexoses, sont moins altérables par les alcalis, réduisent moins bien ou ne réduisent pas les liqueurs cupro-alcalines. Après que l'action des acides dilués, ou celle de certains enzymes, les a hydrolysés et résolus en hexoses, les propriétés caractéristiques de ces dernières apparaissent.

3. Hexobioses. — Nous sommes encore peu fixés sur la nature de la combinaison qui unit entre elles les deux hexoses constitutives d'un saccharose. Cette réserve exprimée, les saccharoses peuvent être envisagés comme des éthers-oxydes résultant de l'union des hexoses engendrées par leur dédoublement.

On a déjà dit (p. 608) qu'en leur qualité d'alcools polyatomiques les monosaccharides tels que les hexoses doivent se combiner à eux-mêmes ou deux à deux, pour produire des éthers-oxydes. Cette combinaison s'effectuant avec élimination d'une seule molécule d'eau et entraînant la perte d'une seule fonction alcoolique pour chaque monosaccharide, le disaccharide formé conserve intactes deux fonctions aldéhydiques et huit fonctions alcooliques, c'est-à-dire des fonctions

alcooliques en nombre plus considérable que n'en possédait chaque hexose génératrice :

$$COH-[CH(OH)]^4-CH^2(OH) + CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-COH = H^2O + COH-[CH(OH)]^4-CH^2-O-CH^2-[CH(OH)]^4-COH ;$$

$$C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6 = H^2O + C^{12}H^{22}O^{11}.$$

Cette interprétation rend compte de la plupart des réactions des saccharoses, mais non de l'affaiblissement ou de la suppression de l'action réductrice, observés sur quelques-uns des mieux caractérisés ; aussi a-t-on cherché à représenter ces composés par des formules comportant, en certains cas, des arrangements dans lesquels les fonctions aldéhydiques se trouvent supprimées ; on en verra plus loin des exemples. Cependant, comme les réactions autres que celles de réduction s'interprètent plus simplement lorsqu'on attribue aux saccharoses la formule d'un éther ; comme d'ailleurs, dans les corps à fonctions nombreuses et diverses, certaines de ces fonctions se trouvent amoindries ou même annulées dans leurs manifestations par la coexistence des autres, pour reparaître quand celles-ci arrivent à être transformées, on s'en tient ordinairement à l'interprétation fondée sur l'éthérification.

Cette même interprétation a fait donner aux saccharoses les noms de *saccharobioses* et d'*hexobioses ;* on les avait d'abord nommés *bioses*, ce qui prêtait à confusion avec la nomenclature généralement adoptée aujourd'hui pour les aldoses et cétoses.

4. Hexotrioses. — Un saccharose, c'est-à-dire une hexobiose, étant ainsi formé, se trouve pourvu de nombreuses fonctions alcooliques ; il peut, par une réaction semblable à celle qui lui a donné naissance, engendrer, en s'unissant avec une troisième molécule d'hexose, un trisaccharide, une *hexotriose*, $C^{18}H^{32}O^{16}$:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + C^6H^{12}O^6 = H^2O + C^{18}H^{32}O^{16}.$$

L'hexotriose elle-même est susceptible de former semblablement, avec une quatrième molécule d'hexose, un *tétrasaccharide*, une *hexotétrose*, $C^{24}H^{42}O^{21}$; et ainsi de suite. De telle sorte que n molécules d'hexoses, combinées avec élimination de $n - 1$ molécules d'eau, donnent un polysaccharide de ce genre à $n6$ atomes de carbone.

Des hexotrioses, et même quelques polysaccharides analogues, mais à poids moléculaires plus élevés, sont actuellement connus. Ces principes s'hydrolysent comme les hexobioses, souvent d'une manière progressive, en produisant d'abord des composés moins complexes et finalement des hexoses ; leurs propriétés sont très voisines de celles des hexobioses, leurs isomères ; on les range comme elles dans le groupe des saccharoses.

En résumé, les saccharoses peuvent être représentés comme résultant de l'union de n molécules d'aldoses et de cétoses, avec élimination de $n - 1$ molécules d'eau.

5. On peut concevoir encore l'existence de combinaisons semblables, formées par les aldoses et les cétoses autres que les hexoses, ou encore par des aldoses et cétoses quelconques. Des principes de ce genre existent vraisemblablement dans la nature, mais la facilité de leur dédoublement a empêché de les observer jusqu'ici. Toutefois l'*arabinone* (voy. p. 656) semble être une pentobiose dérivée de l'arabinose.

6. Interversion et réversion. — Jusqu'à ces derniers temps l'étude des saccharoses avait été surtout analytique et fort peu synthétique. On est parvenu récemment à réaliser la production synthétique de certains saccharoses.

Cette production se rattache à des réactions synthétiques déjà signalées à propos des hexoses, les réactions de *réversion* (voy. p. 595).

Le nom d'*interversion* a été donné par Biot à la transformation qu'éprouve le sucre de canne sous l'action des acides dilués, cette transformation étant accompagnée d'une interversion du sens de l'action exercée sur la lumière polarisée : le sucre de canne dextrogyre est changé en un mélange lévogyre de glucose-*d* et de lévulose. On a étendu, depuis, ce mot d'interversion au dédoublement de tous les saccharoses par hydrolyse, quelles que soient les directions du pouvoir rotatoire avant et après l'expérience.

Par opposition, M. Wohl a nommé *réversion* l'action contraire, c'est-à-dire la combinaison des hexoses entre elles, avec élimination de 1 molécule d'eau, pour donner naissance non seulement à des saccharoses, mais, plus souvent encore, à des polysaccharides correspondant à une élimination d'eau plus avancée, polysaccharides dont il sera parlé plus loin.

En ce qui touche spécialement les saccharoses, la réversion se réalise dans des circonstances remarquables par leurs relations avec celles qui produisent l'interversion.

L'interversion est produite par les acides minéraux très dilués, agissant à chaud sur les saccharoses ; avec certains saccharoses il suffit d'employer de l'eau contenant des quantités extrêmement faibles d'acide, 1 millième d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, par exemple, pour la réaliser en un temps court, à des températures inférieures à 100°. En augmentant la proportion d'acide, on atteint bientôt une limite à partir de laquelle, les acides intervenant comme déshydratants, l'action contraire apparaît ; elle se manifeste par les variations dans le pouvoir rotatoire de la liqueur. Si l'on fait agir à chaud l'acide, à cette concentration ou à des concentrations plus fortes, sur les hexoses pures, la liqueur se charge de saccharoses (voy. *Isomaltose*, p. 654). D'ordinaire, la réversion donne surtout naissance à des polysaccharides résultant de déshydratation plus avancée, principalement à des dextrines (voy. ce mot). Dès 1840, en effet, Dubrunfaut a observé que les polysaccharides de ce genre sont moins nettement hydrolysés par un acide peu dilué que par le même acide plus étendu ; cela résulte de la facilité avec laquelle s'effectue simultanément la réaction contraire.

7. Enzymes. — Les saccharoses sont hydrolysés, c'est-à-dire intervertis par certaines substances qui portent les noms d'enzymes (*ferments solubles*, *diastases*, *zymases*). Le type de ces enzymes a été découvert en 1860 par M. Berthelot, qui a établi par là que les fermentations n'étaient pas le résultat direct de l'action vitale des micro-organismes, mais celui de certains principes chimiques, sécrétés par ces organismes. On considère généralement les enzymes, d'après certaines de leurs propriétés physiques, comme des matières analogues aux albumines, bien que ni leur composition, ni leurs propriétés ne justifient pleinement cette manière de voir.

Les enzymes dédoublent les saccharoses à froid, comme le font à chaud les

acides minéraux étendus. Mais, tandis qu'un acide minéral quelconque, l'acide sulfurique par exemple, dédouble tous les saccharoses indifféremment, il faut un enzyme déterminé pour dédoubler un saccharose déterminé ; du moins on ne connaît pas actuellement d'enzyme pouvant agir sur plusieurs saccharoses.

C'est ainsi que l'*invertine*, enzyme sécrété par la levure de bière ordinaire, ne dédouble que le sucre de canne ; que la *maltase*, enzyme sécrété par la même levure, par diverses moisissures et par l'intestin grêle, ne dédouble que le maltose ; que la *tréhalase*, enzyme sécrété surtout par les champignons, et aussi par l'intestin, ne dédouble que le tréhalose ; que la *lactase* enfin, enzyme sécrété par quelques espèces de levures, ne dédouble que le sucre de lait.

Le rôle physiologique de ces enzymes est très important : c'est par eux que les animaux et les végétaux, qui les produisent, peuvent utiliser, comme aliments, les saccharoses : ceux-ci ne sont assimilables qu'après avoir été dédoublés par eux en aldoses et cétoses.

Les enzymes, dont la composition chimique n'est pas exactement connue, puisqu'aucun n'a été isolé à l'état de pureté, ne se distinguent les uns des autres que par la nature de leurs propriétés hydrolysantes et quelquefois par leur résistance à l'action de la chaleur, résistance qui diffère pour chacun d'eux ; tous d'ailleurs se détruisent en présence de l'eau au-dessous de 100°.

A. — Saccharobioses.

§ 2. — Saccharose proprement dit ou sucre de canne.

$C^{12}H^{22}O^{11}$. COH–[CH(OH)]^{4}–CH^{2}–O–CH^{2}–[CH(OH)]^{3}–CO–CH^{2}(OH).

1. Origine. — Le *sucre ordinaire* ou sucre de canne est une saccharobiose dérivée de la *glucose-d* et de la *fructose-d* ou *lévulose*. Il est connu en Chine et dans l'Inde depuis une antiquité reculée. Importé d'Asie en Europe à l'époque des conquêtes d'Alexandre le Grand, son usage ne s'est répandu que fort lentement et n'a acquis une véritable importance qu'au XVIII^{e} siècle.

Il se rencontre dans un très grand nombre de végétaux : dans le maïs, la carotte, les citrouilles, dans les sèves du tilleul, du sycomore, du bouleau, de la vigne, etc. ; il se trouve surtout dans les organes dépourvus de chlorophylle. Il a été retiré pendant longtemps de la canne à sucre (*Saccharum officinarum*). En 1801, Achard l'a extrait le premier de la betterave (*Beta vulgaris*), dans laquelle sa présence avait été reconnue par Margraf en 1747 ; mais c'est en France, au commencement du siècle actuel, que cette fabrication s'est développée. D'autres plantes servent encore à fabriquer le sucre : en Chine et au Japon, le sorgho (*Sorghum saccharatum*) ; en Amérique, l'érable à sucre (*Acer saccharinum*) ; dans l'Archipel Indien, le palmier Axa (*Arenga saccharifera*), etc.

2. Fabrication du sucre de canne. — La fabrication du sucre au moyen de la canne a été pratiquée jusqu'à ces derniers temps par des moyens très primitifs ; actuellement elle diffère peu, quant aux procédés, de la fabrication du sucre de betterave. Nous allons indiquer sommairement les méthodes généralement suivies.

La canne à sucre renferme de 16 à 18 pour 100 de sucre. On la coupe, on l'écrase sous des presses à cylindres, qui extraient les quatre cinquièmes de son

poids de jus (*vesou*) ; celui-ci contient presque tout le sucre ; la partie ligneuse (*bagasse*) est généralement employée, après dessiccation, comme combustible. Dans des fabriques, de jour en jour plus nombreuses, on prépare le jus sucré, au moyen de la canne par la méthode de *diffusion*, dont il sera parlé plus loin à propos du sucre de betterave.

Le vesou ou le liquide provenant de la diffusion est soumis aussi promptement que possible à la *défécation*. Pour cela, on le porte à une température de 85° à 90° dans une chaudière chauffée par un double fond sous lequel circule de la vapeur (fig. 62), après l'avoir additionné d'une quantité de chaux suffisante,

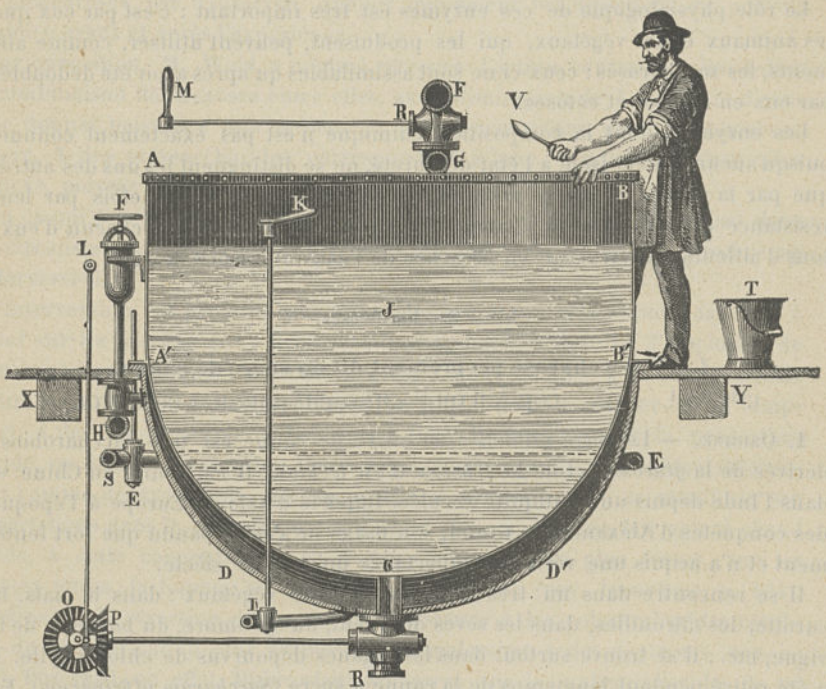


FIG. 62. — Chaudière à déféquer les jus sucrés.

quelques millièmes, pour que le jus possède une légère réaction alcaline. Les acides organiques contenus dans le liquide sont saturés par la chaux ; quelques-uns se séparent à l'état de combinaisons calciques insolubles ; certains principes albuminoïdes sont en même temps rendus insolubles. Il se forme donc un précipité qu'on laisse déposer en maintenant une température de 85°. On décante le liquide clair, puis on envoie le dépôt dans des *filtres-presses ;* ces appareils sont des filtres à toiles filtrantes multiples, présentant une grande surface totale, dans lesquels on dirige sous pression le liquide à filtrer (fig. 63). On fait ensuite passer les liqueurs limpides à travers un long cylindre de tôle (fig. 66, voy. p. 641) rempli de noir animal (*filtre à noir*), pour les décolorer, et enfin on les évapore.

Cette dernière opération se pratique par des moyens divers. Autrefois on se contentait de chauffer le liquide à feu nu ou à la vapeur, dans des chaudières largement ouvertes à l'air, ce qui entraînait une altération marquée du produit. Actuellement, l'évaporation est, le plus souvent, pratiquée dans le vide, à l'aide d'appareils perfectionnés, semblables à ceux employés par l'industrie européenne pour produire le sucre de betterave (voyez plus loin).

On pousse l'évaporation, la *cuite*, jusqu'à ce que de petits cristaux se montrent dans la masse, puis on fait écouler le produit dans des cristallisoirs (*rafraîchissoirs*). Quand la cristallisation est terminée, c'est-à-dire après quelques jours,

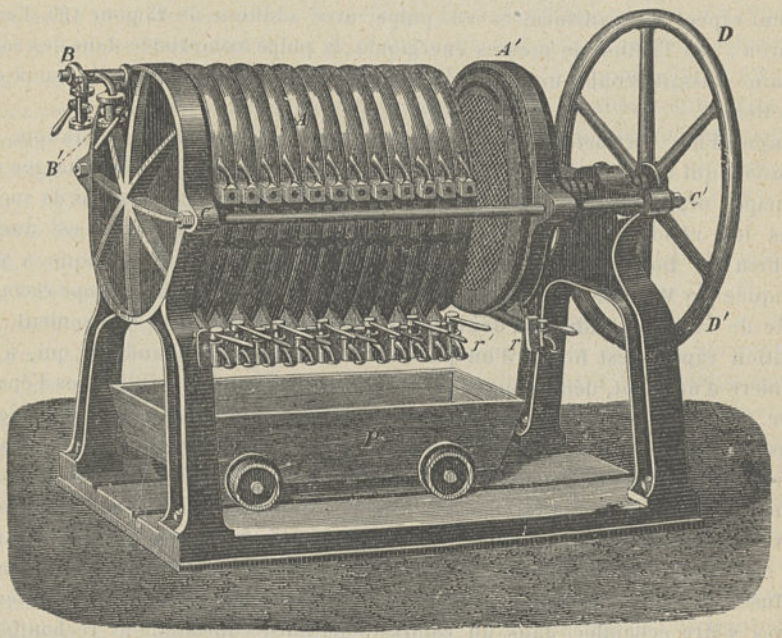


Fig. 63. — Filtre-presse.

on soumet le tout à l'action de la force centrifuge dans des *turbines*, récipients cylindriques en métal perforé, animés d'un mouvement de rotation rapide autour de leur axe ; le liquide se sépare des cristaux, du *sucre en grains*, et s'échappe à travers la paroi perforée ; on entraîne ses dernières portions en *clairçant* les cristaux, c'est-à-dire en les lavant rapidement, dans la turbine en mouvement, avec un peu de sirop de sucre ou même d'eau pure. Il ne reste plus qu'à sécher le produit. C'est le *sucre de premier jet*. Les eaux-mères colorées qui l'ont fourni, évaporées de nouveau et abandonnées dans de grands bacs ou *emplis*, en donnent de nouvelles quantités de plus en plus colorées et impures (*sucre de deuxième jet* et *sucre de troisième jet*).

Quant à la dernière eau-mère, la *mélasse*, elle contient encore une assez grande proportion de sucre de canne, proportion d'autant plus faible cependant que la fabrication a été mieux conduite ; elle contient surtout de la glucose,

de la lévulose, des matières salines et extractives, etc. La mélasse de canne, dite de *bon goût*, est parfois utilisée directement pour sucrer, mais le plus souvent on l'étend d'eau, on la fait fermenter et on distille l'alcool : on obtient ainsi le *tafia*.

3. Fabrication du sucre de betterave. — La betterave de Silésie, dont les meilleures variétés sont celles *à collet rose* et surtout *à collet vert*, renferme 12 et même jusqu'à 18 pour 100 de sucre. Récoltées à l'automne, les racines sont débarrassées des feuilles par un coup de couteau donné au collet, puis lavées avec soin par agitation dans des appareils que traverse un courant d'eau.

Primitivement, on pratiquait d'abord l'*extraction du jus* des betteraves. Celles-ci étaient râpées et transformées en pulpe, avec addition de 25 pour 100 d'eau environ ; par l'action de presses énergiques, la pulpe comprimée dans des sacs de laine laissait écouler un liquide contenant la plus grande partie du sucre de la betterave.

Aujourd'hui l'*extraction du jus* est remplacée par une autre opération, la *diffusion*, qui fournit une liqueur sucrée beaucoup plus pure, moins chargée de principes organiques étrangers, et qui de plus laisse beaucoup moins de sucre dans les résidus. L'idée première de la méthode de diffusion est due à Mathieu de Dombasle, mais la forme sous laquelle on la pratique a été indiquée par M. Robert. Les racines lavées sont chargées dans un *coupe-racines*, sorte de caisse cylindrique, dont le fond, entraîné dans un mouvement de rotation rapide, est formé d'un plateau armé de couteaux ondulés qui, à la manière d'un rabot, découpent la betterave en lamelles de 2 millimètres d'épaisseur. Ces lamelles dites *cossettes* sont introduites dans les *diffuseurs ;* on désigne sous ce nom des cylindres verticaux de 1 à 4 mètres cubes, disposés par batteries de 10, 12 ou 14; les diffuseurs communiquent entre eux, par des tuyauteries, de manière qu'un liquide, après avoir traversé l'un d'eux de haut en bas, se rende ensuite à la partie supérieure du suivant, en passant par un appareil de chauffage à la vapeur, dit *calorisateur*. L'eau arrive froide à un premier diffuseur garni de cossette à peu près épuisée, passe ensuite dans un deuxième, après s'être échauffée dans un calorisateur, puis, constamment réchauffée à 75°, traverse alternativement les diffuseurs et les calorisateurs de la batterie, en passant successivement sur des cossettes de moins en moins épuisées ; la liqueur parvient enfin au dernier diffuseur, lequel est chargé de cossette fraîchement coupée et riche en sucre. Au contact du liquide et de la cossette, le sucre et les sels se dialysent à travers les parois des cellules pour passer dans l'eau, tandis que les substances incristallisables, albumines, gommes, matières pectiques, etc., très lentement diffusibles, restent dans les cossettes. Les dispositions de la tuyauterie permettent de déplacer l'air emprisonné entre les cossettes fraîches, en faisant arriver le liquide sucré par le bas du diffuseur nouvellement chargé ; elles permettent, en outre, de faire écouler de ce dernier une quantité de liquide sucré proportionnelle à celle des cossettes constituant le chargement d'un des cylindres; elles permettent enfin, chaque cylindre devenant à son tour le dernier de la batterie lorsqu'il vient d'être chargé de cossettes fraîches, de rendre le traitement continu et méthodique ; on parvient ainsi à enlever aux cossettes la totalité du sucre à l'aide de la plus faible quantité d'eau possible.

4. Provenant de l'extraction ou de la diffusion, le *jus sucré* est immédiatement soumis à la *double carbonatation*, opération qui a remplacé aujourd'hui la *défécation simple* que l'on appliquait autrefois au jus de betteraves comme au vesou de la canne (voy. p. 634). La double carbonatation (MM. Perrier et Possoz) est opérée à température relativement peu élevée, afin d'éviter la coloration que donne la glucose, quand on la chauffe avec les alcalis. Pour cela, on traite le liquide par 2 ou 3 pour 100 d'hydrate de chaux, de manière à transformer une portion du sucre en sucrate de chaux, puis, chauffant jusque vers 85° ou 90°, on fait passer un courant de gaz carbonique : la chaux se précipite à l'état de carbonate. On arrête le courant gazeux lorsque la dissolution ne contient plus que quelques millièmes de chaux et on envoie le mélange dans des filtres-presses. En répétant sur la liqueur filtrée l'addition de chaux et le traitement au gaz carbonique, mais en précipitant alors la totalité de la chaux, on a éliminé, après un nouveau passage au filtre-presse, la plus grande partie des matières étrangères ; on obtient ainsi une solution de sucre, le sucrate de chaux formé d'abord ayant été décomposé par le gaz carbonique. Cette solution est filtrée une ou plusieurs fois (voy. fig. 65, p. 640) à travers des filtres formés par des sacs en tissu de coton, (*filtres Taylor*), puis évaporée.

5. Pour l'*évaporation*, on fait généralement usage d'un appareil dit *à triple effet* (M. Rillieux), dont nous ne pouvons indiquer ici que le principe (fig. 64). Cet appareil se compose de trois chaudières de fonte verticales, 1, 2 et 3, séparées chacune intérieurement en trois compartiments par des cloisons horizontales en cuivre, *vv* et *v'v'* (voy. la coupe de la chaudière n° 1) ; le compartiment supérieur *a* est mis en communication avec l'inférieur *b* par des tubes de cuivre verticaux, de petit diamètre *ttt*, et par un autre tube central de plus grande largeur *c* ; chaque chaudière est garnie de liquide à évaporer, jusqu'à une certaine hauteur au-dessus de la cloison *vv*. Le compartiment moyen, c'est-à-dire l'espace compris entre *vv* et *v'v'* et traversé par les tubes *ttt*, est mis en communication avec la vapeur de chauffage, qui peut ainsi agir sur une grande surface (surface des tubes et surface des cloisons horizontales). Dans la première chaudière C, le chauffage est produit par un courant de vapeur, arrivant d'un générateur en D et sortant en D' : le jus sucré arrive par PI et est porté à l'ébullition; les vapeurs qu'il émet passent en VTFM, par un vase BM destiné à arrêter le liquide entraîné mécaniquement, et se rendent dans le compartiment moyen de la chaudière n° 2, autour des tubes *ttt* qu'elles servent à chauffer. De même les vapeurs produites dans la deuxième chaudière, par l'évaporation du liquide sucré chauffé comme il vient d'être dit, vont par TM' chauffer la chaudière n° 3 et y déterminent l'évaporation du jus. Les températures auxquelles peut atteindre le chauffage vont donc en décroissant de la chaudière n° 1 à la chaudière n° 2 et à la chaudière n° 3 ; par suite, pour que l'ébullition se réalise dans tous les cas, les pressions doivent décroître aussi dans les chaudières. Afin d'obtenir ce résultat, des pompes font le vide dans les trois chaudières. Elles aspirent par les tubes U*u* et U'*u* l'air des chaudières n° 1 et n° 2, et en même temps l'eau de condensation de la vapeur. Quant à l'air et à la vapeur provenant de la chaudière n° 3, ils sont aspirés en RHA, après avoir traversé un réfrigérant GA ; celui-ci, constitué par un système de tubes que parcourt un courant d'eau froide, agit par une grande sur-

face ; il détermine un abaissement de température en même temps que des conden-

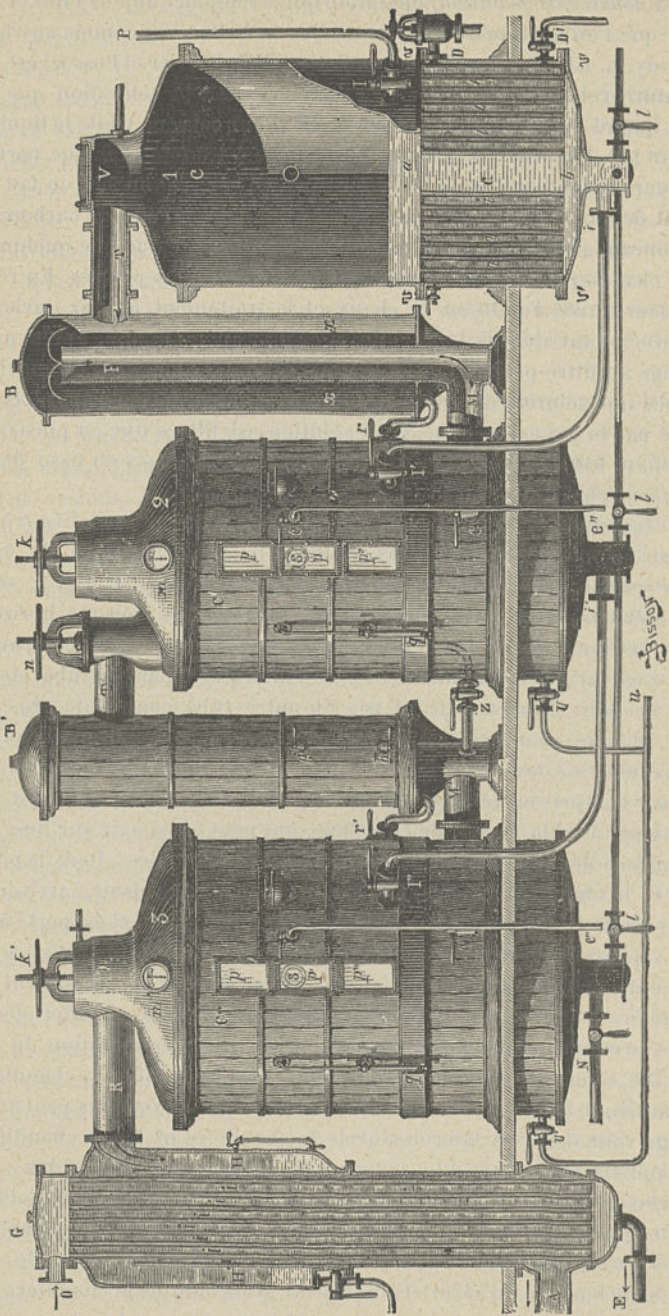


FIG. 64. — Appareil à triple effet.

sations, et facilite ainsi la production d'un vide assez avancé (0m,08 environ). La

marche du système est continue : le jus arrivé en PI se concentre dans la première chaudière ; il passe ensuite par *il'* dans la deuxième, puis par *il''* dans la troisième, d'où il sort constamment par le robinet N, que l'on règle de manière à recueillir un sirop de densité 1,2 environ.

Entre les chaudières, des appareils formant chicanes, les *brise-mousse*, BM et B'M, arrêtent le liquide qu'entraîne la vapeur.

Dans ces dernières années, les procédés d'évaporation ont été encore perfectionnés par l'emploi d'*appareils à quadruple effet* et même *à quintuple effet*, combinés avec des réchauffeurs tubulaires, permettant de chauffer très économiquement les grands volumes de jus sucrés mis en œuvre.

6. Au sortir du triple effet ou des appareils similaires, les jus concentrés sont soumis à une nouvelle filtration à travers des tissus de coton.

On opère enfin la *cuite en grains* des sirops dans un appareil à *simple effet*, analogue en principe à chacune des chaudières du triple effet, chauffé comme celles-ci à la vapeur, et maintenu vide d'air. La vapeur de chauffage y est amenée dans des serpentins volumineux.

On commence par concentrer une certaine quantité de sirop dans le fond de l'appareil, jusqu'à la densité 1,45 environ, et on provoque la formation de petits cristaux de sucre par de brusques introductions de sirop léger. Une quantité suffisante de grains cristallins étant formée, il suffit d'alimenter l'appareil d'une façon continue, avec le même sirop léger provenant de la concentration dans le triple effet, pour faire grossir le grain de plus en plus. A la fin de l'opération, l'appareil se trouve rempli de cristaux de sucre, empâtés dans une eau-mère sirupeuse et épaisse. Le mélange contient environ 85 pour 100 de sucre cristallisé ; on le soumet à l'action de la force centrifuge dans des turbines (voy. p. 635). On recueille, d'une part, du *sucre en grains* et, d'autre part, une *mélasse* contenant encore une forte proportion de sucre. Cette mélasse, concentrée de nouveau dans le vide et maintenue ensuite à la température de 40°, laisse déposer lentement du sucre de qualité inférieure, qui est, comme le premier, séparé par turbinage ; cette extraction du sucre des mélasses peut être répétée deux ou trois fois.

7. Les *mélasses* de betteraves, qui ont cessé de donner du sucre par cristallisation, en retiennent cependant encore une proportion importante, ainsi que du sucre interverti. Généralement elles sont diluées et soumises à la fermentation ; ce qui donne de l'alcool. Les *vinasses*, qui constituent le résidu de la distillation des liqueurs alcooliques (voy. p. 240), sont très riches en sels de potasse ; on en extrait ces derniers par évaporation et incinération.

Les mélasses peuvent d'ailleurs fournir encore une certaine quantité de sucre cristallisé, quand on les prive par *dialyse* ou *osmose* de la plus grande partie des sels qu'elles contiennent (Dubrunfaut). L'osmose rend cristallisable un peu moins de la moitié du sucre contenu dans les mélasses ; le reste est finalement transformé en alcool.

On obtient, au point de vue de l'extraction du sucre des mélasses, des résultats plus complets en précipitant le sucre sous forme de sucrate insoluble, sucrate de baryte ou mieux de strontiane. A 100°, les mélasses diluées donnent avec l'hydrate de strontiane un sucrate bibasique, qu'on lave à l'eau de strontiane ;

ce sucrate, lessivé à l'eau froide, se dédouble en hydrate de strontiane cristallisé que l'on sépare, et sucrate monobasique soluble, dont on décompose la solution par le gaz carbonique ; la liqueur évaporée donne du sucre cristallisé. Le carbonate de strontiane, calciné avec du charbon, fournit de nouveau de la strontiane, qui rentre dans la fabrication.

Un autre mode d'extraction du sucre des mélasses est connu sous le nom de *séparation* (M. Stephen). Il consiste à diluer les mélasses jusqu'à ce que la solution contienne 7 pour 100 de sucre, à mélanger rapidement la liqueur refroidie vers 15° avec de la chaux vive très finement pulvérisée (130 parties pour 100 de sucre), ce qui ne produit aucune élévation de température ; la totalité du sucre se trouve précipitée sous forme de sucrate de chaux insoluble. Après lavage, ce dernier peut être employé, à la place de chaux éteinte, pour le traitement du jus de betterave ou du liquide de diffusion. On retire ainsi 95 pour 100 du sucre contenu dans les mélasses.

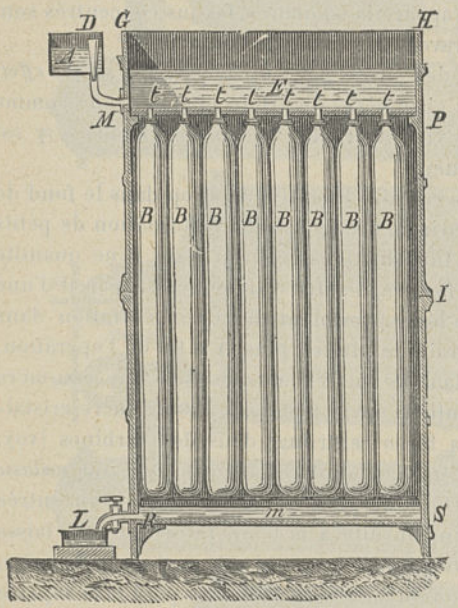


Fig. 65. — Filtre Taylor.

8. 3° Raffinage du sucre. — Le sucre obtenu par les procédés ci-dessus est souvent jaunâtre, présente une odeur désagréable et renferme 3 ou 4 centièmes de matières étrangères. Pour le raffiner, on le dissout dans le tiers de son poids d'eau, en chauffant le tout à l'aide de la vapeur ; on ajoute d'abord 5 centièmes de noir animal fin, puis, quand la liqueur commence à bouillir, un demi-centième de sang de bœuf, et on brasse. La liqueur s'éclaircit par suite de la coagulation de l'albumine du sang ; on la soutire et on la fait passer à travers des filtres d'étoffe pelucheuse, en forme de sac (fig. 65), dits *filtres Taylor*. Pour augmenter la surface filtrante, les sacs sont doubles, et celui qui est à l'intérieur, étant beaucoup plus large que l'autre, reste plissé dans celui-ci.

On décolore encore la liqueur avec le noir animal, au moyen de *filtres à noir* (fig. 66), de très grandes dimensions ; ces filtres sont des cylindres de tôle, remplis de noir, entre les grains duquel le sirop circule lentement. Après un second passage dans des filtres en toile on la concentre dans le vide, puis on l'introduit dans un réservoir (*rafraîchissoir*), où on l'agite pendant son refroidissement jusque vers 80° ou 90°. La masse perd bientôt sa fluidité par les cristaux qui se déposent ; ceux-ci sont d'autant moins volumineux qu'on agite davantage. On la répartit alors dans des vases ayant la forme des pains que l'on veut obtenir (*formes*) ; elle achève de s'y solidifier. Après égouttage par une

ouverture inférieure que l'on débouche, on déplace par du sirop de sucre pur l'eau-mère impure qui imbibe les pains (*clairçage*) ; enfin on égoutte ceux-ci

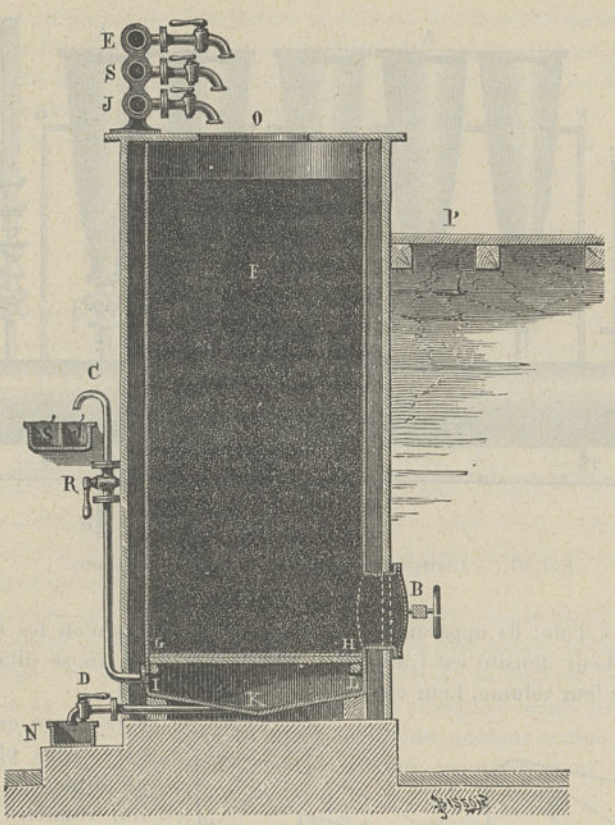


Fig. 66. — Filtre à noir animal.

de nouveau. On accélère le clairçage et l'essorage des pains de sucre, soit en les soumettant à l'action de la force centrifuge dans des turbines (voy. p. 635), soit par succion, en faisant le vide dans un récipient G, mis en relation avec la pointe ouverte des cônes métalliques renversés qui les contiennent (fig. 67). Enfin l'on sèche à l'étuve.

9. 4° Sucre candi. — C'est le sucre en gros cristaux; on l'obtient en concentrant un sirop de sucre jusqu'à ce que sa densité à l'ébullition soit 1,383, ce qui correspond à une température d'ébullition de 112°. On place la *cuite* dans des bassines de cuivre, garnies de fils tendus et maintenues dans une étuve chauffée d'abord vers 60°, mais dont on laisse baisser peu à peu la température. Le refroidissement se prolongeant ainsi pendant une ou deux semaines, le sucre se dépose en gros cristaux, dont la coloration varie avec la pureté du sirop employé.

10. Propriétés. — Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, avec facettes hémiédriques e^1 (fig. 68). Les cristaux sont anhydres, durs,

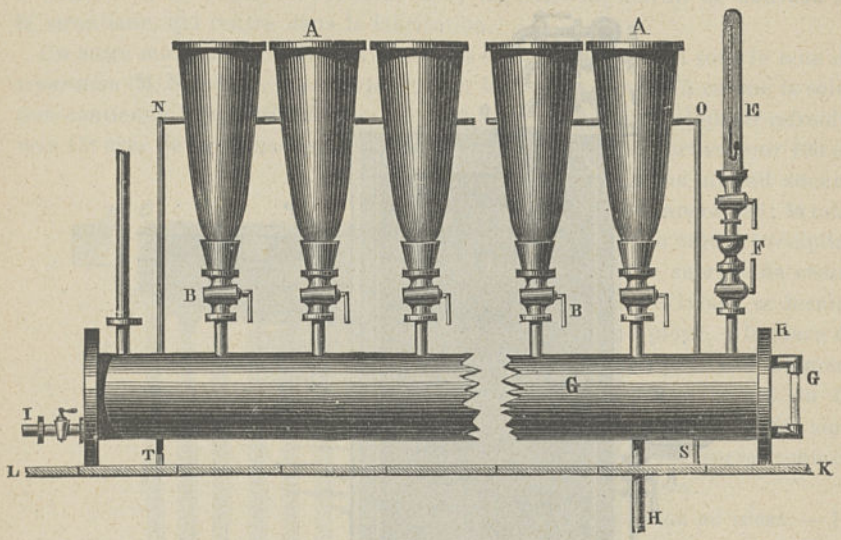


Fig. 67. — Clairçage et égouttage du sucre en pains.

inaltérables à l'air; ils apparaissent phosphorescents lorsqu'on les brise dans l'obscurité. Leur densité est 1,580 à 15°. Entre 0° et 100°, ils se dilatent d'un neuvième de leur volume. Leur chaleur spécifique est 0,301.

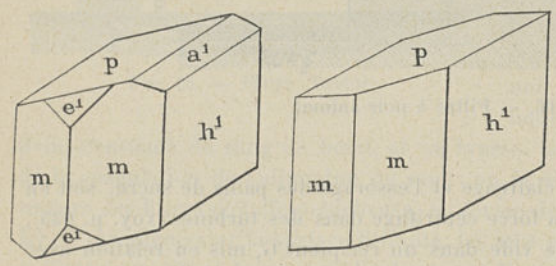


Fig. 68. — Formes cristallines du saccharose.

Le sucre est dextrogyre, sans phénomène de birotation. Son pouvoir rotatoire ne varie pas beaucoup avec la température, non plus qu'avec la concentration de la dissolution. En observant une liqueur à p grammes de sucre pour 100 de dissolution, dans des limites de concentration comprises entre 3 et 65 pour 100, le pouvoir rotatoire moléculaire du saccharose varie avec la concentration, conformément à la formule suivante : $\alpha_D = 69{,}962 - 4{,}86958p + 1{,}86145p^2$ (MM. Nasini et Villavecchia); on trouve ainsi $\alpha_D = +66°{,}51$ avec une dissolution à 10 pour 100. Une faible diminution du pouvoir rotatoire se manifeste avec l'élévation de la température, soit une diminution de 0°,0114 par degré de température (M. Andrews). La présence de certains sels minéraux, des chlorures alcalins ou alcalino-terreux en particulier, diminue l'action du sucre sur la lumière polarisée.

Le saccharose est très soluble dans l'eau ; sa dissolution s'effectue à 13° en absorbant — 0,8 Calorie pour 1 molécule (M. Berthelot). La densité des dissolutions augmente rapidement avec leur teneur en sucre; ce fait est utilisé pour déterminer au moyen du densimètre la richesse des dissolutions sucrées, en se fondant sur les données suivantes (M. Scheibler) ; celles-ci sont prises à 17°,5 et rapportées à l'eau à la même température, S étant le poids de sucre contenu dans 100 parties d'une dissolution de densité D :

S = 5	D = 1.01970	S = 35	D = 1.15411	S = 65	D = 1.31989
10	1.04014	40	1.17943	70	1.35088
15	1.06133	45	1.20565	75	1.38287
20	1.08329	50	1.23278	80	1.41586
25	1.10607	55	1.26086	85	1.44986
30	1.12907	60	1.28989	90	1.48486

Les dissolutions se sursaturent très fortement. Les poids S de sucre contenus dans 100 parties de dissolution saturée à diverses températures et de densité D (mesurée à + 17°,5) sont les suivants (M. Herzfeld) :

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
D	1.3149	1.3235	1.3327	1.3427	1.3535	1.3651	1.3775	1.3908	1.4049	1.4199	1.4359
S	64.18	65.38	67.09	68.70	70.42	72.25	74.18	76.22	78.36	80.61	82.97

Il est insoluble dans l'alcool absolu froid et dans l'éther ; il se dissout dans 80 parties d'alcool absolu bouillant ; il est plus soluble dans l'alcool ordinaire, qui constitue le meilleur dissolvant à employer pour obtenir une petite quantité de sucre de canne cristallisé.

11. Action de la chaleur. — Chauffé, le sucre de canne fond à 180° ; par refroidissement le liquide de fusion se prend en une masse solide et vitreuse (*sucre d'orge*). Si l'on n'a pas prolongé l'action de la chaleur, le sucre reste susceptible de cristalliser après dissolution ; il cristallise même peu à peu dans la masse vitreuse solide. Mais, si on l'a maintenu quelque temps à 160°, il se change en *glucose-d* et *lévulosane*, ce dernier principe étant un dérivé de déshydratation de la lévulose (Gélis) :

$$\underset{\text{Sucre de canne}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane}}{C^6H^{10}O^5}.$$

Si l'on a ajouté quelques centièmes d'eau, il se produit peu à peu de la glucose-*d* et de la lévulose, le saccharose s'intervertissant lentement (voy. p. 645). Si l'on chauffe longtemps à 160° le sucre fondu, ou si on le porte à une plus haute température, la glucose-*d* et la lévulosane s'altèrent à leur tour, en fournissant des principes d'abord jaunes, solubles, amers, dont le mélange constitue le *caramel*, puis noirs et insolubles. D'ailleurs la distillation sèche du sucre, qui commence vers 200°, donne des produits très nombreux, parmi lesquels figurent l'aldéhyde acétique, l'acétone, le furfurol, l'acroléine, l'aldéhyde benzoïque, divers acétones à poids moléculaires élevés, etc. Il reste finalement un résidu de charbon.

12. Hydrogène. — Hydrogéné par l'amalgame de sodium et l'eau, le sucre donne les produits d'hydrogénation de ses hexoses génératrices, la glucose-*d* et la lévulose.

13. Oxygène. — Les agents oxydants énergiques détruisent le sucre dans des réactions assez vives pour devenir dangereuses dans certaines conditions: le

sucre broyé avec un excès de bioxyde de plomb, ou de chlorure de chaux sec, de nitrate d'ammoniaque, de chlorate de potasse, etc., donne lieu à une sorte de déflagration ou même à une explosion. Les réactifs moins énergiques le transforment dans les mêmes produits que fournit l'oxydation de la glucose-*d* et de la lévulose.

Le sucre pur ne réduit pas, même à chaud, la liqueur cupropotassique, à moins qu'une ébullition prolongée ne détermine peu à peu son hydrolyse.

14. Acides. — L'action des acides sur le sucre de canne donne lieu à quatre ordres de phénomènes principaux : les acides se combinent au sucre de canne ; ou bien ils le changent en sucre interverti ; ou bien encore ils font suivre la formation du sucre interverti de sa réversion ; ou bien enfin ils le détruisent avec formation d'acide glucique et de produits bruns et humoïdes.

1° L'acide tartrique et les acides organiques volatils, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., chauffés entre 100° et 120° avec le sucre de canne, s'y combinent et forment des éthers composés. L'acide nitrique fumant s'y combine à froid (voy. p. 647).

2° Les acides minéraux étendus transforment le sucre de canne en un mélange à poids égaux de *glucose-d* et de *lévulose* :

$$\underset{\text{Sucre de canne}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

L'action est presque immédiate à 100°, même avec un acide au millième. Elle s'opère également à la température ordinaire, mais au bout d'un temps plus long. Pendant la réaction, la densité de la liqueur s'accroît sensiblement. La solution de sucre de canne, dextrogyre à l'origine, devient lévogyre, des poids égaux de glucose-*d* et de lévulose se produisant, et la lévulose étant plus lévogyre que la glucose-*d* est dextrogyre. Ce renversement du sens du pouvoir rotatoire, accompagné d'une diminution de sa valeur absolue, a fait donner par Biot, au mélange équimoléculaire de glucose et de lévulose ainsi obtenu, le nom de *sucre interverti*, et celui d'*interversion* à l'opération qui l'a produit. On substitue souvent aujourd'hui à ces expressions celles de *sucre inverti* et d'*inversion*, malgré que celles-ci comportent une symétrie dans le renversement, par conséquent une égalité des valeurs, qui n'existe pas.

Le pouvoir rotatoire du sucre interverti varie avec la nature et la concentration de l'acide employé. Après interversion par les acides forts, il est plus considérable que celui d'un mélange équimoléculaire de glucose-*d* pure et de lévulose pure ; on a vu, en effet, que les acides forts augmentent beaucoup le pouvoir rotatoire de la lévulose (voy. p. 619).

Le pouvoir rotatoire du sucre interverti par les acides faibles (acide formique, acide acétique) est moindre que celui provenant de l'action des acides forts, même très dilués ; il est précisément celui d'un mélange équimoléculaire de glucose-*d* pure et de lévulose pure. Dans le sucre interverti préparé avec les acides forts, le pouvoir rotatoire de la lévulose a été augmenté par le réactif (MM. Jungfleisch et Grimbert).

Le pouvoir rotatoire du sucre interverti varie surtout beaucoup, mais non d'une manière permanente, avec la température à laquelle on opère la détermination, l'activité de la lévulose s'amoindrissant fortement à mesure que

cette température s'élève et augmentant quand elle diminue (voy. p. 619) ; comme le pouvoir rotatoire de la glucose demeure sensiblement invariable, vers 90°, il se trouve égal en intensité à celui de la lévulose, et le sucre interverti est alors inactif sur la lumière polarisée; au-delà de ce point le sucre interverti devient dextrogyre.

Le gaz carbonique dissous sous une pression de quelques atmosphères produit l'interversion en deux ou trois semaines à la température ordinaire ; il l'effectue en moins d'une heure à la température de 100° (M. von Lippmann).

Certains sels, les chlorures terreux ou le chlorhydrate d'ammoniaque par exemple, intervertissent le sucre en dissolution dans l'eau.

Il ne semble pas que l'eau pure intervertisse le sucre de canne à froid, en dehors de l'intervention des micro-organismes. A 100°, même en présence de traces d'alcalis, le sucre est interverti peu à peu. L'action est plus sensible à 120° ; elle correspond alors à la destruction par heure de 28 centigrammes de sucre sur 100 grammes dissous dans 100 grammes d'eau ; à 130°, cette destruction atteint $1^{gr},20$.

3° Au contact des acides minéraux plus concentrés, le sucre interverti subit le phénomène de la *réversion*, lequel est surtout marqué pour la lévulose.

4° Par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique dilué à 10 ou 12 pour 100, le sucre donne du gaz carbonique, de l'acide formique, de l'acide lévulinique, du furfurol et des produits bruns, insolubles, dits *produits humiques*. Ceux-ci sont les anhydrides de divers acides et notamment de l'*acide humique*, $C^{18}H^{16}O^{7}$ (MM. Berthelot et André).

L'acide sulfurique étendu effectue une destruction analogue. Concentré, il carbonise le sucre dès la température ordinaire ; il en est de même de l'acide chlorhydrique, mais plus lentement. Les chlorures d'étain et d'antimoine agissent semblablement à 100°.

15. Alcalis. — Le sucre de canne se combine avec les alcalis et les bases puissantes : il n'est pas décomposé par elles, même à 100°. Au-dessus de cette température où se produit l'interversion par l'eau, il donne les dérivés colorés que fournissent la glucose-*d* et la lévulose.

Les combinaisons du sucre avec les alcalis sont nommées *saccharosides* ou *sucrates*, et quelquefois aussi *saccharates*, ce dernier nom prêtant à confusion avec les sels de l'acide saccharique. Les combinaisons avec les bases alcalino-terreuses sont surtout intéressantes par leur utilisation dans l'industrie.

1° Un *saccharoside barytique*, $C^{12}H^{22}O^{11},BaO$, ou *sucrate de baryte*, se précipite cristallin quand on ajoute une solution saturée et bouillante d'hydrate de baryte à une solution de sucre également bouillante; le mélange se prend en masse. Le sucrate de baryte, soit à 15°, soit à 100°, se dissout dans 48 fois son poids d'eau. Le gaz carbonique le décompose en carbonate de baryte et sucre, réaction qui a permis d'utiliser la faible solubilité du *sucrate de baryte* pour extraire le sucre des mélasses (voy. p. 639).

2° On connaît trois *saccharosides strontiques* dits aussi *sucrates de strontiane* : $C^{12}H^{22}O^{11},SrO + 5H^{2}O$; $3C^{12}H^{22}O^{11},2SrO$; $C^{12}H^{22}O^{11},2SrO$. Le dernier se produit à l'ébullition, en présence d'un excès d'hydrate de strontiane, et se sépare à l'état d'une masse cristalline, insoluble, devenant grenue peu à peu (M. Schei-

bler). Il est employé, plus fréquemment que le composé barytique, mais de façon analogue, à l'extraction du sucre des mélasses.

3° De nombreux *saccharosides calciques* ou *sucrates de chaux* ont été isolés. L'eau sucrée dissout abondamment l'hydrate de chaux ; la liqueur alcaline, saturée de chaux, se décompose à l'ébullition et donne un précipité insoluble à chaud de *sucrate tricalcique*, $C^{12}H^{22}O^{11},3\,CaO + 3\,H^2O$, soluble dans l'eau sucrée et seulement dans 100 parties d'eau froide ; si on laisse refroidir la liqueur alcaline primitive, contenant le sucrate précipité, ce dernier se redissout (Peligot).

En ajoutant de l'alcool à une solution de chaux dans l'eau sucrée, on obtient, suivant que la solution renferme ou non un excès de chaux, le *sucrate dicalcique*, $C^{12}H^{22}O^{11},2\,CaO + 4\,H^2O$, ou le *sucrate monocalcique*, $C^{12}H^{22}O^{11},CaO + 2\,H^2O$.

Tous les sucrates de chaux sont décomposés par le gaz carbonique. Dans certaines conditions, ce dernier étant employé en quantité insuffisante pour carbonater toute la chaux, il se forme des *sucrocarbonates de chaux*, $C^{12}H^{22}O^{11},3\,CaCO^3,2\,Ca(OH)^2$, par exemple.

16. En précipitant une solution concentrée de sucre par l'acétate de plomb ammoniacal, il se précipite un *saccharoside plombique*, $C^{12}H^{22}O^{11},PbO + H^2O$, cristallisé en petites aiguilles groupées en sphères.

En présence du sucre, les sels de sesquioxyde de fer ou de chrome et les sels de cuivre ne sont pas précipités par les alcalis.

17. Certains sels métalliques s'unissent au sucre, spécialement les chlorures ; c'est ainsi qu'on obtient, par dissolution simultanée, suivie de cristallisation, le composé cristallisé $C^{12}H^{22}O^{11},2\,NaCl$, dit *sucrate de chlorure de sodium* (Peligot).

18. Action des enzymes. — Sous l'influence d'un enzyme, l'*invertine*, le sucre de canne s'intervertit. L'invertine est un principe albuminoïde, produit par la levure de bière (M. Berthelot). En écrasant et triturant la levure de bière dans un mortier, délayant la masse dans l'eau et filtrant, on a un liquide qui, ajouté à une solution de sucre, l'hydrolyse assez promptement, surtout entre 30° et 40°. Le même liquide, additionné d'alcool, fournit l'invertine sous la forme de flocons insolubles ; ceux-ci recueillis sur un filtre et repris par l'eau donnent une dissolution capable d'intervertir le sucre, même en liqueur faiblement alcaline. Chauffées, les dissolutions d'invertine perdent leur activité spéciale vers 65° ou 70°.

L'invertine est fournie également par d'autres végétaux cryptogamiques, tels que le *Mucor racemosus*, le *Penicillium glaucum*, l'*Aspergillus niger*, l'*A. orizæ*, etc.

Un enzyme analogue existe dans les fruits sucrés et y détermine l'interversion du sucre de canne.

D'autres enzymes, par exemple la *diastase* de l'orge germée, la *pancréatine* du pancréas, la *glycase* du maïs (voy. p. 595), etc., ne provoquent pas l'hydrolyse du sucre de canne.

19. Fermentations. — En général, le sucre ne subit la *fermentation alcoolique* que sous l'action des micro-organismes de cette fermentation qui sécrètent l'invertine ; il n'est pas, en effet, directement fermentescible, mais il le devient après avoir été décomposé par l'invertine des levures (M. Berthelot). Certains microbes autres que les levures alcooliques, dont on a cité plus haut quelques exemples

comme produisant des enzymes analogues ou identiques à l'invertine, hydrolysent le sucre. Par exception, les *Monilia candida* et *M. javanica*, qui ne secrètent pas d'invertine, donnent directement la fermentation alcoolique du sucre (M. Hansen).

On a observé qu'une levure, encore mal déterminée, opère la fermentation alcoolique du sucre en développant de l'alcool méthylique en même temps que les produits ordinaires de cette fermentation (M. Marcano).

Les ferments lactiques et butyriques exercent sur le saccharose la même action que sur les hexoses génératrices ; on constate la formation préalable de ces dernières sous l'action de ces ferments, mais on n'a pu reconnaître la présence d'un enzyme sécrété par ceux-ci.

Le sucre de canne subit avec une facilité spéciale les *fermentations visqueuses*. Sous l'action du *Micrococcus gelatinosus* (M. Binz), dont les germes sont très répandus dans l'air, une solution de sucre au dixième, mais non de glucose, donne de l'*acide lactique*, $C^3H^6O^3$, et de la *dextrane*, $(C^6H^{10}O^5)^n$. La dextrane (voy. p. 674) rend visqueuse la liqueur produite.

Le *Leuconostoc mesenteroïdes* produit une réaction analogue. D'autres microbes (*Micrococcus gommosus*, *Bacillus gommosus*, *B. viscosus sacchari*, etc.) réalisent des dédoublements producteurs de dextrane, de gaz carbonique, de mannite, etc.

20. Éthers. — L'action décomposante des acides sur le saccharose apporte des difficultés particulières à son éthérification. On connaît cependant des éthers du sucre de canne ; nous en citerons quelques-uns.

L'*éther tétranitrique*, $C^{12}H^{18}O^7(AzO^3)^4$ (Schœnbein), s'obtient en ajoutant peu à peu du sucre en poudre à un mélange, refroidi à 0°, d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumants. Il se sépare en aiguilles soyeuses, tellement fines qu'elles constituent une masse mucilagineuse. Il est explosif (*vixorite*).

L'*éther octonitrique*, $C^{12}H^{14}O^3(AzO^3)^8$ (M. Elliot), s'obtient vers 15°, avec le même mélange acide, pris au maximum de concentration et contenant un excès d'acide sulfurique ; il se sépare avec la même apparence que le précédent. Il détone quand on le chauffe.

L'*éther octacétique*, $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$ (M. Herzfeld), se forme dans l'action de l'anhydride acétique en présence de l'acétate de soude sec. Il constitue de fines aiguilles fusibles à 67°, presque insolubles dans l'eau.

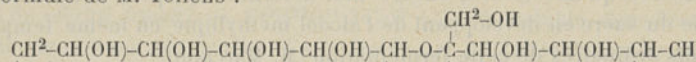
21. Le sucre se combine avec un grand nombre de substances organiques, en éliminant de l'eau, pour former des composés analogues aux glucosides, les *saccharosides*. Toutefois il est difficile de distinguer ces saccharosides des glucosides correspondants et de déterminer s'ils dérivent réellement du sucre de canne ou des hexoses génératrices du sucre de canne ; tous conduisent, en effet, par hydrolyse, à un résultat final constant, le saccharose s'hydrolysant en même temps que son composé.

Avec les aldéhydes cependant, le sucre donne directement des combinaisons spéciales, différentes de celles engendrées par les hexoses.

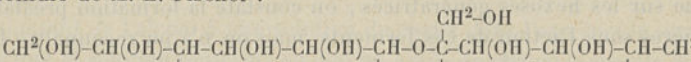
22. Le sucre de canne ne forme avec la phénylhydrazine ni hydrazone, ni osazone. Ce fait, rapproché de ce qu'il est dépourvu de propriétés réductrices, porte à penser que les fonctions aldéhydiques des hexoses génératrices disparaissent dans la réaction qui lui donne naissance. En tenant compte, d'autre part, de ce

que l'éthérification dénonce le sucre comme un alcool octatomique, on a proposé de le représenter par des formules telles que les suivantes, dans lesquelles les fonctions aldéhydiques se trouvent supprimées en même temps qu'une fonction alcoolique, lors de la combinaison de la glucose et de la lévulose.

Formule de M. Tollens :



Formule de M. E. Fischer :



23. Dosage par fermentation. — Le sucre de canne peut être dosé dans ses dissolutions en déterminant le volume de gaz carbonique résultant de sa fermentation alcoolique. On opère comme pour la glucose (voy. p. 603) qui ne saurait être distinguée ici du sucre de canne. Toutefois le résultat calculé en glucose doit être multiplié par 342 : 360 = 0,95, puisque 360 grammes d'hexoses ($2\,C^6H^{12}O^6 = 360$) résultent de l'interversion de 342 grammes de sucre ($C^{12}H^{22}O^{11} = 342$).

24. Dosage par le polarimètre. — Le sucre de canne peut être dosé avec plus de précision, par l'observation polarimétrique directe, dans les solutions qui ne contiennent pas d'autre substance capable de modifier son action sur la lumière polarisée : son pouvoir rotatoire est, en effet, exactement connu (voy. p. 642), et la déviation observée est proportionnelle au poids du sucre dissous.

L'*interversion par les acides* permet aussi de doser le sucre de canne au moyen du polarimètre. Toutefois cette opération doit être faite dans des conditions bien déterminées, ces conditions influant sur la valeur de α_D pour le sucre interverti (voy. p. 644). En ajoutant à la liqueur sucrée 10 pour 100 d'acide chlorhydrique et portant à 68° dans l'espace de dix minutes (Clerget), pour des concentrations de 16 à 17 pour 100, la déviation a, observée avant l'interversion, devient après l'interversion $a \times 0{,}4419$ à 0°, ou $a \times 0{,}3666$ à 15°, etc. ; d'une façon générale, avec le sucre pur on observe sensiblement la relation $\frac{D}{D + D'} = \frac{100}{144 - 0{,}5t}$, D étant la déviation sans interversion, D' la déviation après interversion dans une liqueur de même concentration, et t la température. Le résultat s'écarte d'autant plus de ce rapport que le sucre est davantage souillé de matières étrangères.

On se sert aussi du polarimètre et de l'interversion pour doser le sucre dans des produits où il se trouve accompagné de la glucose-*d*, du sucre interverti, ou même de la glucose-*d* et de la lévulose mélangées dans des proportions autres que celles du sucre interverti. L'augmentation importante du pouvoir rotatoire de la lévulose préexistante, résultant de l'action exercée sur cette substance par les acides forts pendant l'interversion (voy. p. 619), diminue beaucoup la précision des résultats.

25. Dosage par le tartrate cupropotassique. — Le tartrate de cuivre alcalin n'est pas réduit sensiblement par le sucre de canne à 100° ; tandis qu'il est réduit par la glucose-*d* et la lévulose. Il permet donc de doser directement ces dernières en présence du sucre de canne (voy. p. 600).

D'autre part, si sur un échantillon distinct on intervertit le sucre de canne, et qu'on pratique ensuite sur lui un nouveau dosage, la différence entre les deux résultats multipliée par 0,95 (voy. p. 648) exprime le poids du sucre de canne.

Dans les mélanges complexes il est bon de contrôler les divers procédés de dosage les uns par les autres.

§ 3. — Tréhalose.

$C^{12}H^{22}O^{11}$. $COH-[CH(OH)]^4-CH^2-O-CH^2-[CH(OH)]^4-COH$.

1. Le tréhalose, *tréhabiose* ou *mycose*, a été découvert par M. Berthelot dans une manne particulière, le *tréhala*, que l'on recueille en Syrie et en Perse à la surface d'un *Echinops*, et qui est formée par le nid maçonné d'un coléoptère, le *Larinus nidificans*. Il a été retrouvé depuis dans le seigle ergoté (Mitscherlich), dans la plupart des champignons (M. Müntz, M. Bourquelot) et dans quelques moisissures (M. Bourquelot). Il abonde dans certains champignons au moment où on les récolte (1 pour 100 dans le *Lactarius piparatus*), mais disparaît en quelques heures; il est alors remplacé par la glucose, le végétal contenant un enzyme, la *tréhalase*, qui hydrolyse rapidement le tréhalose; en insolubilisant la tréhalase par immersion des morceaux de champignon frais dans l'alcool bouillant, on empêche la transformation de s'accomplir (M. Bourquelot).

2. Préparation. — Le tréhala contenant un polysaccharide insoluble dans l'alcool, le *tréhalum*, on traite cette manne par l'alcool bouillant et on filtre : le tréhalose cristallise par refroidissement.

3. Propriétés. — Le tréhalose cristallise avec 2 molécules d'eau, en beaux octaèdres rectangulaires, brillants, durs, fusibles à 100°, perdant leur eau de cristallisation à 130° en se solidifiant ; anhydre, il fond à 210°. Il est sucré, très soluble dans l'eau (1 partie dans 1,7 partie d'eau), presque insoluble dans l'alcool absolu et froid. Il est fortement dextrogyre : $\alpha_D = +197°,3$, sans birotation.

4. Le tréhalose est une saccharobiose dérivée d'une seule hexose, la *glucose-d*. Les acides minéraux dilués l'hydrolysent lentement à 100° et le changent en 2 molécules de cette glucose :

$$\underset{\text{(Tréhalose)}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2\,\underset{\text{(Glucose-}d\text{)}}{C^6H^{12}O^6}$$

Le tréhalose ne réduit pas le réactif cupropotassique.

Les levures alcooliques ordinaires n'agissent pas sur la solution de tréhalose, mais certains microbes anaérobies (*Mucor mucedo*, *Æthalium septicum*, etc.) lui font subir la fermentation alcoolique (M. Müntz). L'invertine de la levure est en effet sans action sur le tréhalose; il en est de même de l'émulsine et de la diastase. La tréhalase, dont il a été question plus haut, l'hydrolyse très rapidement; cet enzyme existe dans diverses moisissures, l'*Aspergillus niger* par exemple (M. Bourquelot). Une substance produisant le même dédoublement est sécrétée par l'intestin grêle.

La potasse et la baryte n'altèrent point le tréhalose à 100°; l'acétate de plomb ammoniacal n'agit pas sur ses solutions concentrées.

Certains acides organiques (stéarique, benzoïque, acétique) éthérifient le tréhalose à 100° (M. Berthelot). En présence du chlorure de zinc, l'anhydride acétique le change en *tréhalose octacétique*, $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$, cristallisé, fusible à 97°-98°.

La phénylhydrazine ne donne avec le tréhalose ni hydrazone ni osazone.

§ 4. — Lactose ou sucre de lait.

$C^{12}H^{22}O^{11}$. $COH-[CH(OH)]^4-CH^2-O-CH^2-[CH(OH)]^4-COH$.

1. Le sucre de lait, appelé quelquefois *lactine*, a été découvert dans le lait, en 1615, par Fabrizio Bartoletti. Il se trouve également dans les végétaux, notamment dans les fruits du sapotillier (*Sapota achras*) (M. G. Bouchardat). C'est une saccharobiose dérivée de la *glucose-d* et de la *galactose-d*.

2. Préparation. — Pour préparer le sucre de lait, on se sert du petit-lait provenant de la fabrication du fromage. En Suisse, où on le produit principalement, on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et l'on abandonne la masse dans un endroit froid. Le sucre de lait se dépose lentement sous forme de petits cristaux durs et colorés. On le purifie en le faisant recristalliser plusieurs fois et en décolorant ses solutions par le noir animal.

3. Propriétés. — Le sucre de lait cristallise avec 1 molécule d'eau en prismes rhomboïdaux droits, hémiédriques, durs, opaques, faiblement sucrés. Sa densité est 1,534. Il se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 6 parties d'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Par ébullition rapide de ses solutions concentrées il se sépare en petits cristaux anhydres, qui disparaissent à froid.

Le sucre de lait est dextrogyre. Le pouvoir rotatoire, rapporté au sucre hydraté, est $\alpha_D = +\,52°,53$; par rapport au sucre anhydre, il est $\alpha_D = +\,55°,3$. Ces chiffres sont applicables à 20° aux liqueurs ne contenant pas plus de 36 grammes de lactose pour 100 centimètres cubes; en observant à chaud, le pouvoir rotatoire est moindre. Il est plus grand de moitié environ dans les premiers moments de la dissolution. Sous l'influence des acides, il augmente de près d'un tiers par suite de la formation simultanée de la galactose-*d* et de la glucose-*d*.

4. Chaleur. — Le sucre de lait ne perd son eau de cristallisation que vers 150°. Sec ; il fond à 203°,5, mais, dès 170°, il se colore peu à peu; au dessus, il se change en acides bruns, analogues aux dérivés de la saccharose, mais susceptibles de fournir de l'acide mucique à l'oxydation par l'acide nitrique, comme le fait la galactose elle-même.

5. Hydrogène. — Sous l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, le sucre de lait fournit les produits d'hydrogénation des hexoses qui le constituent, la glucose-*d* et la galactose-*d* (M. G. Bouchardat).

6. Oxygène. — De même, avec les oxydants, il fournit les produits d'oxydation de ses générateurs: acide mucique (35 à 40 pour 100 par l'acide nitrique dilué), acide saccharique, acide galactonique-*d*, acide tartrique, acide oxalique, etc. Toutefois, au moyen de l'eau bromée, il s'oxyde sans se dédoubler et produit l'*acide lactobionique*, $C^{12}H^{22}O^{12}$, acide monobasique, que l'émulsine hydrolyse en donnant la *galactose* et l'*acide gluconique-d* (MM. E. Fischer et Meyer) :

$$\underset{\text{Lactose}}{COH-[CH(OH)]^4-CH^2-O-CH^2-[CH(OH)]^4-COH} + O = \underset{\text{Acide lactobionique}}{COH-[CH(OH)]^4-CH^2-O-CH^2-[CH(OH)]^4-CO^2H};$$

$$\underset{\text{Acide lactobionique}}{COH-[CH(OH)]^4-CH^2-O-CH^2-[CH(OH)]^4-CO^2H} + H^2O = \underset{\text{Galactose}}{COH-[CH(OH)]^4-CH^2-OH} + \underset{\text{Acide gluconique}}{CH^2(OH)-[CH(OH)]^4-CO^2H}.$$

Le lactose réduit à froid le sel d'argent ammoniacal. A chaud, il réduit directement le tartrate cupropotassique ; il faut 10 parties de lactose pour réduire le poids de cuivre réduit par 7 parties de glucose. Après ébullition prolongée avec les acides minéraux dilués, le produit a le même pouvoir réducteur que la glucose.

7. Acides. — L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dilués hydrolysent, en effet, à l'ébullition, mais lentement, le sucre de lait ; ils le transforment en *galactose-d* et *glucose-d*, mélangées à molécules égales :

$$\underset{\text{Lactose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Galactose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6}.$$

Plus concentrés et par ébullition prolongée, ils donnent les produits de destruction des deux hexoses.

8. Bases. — Les bases énergiques s'unissent à froid au sucre de lait pour former des composés fort altérables ; une solution de lactose, additionnée de potasse, brunit à l'ébullition. Au contact de l'hydrate de chaux en excès, le lactose subit des transformations analogues à celle de la glucose-*d* et de la galactose-*d* ; il se forme à la fois la *métasaccharine* (voy. p. 601) et un isomère, l'*isosaccharine* (MM. Kiliani et Sanda).

La phénylhydrazine le transforme à froid en *phényllactosehydrazone*, $C^{12}H^{22}O^{10}{=}Az^2H{-}C^6H^5$, sirupeuse, précipitable de sa dissolution aqueuse par l'alcool éthéré. A chaud et en excès, elle donne la *phényllactosazone*, $C^{12}H^{20}O^9(=Az^2H{-}C^6H^5)^2$; celle-ci colore la liqueur en rouge et cristallise par le refroidissement en aiguilles jaunes, fusibles vers 200° (M. E. Fischer). L'acide chlorhydrique fumant change la phénylactosazone en *lactosone*, $C^{12}H^{20}O^{11}$, une aldocétose que l'ébullition avec les acides étendus dédouble en *glucosone* (voy. p. 602) et *galactose-d* :

$$\underset{\text{Lactosazone}}{COH{-}[CH(OH)]^4{-}CH^2{-}O{-}CH^2{-}[CH(OH)]^3{-}C(=Az^2H{-}C^6H^5){-}CH{=}Az^2H{-}C^6H^5} + 2HCl + 2H^2O$$

$$= \underset{\text{Lactosone}}{COH{-}[CH(OH)]^4{-}CH^2{-}O{-}CH^2{-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH} + \underset{\text{Chl. de phénylhydrazine}}{2HCl{=}Az^2H^3{-}C^6H^5}.$$

$$\underset{\text{Lactosone}}{COH{-}[CH(OH)]^4{-}CH^2{-}O{-}CH^2{-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH} + H^2O$$

$$= \underset{\text{Galactose}}{COH{-}[CH(OH)]^4{-}CH^2(OH)} + \underset{\text{Glucosone}}{CH(OH){-}[CH(OH)]^3{-}CO{-}COH}.$$

Toutefois cette réaction, comme celle indiquée plus haut relativement à l'acide lactobionique, montre que, dans le lactose, la fonction aldéhydique de la molécule glucosique reste inaltérée et demeure susceptible de réagir comme à l'ordinaire, tandis que la fonction aldéhydique de la galactose ne réagit plus sur la phénylhydrazine. C'est en se fondant sur ces considérations que la formule suivante, dont la partie finale a pour origine la formule de la glucose, a été proposée par M. E. Fischer pour représenter le lactose :

$$CH^2(OH){-}CH(OH){-}\underbrace{CH{-}[CH(OH)]^2{-}CH{-}O{-}CH^2{-}[CH(OH)]^4{-}COH}_{O}.$$

9. Ferments. — Les principaux ferments employés en Europe à la production de l'alcool éthylique n'agissent pas sur le lactose pur lorsqu'ils ont été cultivés à l'état de pureté ; le lactose est cependant susceptible de fournir de l'alcool par fermentation. Au Caucase et dans le Turkestan, on prépare avec le lait de vache ou de jument des liqueurs alcooliques, dans la production desquelles

certains ferments alcooliques et une bactérie (*Dispora caucasica*) effectuent la transformation du sucre de lait en alcool et gaz carbonique.

Le lactose subit la fermentation lactique et la fermentation butyrique.

Deux *Micrococcus*, souvent introduits dans le lait par l'atmosphère, effectuent sur le sucre de lait des fermentations visqueuses particulières, avec production d'une matière gommeuse, mais non de mannite ni de gaz carbonique (voy. p. 605).

10. Éthers. — Le lactose forme des éthers analogues à ceux du saccharose. MM. Schützenberger et Naudin ont obtenu un *éther octacétique*, $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$, cristallisable en petites tables, insoluble dans l'eau, fusible vers 95°.

11. Acide cyanhydrique. — Une solution de lactose, additionnée d'acide cyanhydrique et de quelques gouttes d'ammoniaque, est chargée après vingt-quatre heures de *nitrile lactosecarbonique*, fournissant par hydratation l'*acide lactosecarbonique*, $C^{12}H^{21}O^{11}$-CO^2H, monobasique ; ce dernier, hydrolysé, se dédouble en *galactose-d* et *acide glucoheptonique-α*, $C^7H^{14}O^8$:

$$\underset{\text{Lactose}}{COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH} + CAzH = \underset{\text{Nitrile lactosecarbonique}}{COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH(OH)\text{-}CAz} ;$$

$$\underset{\text{Nitrile lactosecarbonique}}{COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH(OH)\text{-}CAz} + 2H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Acide lactosecarbonique}}{COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H} ;$$

$$\underset{\text{Acide lactosecarbonique}}{COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H} + H^2O = \underset{\text{Galactose}}{COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2(OH)} + \underset{\text{Acide glucoheptonique}}{CH^2(OH)\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H}.$$

§ 5. — Maltose.

$C^{12}H^{22}O^{11}$. $COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$.

1. Le maltose, *maltobiose*, *ptyalose* ou *céréalose*, a été découvert par Dubrunfaut en 1847 ; il a été étudié surtout par M. O'Sullivan, par MM. Musculus, Gruber et Méring, ainsi que par M. Soxhlet. C'est une saccharobiose dérivée de la *glucose-d*. On rencontre le maltose dans les urines, pendant certaines maladies du pancréas, ainsi que dans le foie. Il paraît répandu dans l'organisme végétal.

2. Formations. — 1° L'enzyme du malt, la *diastase*, hydrolyse l'*amidon* en formant, entre autres produits, du maltose :

$$\underset{\text{(Amidon)}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + \frac{n}{2}H^2O = \frac{n}{2}\underset{\text{(Maltose)}}{C^{12}H^{22}O^{11}}.$$

L'action est surtout active vers 60° ; il se forme alors à peu près 2 parties de maltose pour 1 partie de dextrine et d'isomaltose ; entre 60° et 70° l'isomaltose devient notablement plus abondant.

L'enzyme de la salive, la *ptyaline*, exerce une action semblable, extrêmement rapide vers 40° ; d'autres enzymes de l'économie animale, la *pancréatine* en particulier, saccharifient aussi l'amidon de la même manière. Le maltose se produit encore par l'action de certains enzymes fournis par les moisissures et divers microbes.

2° L'amidon hydrolysé par les acides donne finalement et presque unique-

ment la glucose-*d*; tout d'abord il se forme des dextrines et du maltose, l'hydrolyse du maltose donnant ensuite, comme on le verra plus loin, de la glucose-*d* (Dubrunfaut).

3° Le maltose résulte encore de l'hydrolyse des *dextrines*, $(C^6H^{10}O^5)^n$, par la diastase ou par les enzymes de diverses levures (*Saccharomyces pastorianus*, *S. ellipsoïdeus* et non *S. cerevisiæ*).

4° Le *glycogène*, matière analogue aux dextrines, qui se rencontre dans le foie et dans les muscles, est transformé en maltose, mélangé de glucose et d'isomaltose, par la ptyaline, la diastase et la pancréatine.

3. Préparation. — On prend 2 kilogrammes de fécule que l'on délaye à froid dans 9 litres d'eau; on transforme le mélange en empois par chauffage au bain-marie; on ajoute à l'empois refroidi vers 60° une macération préparée à 40° avec 140 grammes de malt pulvérisé et un peu d'eau; enfin on laisse en contact à 60° pendant une heure. On porte à l'ébullition, on filtre, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool à 90 centièmes bouillant. L'extrait alcoolique filtré, puis concentré, se prend au bout de quelques jours en une masse solide de maltose cristallisé. On essore les cristaux, on les lave à l'alcool méthylique froid et on les fait recristalliser dans l'alcool ordinaire à 85 centièmes (M. Soxhlet).

4. Propriétés. — Le maltose cristallise en fines aiguilles groupées, contenant 1 molécule d'eau qu'il perd lentement à 100°. Desséché, il est très hygroscopique. Il est très soluble dans l'eau, et un peu moins soluble dans l'alcool fort que la glucose.

Il est dextrogyre: $\alpha_D = +137°$ environ, avec hémirotation marquée (voy. p. 586); ce pouvoir diminue quand la température s'élève: une dissolution de maltose à p pour 100 et à la température $t°$, donne $\alpha_D = 140°,375 - 0,01837\,p - 0,095\,t$.

Dès 110°, le maltose se colore; sa décomposition par la chaleur donne les mêmes produits que celle de la glucose-*d*.

Les acides dilués et chauds transforment facilement le maltose en glucose, mais moins rapidement qu'ils n'agissent sur le sucre de canne; en trois heures, l'acide sulfurique dilué à 3 pour 100 change en glucose, à 100°, 99 parties de maltose sur 100:

$$\underset{\text{(Maltose)}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2\,\underset{\text{(Glucose)}}{C^6H^{12}O^6}.$$

La diastase n'hydrolyse pas le maltose; il en est de même de l'invertine de la levure, de l'enzyme de l'*Aspergillus niger*, ou de l'émulsine des amandes. Par contact prolongé, la pancréatine et la ptyaline finissent par le transformer en glucose. Il est nettement hydrolysé et changé en glucose par un enzyme présent dans l'intestin grêle et sécrété par diverses moisissures, la *maltase* (M. Bourquelot).

L'oxydation par le brome donne l'*acide maltobionique*, isomère et analogue de l'acide lactobionique (voy. p. 650).

Le maltose réduit directement et rapidement la liqueur cupropotassique; la quantité d'oxydule réduit varie avec la dilution; elle est comprise entre 61 et 66,7, celle réduite par la glucose étant 100; la réduction étant arrêtée, si on filtre et qu'on traite la liqueur par un acide, celle-ci réduit de nouveau et abondamment le réactif cuivrique alcalin. La solution de maltose ne réduit pas l'acétate de cuivre par ébullition prolongée, alors que la glucose le réduit (M. Barfoed).

Les alcalis brunissent le maltose à chaud comme la glucose-*d*.

La phénylhydrazine forme la *phénylmaltosazone*, $C^{12}H^{20}O^9(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, qui cristallise par refroidissement la liqueur; cette osazone est en aiguilles jaunes, fusible à 206°; elle est analogue à la lactosazone (voy. p. 651). L'acide chlorhydrique fumant détruit la phénylmaltosazone en donnant la *maltosone*, $C^{12}H^{20}O^{11}$, analogue de la lactosone (voy. p. 651).

5. Éthers. — Le maltose forme des éthers. L'ébullition avec l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de soude sec, le change en *éther octacétique*, $C^{12}H^{14}O^3(C^4H^3O^2)^8$, cristallisé, fusible à 157°.

6. Fermentations. — La plupart des *levures alcooliques* décomposent le maltose en alcool et gaz carbonique, presque aussi rapidement que la glucose-*d*. Cette propriété est utilisée constamment dans l'industrie pour certaines productions d'alcool. Le maltose subit facilement aussi la *fermentation lactique* et la *fermentation butyrique*. Le *Leuconostoc mesenteroïdes* le change en acide lactique, sans formation de matière visqueuse.

La faculté que possède le maltose de subir directement la fermentation alcoolique est l'origine de l'application la plus importante de cette substance; il s'agit de la fabrication de la bière et de celle de l'alcool au moyen des céréales. Avec de l'eau, des celluloses, des principes protéiques et des matières minérales, l'orge contient 64 ou 65 pour 100 d'amidon. Quand on la fait germer, dans le *maltage*, il se développe un enzyme, la *diastase*. Si l'on vient ensuite à traiter l'orge germée, le *malt*, par l'eau, la diastase change l'amidon en maltose, isomaltose et dextrines. Une coction ayant détruit l'enzyme et séparé les albuminoïdes, on obtient le *moût* qui, refroidi, subit la fermentation alcoolique. Les dextrines non saccharifiées donnent au liquide fermenté la propriété de former une mousse persistante.

Dans la fabrication de l'alcool on cherche à transformer en alcool l'isomaltose et les dextrines, qui constituent une proportion importante du produit; aussi évite-t-on de détruire la diastase par la chaleur avant d'ensemencer le liquide de ferment. L'action de la diastase se continue alors sur les dextrines et sur l'isomaltose durant la fermentation; elle les change peu à peu en maltose que le ferment dédouble en alcool et gaz carbonique.

§ 6. — Isomaltose.

$C^{12}H^{22}O^{11}$. $COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}COH$.

1. Aperçu depuis longtemps à l'état de mélange complexe, l'isomaltose a été isolé par M. E. Fischer et défini par lui comme une saccharobiose dérivée de la *glucose-d*, très voisine du maltose par conséquent. Il se distingue surtout de ce dernier par sa résistance aux ferments alcooliques et par son osazone.

2. Formations. — Il se forme : 1° synthétiquement, en même temps que des dextrines, quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur la *glucose-d* (MM. Grimaux et Lefèvre, M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{(Glucose)}}{2\,C^6H^{12}O^6} = C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O.$$

2° Dans la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique, saccharification dont la glucose-*d* est le produit principal (voy. p. 595); l'isomaltose abonde surtout dans les produits obtenus après une action prolongée de l'acide. On a désigné

antérieurement sous le nom de *gallisine* les produits qui ne sont pas détruits dans la fermentation alcoolique du *sirop de fécule* (voy. p. 595) ; or la gallisine est un mélange d'isomaltose et de dextrines; comme elle ne se forme qu'en très faible proportion quand on saccharifie l'amidon par les acides faibles, ou quand l'action de l'acide fort n'est pas prolongée, on est conduit à penser qu'elle est, ici encore, un produit synthétique, formé par *réversion* aux dépens de la glucose engendrée d'abord (M. Scheibler et Mittelmeier).

3° Dans l'action de la diastase sur l'amidon; étant peu fermentescible, l'isomaltose subsiste dès lors dans la bière où sa proportion atteint 25 à 30 pour 100 de l'extrait sec (M. Lintner).

4° Dans l'hydrolyse du *glycogène*, $(C^6H^{10}O^5)^n$, par la ptyaline ou la pancréatine (MM. Külz et Vogel).

3. Préparation. — On dissout 100 grammes de glucose-*d* dans 400 grammes d'acide chlorhydrique de densité 1,19; après quinze heures de contact vers 15°, on ajoute 4 kilogrammes d'alcool absolu; on sépare le précipité de dextrines, et on ajoute à la liqueur de l'éther qui précipite l'isomaltose et la glucose. Le précipité est recueilli et dissous dans l'eau ; la liqueur étant soumise à l'action de la levure de bière, la glucose se détruit, mais l'isomaltose ne fermente pas. On peut le précipiter à l'état d'osazone par l'acétate de phénylhydrazine, en chauffant pendant une heure et demie (M. E. Fischer).

On peut encore l'extraire des produits de l'action de la diastase sur l'amidon cuit, lorsque la saccharification a été effectuée entre 65° et 70° et que la diastase n'a pas été employée en très grand excès. On évapore à sec, on reprend l'extrait par 10 parties d'alcool à 80°, on filtre, on distille l'alcool, et on fait fermenter le résidu en le délayant dans l'eau chargée de levure de bière (2 pour 100 de la matière sèche); après vingt heures on filtre, on décolore au noir, on évapore à sec et on reprend par l'alcool à 90°, qui ne dissout sensiblement que l'isomaltose. On précipite ce dernier par l'alcool absolu (MM. Lintner et Düll).

4. Propriétés. — L'isomaltose peut être obtenu cristallisé dans l'alcool méthylique; il forme des cristaux durs, contenant 1 molécule d'eau de cristallisation. De l'alcool éthylique absolu, il se sépare en flocons blancs, qui ne tardent pas à se rassembler en une masse sirupeuse, laquelle finit par se solidifier. Il a une saveur très sucrée et est fort hygroscopique. Il est extrêmement soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool à 80 centièmes, peu soluble dans l'alcool à 95 centièmes. Il est dextrogyre: $\alpha_D = +140°$.

Il est fort altérable par la chaleur : dès 65°, il jaunit peu à peu ; il fond vers 200° en se détruisant ; sa solution aqueuse se colore à 100°.

Il réduit la liqueur cupropotassique : 100 parties produisent autant d'oxydule de cuivre que 80 parties de maltose. Les alcalis l'altèrent très rapidement.

Les acides minéraux dilués et bouillants changent l'isomaltose en *glucose-d:*

$$\underset{\text{(Isomaltose)}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2\,\underset{\text{(Glucose)}}{C^6H^{12}O^6}$$

Il subit difficilement la fermentation alcoolique ; divers ferments alcooliques ne le font pas fermenter du tout.

Un excès de diastase le change peu à peu, mais complètement, en maltose.

L'acétate de phénylhydrazine le transforme à chaud en *phénylisomaltosazone*, $C^{12}H^{20}O^9(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, qui se sépare, lors du refroidissement, en flocons de fines

aiguilles jaunes, fusibles à 150°-153°. L'acide chlorhydrique change cette osazone en *isomaltosone*, $C^{12}H^{20}O^{11}$, que l'hydrolyse dédouble en *glucose-d* et *glucosone-d*. Cet ensemble de réactions est analogue à celui fourni par la phényllactosazone (voy. p. 651).

§ 7. — Saccharobioses diverses.

1. Mélibiose, $C^{12}H^{22}O^{11}$. — Le mélibiose ou *raffinobiose* dérive de la *glucose-d* et de la *galactose-d* (MM. Scheibler et Mittelmeyer). Il se forme, en même temps que la *lévulose* ou fructose-*d*, quand on hydrolyse incomplètement, par un acide dilué, une saccharotriose, le *raffinose* :

$$\underset{\text{Raffinose}}{C^{18}H^{32}O^{16}} + H^2O = \underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Mélibiose}}{C^{12}H^{22}O^{11}}.$$

Une fermentation alcoolique du raffinose, lorsqu'elle est incomplète, laisse comme résidu le mélibiose.

Celui-ci est amorphe, dextrogyre : $\alpha_D = + 127°,3$. Il réduit la liqueur cupropotassique, mais un peu moins que le maltose. Hydrolysé, il donne la *glucose-d* et la *galactose-d*, c'est-à-dire les mêmes hexoses fournies par le lactose.

2. Touranose, $C^{12}H^{22}O^{11}$. — Cette saccharobiose a été obtenue par M. Alekhine dans l'hydrolyse partielle d'une saccharotriose, le *mélézitose ;* elle se précipite quand on ajoute de l'alcool à une solution de cette dernière matière sucrée, lorsque, par l'action de l'acide sulfurique étendu et chaud, son pouvoir rotatoire est devenu égal à $\alpha_D = + 63°$; le mélézitose s'est alors dédoublé en *glucose-d* et touranose :

$$\underset{\text{Mélézitose}}{C^{18}H^{32}O^{16}} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Touranose}}{C^{12}H^{22}O^{11}}.$$

Le touranose est solide, amorphe, fusible vers 65°-70°, déliquescent, soluble dans l'alcool méthylique. Il est dextrogyre.

Sous l'action prolongée de l'acide sulfurique dilué et chaud, le touranose s'hydrolyse en produisant deux molécules de *glucose-d :*

$$\underset{\text{(Touranose)}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2\,\underset{\text{(Glucose)}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Il réduit le réactif cupropotassique, mais beaucoup moins que la glucose : il réduit 45 de cuivre, la glucose en réduisant 100.

Il donne une *phényltouranosazone*, $C^{12}H^{20}O^9(=Az^2H\text{-}C^6H^5)^2$, cristallisée en fines aiguilles jaunes, fusible vers 215°-220°, soluble à chaud dans 20 parties d'eau (M. Maquenne).

§ 8. — Arabinone.

$C^{10}H^{18}O^9$. $COH\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH$.

1. M. O'Sullivan a décrit sous ce nom, et on a appelé aussi *arabane*, une saccharobiose dérivée, non pas de 2 molécules d'hexoses comme les précédentes, mais de 2 molécules d'une pentose, l'*arabinose*.

2. L'arabinone résulte de l'hydrolyse partielle, effectuée pendant 1/4 d'heure avec l'acide sulfurique bouillant à 1/2 pour 100, de l'*arabine*, hydrate de carbone existant dans certaines gommes ; on sépare exactement l'acide par la baryte, on concentre et on ajoute de l'alcool qui précipite de l'arabinose ; la liqueur, additionnée d'éther, abandonne l'arabinone.

3. L'arabinone est sirupeuse, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool

méthylique sec. Elle est sucrée et fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 202°$. Elle réduit la liqueur cupropotassique. L'acide sulfurique dilué et chaud l'hydrolyse aisément en formant de l'*arabinose* :

(Arabinone) $C^{10}H^{18}O^9 + H^2O = 2\,C^5H^{10}O^5$ (Arabinose).

B. — Saccharotrioses.

§ 9. — Raffinose.

$C^{18}H^{32}O^{16} + 5\,H^2O$.

1. Johnston a retiré de la *manne d'Australie*, exsudation fournie par divers *Eucalyptus*, un principe sucré particulier; celui-ci a été décrit et étudié par M. Berthelot, qui l'a caractérisé comme une saccharotriose et nommé *mélitose*. Plus tard, sous les noms de raffinose, *raffinotriose*, *raffinohexose*, *sucre-plus*, on a désigné une matière sucrée qui a été extraite en premier lieu par M. Loiseau d'une mélasse de raffinerie et qui préexiste dans les betteraves. Plus récemment, M. Ritthausen a retiré des semences de coton le *sucre de coton* ou *gossypose*. Ces diverses matières semblent identiques au mélitose, qui existe, en outre, dans l'orge, dans les germes de blé et dans les semences de *Soja hispida*.

Cette substance est une saccharotriose formée à molécules égales par la *lévulose*, la *glucose-d* et la *galactose-d*.

2. Préparation. — Les mélasses de betterave, lorsqu'on en a extrait le sucre par précipitation à l'état de composé strontianique (voy. p. 639), se trouvent assez enrichies en raffinose pour servir de matière première dans la préparation de cette substance. La présence abondante du raffinose est dénoncée par la forme des cristaux de sucre déposés dans les mélasses; ces cristaux se développent surtout suivant leur longueur, ce qui leur fait donner le nom de *sucre pointu*.

Pour extraire le raffinose, on additionne à froid la mélasse d'hydrate de strontiane, de manière à séparer, autant que possible, le sucre de canne sous forme de sucrate monostrontianique ; on porte alors à l'ébullition le liquide filtré, ce qui précipite de nouveau du sucre de canne, en même temps que le raffinose, tous deux à l'état de composés distrontianiques. On récolte le second précipité, on le décompose par le gaz carbonique, on filtre et on ajoute à la liqueur concentrée un grand volume d'alcool fort; le raffinose cristallise peu à peu. On le purifie par dissolution dans l'eau et nouvelle précipitation à l'alcool.

3. Propriétés. — Le raffinose cristallise en fines aiguilles contenant 5 molécules d'eau de cristallisation. Chauffé lentement et progressivement jusqu'à 100°, il devient anhydre ; chauffé plus rapidement, il fond dans son eau de cristallisation et ne peut plus dès lors être déshydraté par la chaleur sans décomposition. Il se dissout dans 6 ou 7 parties d'eau froide ; il est beaucoup plus soluble que le sucre de canne dans l'alcool méthylique; il est au contraire beaucoup moins soluble dans l'alcool éthylique; celui-ci, lorsqu'il est absolu, n'en dissout que fort peu à l'ébullition. La saveur du raffinose est moins sucrée que celle du sucre de canne.

Le raffinose est dextrogyre : $\alpha_D = + 105°,5$ pour une solution au dixième, sans birotation. La présence du raffinose dans un sucre de canne élève donc

le pouvoir rotatoire de ce dernier; d'où le nom de *sucre-plus* donné au raffinose.

4. Réactions. — Oxydé doucement par l'acide nitrique, il donne de 22 à 23 pour 100 d'*acide mucique;* celui-ci est engendré par la galactose génératrice. Il se produit en même temps de l'*acide saccharique* ayant la glucose et la lévulose comme origines.

Chauffé doucement avec un acide minéral dilué, il se dédouble d'abord en *lévulose* et *mélibiose* (MM. Scheibler et Mittelmeier) :

$$\underset{\text{Raffinose}}{C^{18}H^{32}O^{16}} + H^2O = \underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Mélibiose}}{C^{12}H^{22}O^{11}};$$

par l'action prolongée du même réactif chaud, l'hydrolyse du mélibiose (voy. p. 656) s'effectue également, en donnant de la *glucose-d* et de la *galactose-d;* de telle sorte que la réaction totale est la suivante (MM. Haedicke, Gans et Tollens) :

$$\underset{\text{Raffinose}}{C^{18}H^{32}O^{16}} + 2H^2O = \underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Le pouvoir rotatoire s'abaisse vers $\alpha_D = +53°$ par la première de ces réactions et se fixe à $\alpha_D = +20°$ après la seconde.

Le raffinose est hydrolysé par un enzyme que sécrète l'*Aspergillus niger* (M. Bourquelot).

Le raffinose n'agit pas sur le réactif cupropotassique; il le réduit fortement après avoir subi l'action des acides dilués. Sa dissolution ne se colore pas par les alcalis caustiques.

L'action prolongée de l'acide sulfurique chaud fournit l'*acide lévulinique.*

Le phénylhydrazine produit, lentement et à chaud, une combinaison fusible à 189°.

Soumis à l'action de la *levure de bière basse*, le raffinose fermente entièrement (M. Berthelot, M. Bau). Par la *levure de bière haute* la fermentation n'est que partielle et laisse le mélibiose comme résidu (M. Scheibler, M. Bau).

Le raffinose forme de nombreuses combinaisons avec les oxydes métalliques. Le *raffinosate distrontianique*, $C^{18}H^{32}O^{16}$,$2SrO + H^2O$, par exemple, est utilisé pour isoler le raffinose; il se sépare quand on chauffe une dissolution de 1 partie de raffinose, chargée de 3 parties d'hydrate de strontiane cristallisé, ou encore quand on additionne le même mélange d'alcool; on n'a pu obtenir le composé monostrontianique ou tristrontianique.

§ 10. — Mélézitose.

$$C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O.$$

1. Le mélézitose a été découvert par M. Berthelot dans la *manne de Briançon*, exsudation concrète produite par le mélèze. Il se rencontre également dans une autre manne connue sous le nom d'*Alhagi maurorum* (M. Villiers) et dans la *manne de Perse* (M. Alekhine). M. Maquenne en a retiré jusqu'à 40 pour 100 de la *miellée* des tilleuls.

C'est une saccharotriose formée par 3 molécules de *glucose-d* (M. Alekine).

On l'extrait des mannes précitées, par dissolution dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en refroidissant. Pour le purifier, on le dissout dans peu d'eau, on décolore la liqueur par le noir animal, on filtre et on ajoute de l'alcool fort,

jusqu'à trouble persistant ; le mélézitose cristallise peu à peu dans la liqueur éclaircie par le repos.

2. Le mélézitose forme de petits prismes clinorhombiques, efflorescents. Desséché, il fond à 148°. L'eau à 17°,5 dissout environ un tiers de son poids de mélézitose anhydre. Il est dextrogyre sans birotation : le pouvoir rotatoire rapporté au mélézitose hydraté, en solution à p pour 100, est $\alpha_D = +\,83° + 0{,}07014p$. La saveur est sucrée.

Les acides dilués et chauds hydrolysent le mélézitose, en formant d'abord de la *glucose-d* et du *touranose* (voy. p. 656) :

$$\underset{\text{Mélézitose}}{C^{18}H^{32}O^{16}} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Touranose}}{C^{12}H^{22}O^{11}},$$

puis finalement en 3 molécules de glucose (M. Alekhine) :

$$\text{(Mélézitose)}\ C^{18}H^{32}O^{16} + 2\,H^2O = 3\,C^6H^{12}O^6\ \text{(Glucose)}.$$

Le mélézitose est hydrolysé partiellement par un enzyme que sécrète l'*Aspergillus niger*, avec formation de glucose-*d* et de touranose (MM. Bourquelot et Hérissey).

Il fermente difficilement par la levure de bière. Il n'agit pas sur le réactif cupropotassique.

Il produit avec la phénylhydrazine un dérivé fusible à 172°.

Il fournit un *mélézitose undéci-acétique*, $C^{18}H^{21}O^5(C^2H^3O^2)^{11}$, cristallisé en prismes, de densité 1,32, fusible à 170°.

§ 11. — Gentianose.

$C^{18}H^{32}O^{16}$.

1. Ce sucre paraît être une saccharotriose. Il a été retiré de la racine de gentiane (*Gentiana lutea*) par M. Arthur Meyer.

2. MM. Bourquelot et Nardin l'obtiennent de la manière suivante : On découpe la racine de gentiane fraîche et nouvellement récoltée, en immergeant immédiatement les fragments dans l'alcool à 95 centièmes, en ébullition. Après vingt minutes d'ébullition, on laisse refroidir, on filtre et on distille l'alcool. Le résidu est neutralisé par le carbonate de chaux, filtré et évaporé en extrait. Ce dernier étant repris par une demi-partie d'eau, on ajoute à chaud 4,5 parties d'alcool absolu. Après vingt heures de dépôt, on décante et on abandonne le liquide. Le gentianose cristallise peu à peu. On le purifie par cristallisation dans l'alcool à 95 centièmes.

3. Le gentianose forme de beaux cristaux fusibles à 207°-209° ; sa saveur est peu sucrée. Il est dextrogyre sans birotation : $\alpha_D = +\,31°,25$. Il ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

L'acide sulfurique étendu et bouillant le dédouble en un mélange de sucres réducteurs et fermentescibles. Le même dédoublement est effectué par un enzyme que sécrète l'*Aspergillus niger* et, partiellement, par l'invertine de la levure de bière ; le gentianose fermente donc par cette levure. Enfin le même dédoublement encore est réalisé par un principe contenu dans la partie aérienne de la gentiane (M. Bourquelot).

La diastase et l'émulsine sont sans action sur le gentianose.

§ 12. — Stachyose.

$C^{18}H^{32}O^{16}$.

1. Le stachyose a été retiré des tubercules de *Stachys tuberifera* (MM. von Planta et Schulze).

2. Il forme des cristaux tabulaires, tricliniques, durs, contenant 3 molécules d'eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau et présente une saveur sucrée. Il est dextrogyre : $\alpha_D = + 148°,5$ pour le corps anhydre.

Il n'agit pas sur la liqueur cupro-alcaline.

Il s'hydrolyse par les acides dilués et chauds, en donnant des sucres réducteurs : la *galactose-d*, la *glucose-d* et la *lévulose*, c'est-à-dire les mêmes hexoses que le raffinose.

Oxydé par l'acide nitrique, il produit de l'*acide mucique* et de l'*acide saccharique*.

CHAPITRE IX

POLYSACCHARIDES

§ 1er. — Des polysaccharides en général.

1. Nous avons vu (voy. p. 630) que les saccharoses peuvent être envisagés comme résultant de l'union de n molécules d'aldoses ou de cétoses, $n-1$ molécules d'eau étant éliminées. On désigne généralement sous le nom de *polysaccharides* des composés formés, comme les saccharoses, par l'union de plusieurs molécules d'aldoses et de cétoses, mais dont la génération correspond à une élimination d'eau plus grande, correspond à l'élimination d'autant de molécules d'eau qu'il intervient de molécules d'aldoses ou de cétoses ; les corps de ce genre, formés par n molécules d'hexoses, $C^6H^{12}O^6$, par exemple, correspondent à la formule $(C^6H^{12}O^6 - H^2O)^n$ ou $(C^6H^{10}O^5)^n$. Comme les aldoses et les cétoses, comme les saccharoses, ces substances sont des *hydrates de carbone* (voy. p. 584).

Ces polysaccharides, dans les formules desquels n représente d'ordinaire une valeur élevée, ont donc des poids moléculaires plus forts que les saccharoses. Ils constituent des principes jouant un rôle physiologique considérable dans l'organisme des êtres vivants.

Tels sont la dextrine, les amidons, le glycogène, l'inuline, les gommes, les mucilages, les principes ligneux ou celluloses végétales, la tunicine ou cellulose animale, et un grand nombre de corps isomériques plus ou moins nettement caractérisés.

2. Ces hydrates de carbone jouissent d'un certain nombre de propriétés communes. Tous sont fixes, insolubles dans l'alcool et les liquides hydrocarbonés. Tous jouent le rôle d'alcools polyatomiques et sont transformables par hydratation en aldoses et en cétoses. Cette dernière réaction entraîne un dégagement de chaleur, circonstance fort importante au point de vue du rôle qu'elle joue en physiologie.

3. Parmi les corps de ce genre, beaucoup existent dans les végétaux et les animaux, non à l'état cristallisé, mais sous forme de cellules, de fibres, de vaisseaux, etc., c'est-à-dire sous des formes organisées. Aussi, dans leur étude, doit-on distinguer la forme de la matière. Or la forme, c'est-à-dire l'organisation, peut être détruite par des agents mécaniques et autres, sans que les propriétés chimiques essentielles de la matière soient modifiées. Les propriétés chimiques d'un tel principe immédiat sont donc, en général, indépendantes de la structure cellulaire, fibreuse, etc., qu'il peut affecter dans la nature. Tout au plus, cette structure peut-elle produire des effets de l'ordre de ceux qu'on attribue à la cohésion en chimie minérale, des effets analogues à ceux qui distinguent le platine en lames du platine en éponge et du noir de platine. Ces effets, dépendant de la forme, ne changent pas la nature chimique de l'amidon, des ligneux, etc.

Or il n'est pas du ressort de la chimie d'étudier la forme organisée des principes organiques végétaux ou animaux ; cette étude relève de l'histoire naturelle et de la physiologie. Nous nous occuperons seulement ici de la constitution moléculaire et des réactions de ces polysaccharides, envisagés comme principes immédiats, indépendamment de leur forme organisée.

4. Classification. — L'action que l'eau exerce sur les polysaccharides les partage en trois groupes :

1° Les *principes cellulosiques* ou *celluloses*, insolubles et inaltérables par l'eau. Ces composés ne sont pas directement hydrolysés par ébullition avec les acides minéraux dilués : tels sont les principes ligneux et la tunicine.

2° Les *principes amylacés* ou *amidons*, qui se gonflent dans l'eau froide ou bouillante, en absorbant une certaine quantité de ce liquide, sans y éprouver cependant une dissolution véritable : tels sont les amidons et les mucilages.

3° Les *principes gommeux* ou *gommes*, solubles dans l'eau, comme la dextrine ou l'arabine de la gomme arabique. Les solutions fournies par ces polysaccharides solubles sont visqueuses.

Les principes des deux dernières classes présentent ce caractère commun qu'ils s'hydrolysent directement, par ébullition avec les acides minéraux dilués, en donnant des hexoses et des pentoses. Ce caractère les distingue des celluloses. Comme ils présentent entre eux, à d'autres points de vue, de grandes analogies, M. Schulze les réunit sous le nom d'*hémicelluloses*.

5. Métamorphoses réciproques. — Les polysaccharides insolubles et inaltérables par l'eau, les celluloses, traités par les acides plus ou moins concentrés, commencent par se changer en principes du second groupe, susceptibles de gonflement et d'hydratation mécanique ; puis ces derniers passent à leur tour en leurs isomères solubles du troisième groupe. Une nouvelle transformation, une hydrolyse par les acides dilués et chauds ou par un enzyme, les amène à l'état d'aldoses, de cétoses ou de saccharoses. L'espèce des sucres ainsi formés varie avec celle du principe dont ils tirent leur origine. L'amidon, par exemple, fournit finalement de la glucose ordinaire ou du maltose ; l'inuline fournit de la lévulose ; certaines gommes fournissent de l'arabinose. Des changements de ce genre s'observent dans la graine pendant le développement de l'embryon.

Des métamorphoses inverses ont été réalisées directement par *réversion* ou *régression* (voy. p. 632) dans un petit nombre de cas ; par exemple, des matières sucrées ont pu être transformées en dextrines. Toutefois c'est surtout dans l'organisme végétal que ces réactions inverses semblent s'effectuer avec une facilité particulière ; on constate que, dans les végétaux, les aldoses et les cétoses se changent en saccharoses, puis en polysaccharides solubles et en polysaccharides de moins en moins solubles. C'est ainsi, par exemple, que l'amidon prend naissance dans certaines plantes et qu'il s'accumule dans quelques-uns de leurs organes : feuilles, fruits, tubercules, rhizomes, etc.

6. Réactions. — L'hydrolyse des polysaccharides donnant finalement des sucres, on comprend que l'on retrouve avec ces composés beaucoup des réactions caractéristiques des matières sucrées. Sous l'action de la chaleur, des acides concentrés ou des alcalis, ils engendrent des corps analogues à ceux formés par les sucres dans les mêmes circonstances.

Les agents d'oxydation les changent d'abord dans les acides monobasiques et bibasiques que nous avons vu dériver des sucres par oxydation, et finalement en acide oxalique. Ils n'agissent pas directement sur le réactif cupropotassique, mais ils le réduisent après avoir été hydrolysés, c'est-à-dire après dédoublement en sucres réducteurs.

Enfin les polysaccharides présentent les caractères des alcools polyatomiques ; ils donnent avec les acides de nombreux éthers.

7. Formules. — Les relations et les réactions des polysaccharides conduisent à leur attribuer une constitution analogue à celle des saccharoses. On peut les envisager, par exemple, comme des éthers des aldoses et des cétoses, éthers dans la formation desquels deux fonctions alcooliques de chaque molécule d'aldose ou de cétose, interviendraient simultanément :

$$\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} = 2\,H^2O + \underset{\text{Disaccharide}}{C^{12}H^{20}O^{10}};$$

$$COH\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(OH) + CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}COH =$$
$$2\,H^2O + COH\text{-}[CH(OH)]^3\text{-}CH\text{-}CH^2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \quad O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^2\text{-}CH\text{-}[CH^2(OH)]^3\text{-}COH.$$

Comme le disaccharide ainsi engendré $(C^6H^{10}O^5)^2$ doit posséder encore six fonctions alcooliques, on conçoit qu'il puisse s'unir de la même façon à une troisième molécule d'aldose ou de cétose, de glucose dans l'exemple choisi, pour former un trisaccharide, $(C^6H^{10}O^5)^3$:

$$(C^6H^{10}O^5)^2 + C^6H^{12}O^6 = H^2O + (C^6H^{10}O^5)^3.$$

Le trisaccharide lui-même, d'après ce qui précède, présentera une fonction alcoolique de plus que le disaccharide et pourra dès lors donner lieu à la combinaison avec une quatrième molécule d'aldose ou de cétose, conformément aux mêmes principes. En somme, le nombre des dérivés à prévoir ainsi est indéfini, et on n'aperçoit aucune limite à la complication des molécules $(C^6H^{10}O^5)^n$ ainsi constituées. En fait, on connaît beaucoup de polysaccharides pour lesquels la valeur de n, non précisée, est certainement une valeur élevée.

Cette interprétation a l'inconvénient de ne pas rendre compte de la suppression des fonctions aldéhydiques dans les polysaccharides, alors que ces fonctions, préexistantes dans les aldoses et les cétoses, n'interviennent pas dans les réactions que l'on suppose génératrices des polysaccharides. Or ces derniers composés ne fournissent presque jamais, directement du moins, les réactions caractéristiques de la fonction aldéhyde. Une objection semblable a déjà été exposée pour les saccharoses (voy. p. 647 et 651).

8. Pentosanes et hexosanes. — Les polysaccharides si divers que l'on rencontre dans les êtres vivants dérivent des pentoses et des hexoses, d'où les noms de pentosanes et d'hexosanes qui leur sont donnés suivant la nature de leurs générateurs. Dans beaucoup de cas la nature de ces générateurs reste d'ailleurs à préciser. Ce fait, uni à la complexité de la molécule des corps du groupe dont il s'agit, et surtout aux difficultés inhérentes à l'étude de composés non volatils et presque toujours incristallisables, explique l'incertitude qui subsiste sur de nombreux points de l'histoire des polysaccharides.

Ce que l'expérience a établi de plus net, relativement à la nature de ces polysaccharides, résulte de la détermination des matières sucrées fournies par leur

hydrolyse. Or il arrive le plus souvent qu'un polysaccharide engendre ainsi non pas une seule matière sucrée, mais plusieurs simultanément. Malgré les incertitudes que présente la caractéristique d'un polyglucoside comme principe défini et unique, on est conduit, par la fréquence et la régularité des résultats complexes de ce genre, à admettre l'existence de polyglucosides à générateurs mixtes : 1 molécule de pentose, unie à 1 molécule d'hexose, avec élimination de 2 molécules d'eau, par exemple, forme un disaccharide que l'hydrolyse résoudra en ses deux générateurs différents; en outre, un tel composé mixte serait lui-même susceptible, conformément aux hypothèses exposées plus haut, de s'unir, suivant le même mécanisme, à une troisième aldose ou cétose, différente des deux premières, et ainsi de suite.

Ces faits ont conduit à établir un classement dans les celluloses et dans les hémicelluloses.

Pour les celluloses, on les a distinguées d'après la nature des sucres fournis par leur hydrolyse. M. Schulze nomme *dextroso-cellulose* une cellulose (voy. p. 662) transformable indirectement en dextrose ou glucose-*d*, *mannoso-cellulose* une cellulose transformable en mannose, etc.

Pour les hémicelluloses, le même chimiste appelle *arabane*, *xylane*, *galactane*, etc., par exemple, les polysaccharides dont l'hydrolyse ne fournit qu'un seul sucre : l'arabinose, la xylose, la galactose, etc. Il désigne par des noms mixtes, tels que *galacto-arabane*, *galacto-mannane*, etc., les polysaccharides dont l'hydrolyse fournit plusieurs sucres simultanément, la galactose avec l'arabinose, ou la galactose avec la mannose, etc.

A. — Pentosanes.

§ 2. — Arabine.

$(C^5H^8O^4)^n$.

1. La gomme arabique, sécrétée par diverses espèces d'*Acacia*, est formée principalement, d'après Fremy, d'un hydrate de carbone, l'*acide gummique* ou *acide arabique*, uni à la chaux, la magnésie et la potasse (*gummates*). La matière organique peut être séparée des oxydes métalliques en dissolvant la gomme arabique dans l'eau, ajoutant de l'acide chlorhydrique et versant le mélange dans l'alcool ; il se précipite une matière amorphe, blanche, prenant un aspect vitreux par la dessiccation.

Cette substance est composée, en réalité, d'au moins deux principes, l'un lévogyre et donnant de l'arabinose par hydrolyse, l'autre dextrogyre et produisant de même un sucre sirupeux. On donne le nom d'*arabine* à la matière lévogyre, génératrice d'arabinose; ses relations tendent à la faire envisager comme un polysaccharide dérivé de l'arabinose, $(C^5H^{10}O^5 - H^2O)^n$ ou $(C^5H^8O^4)^n$, analogue des polysaccharides dérivés des hexoses et de formule $(C^6H^{10}O^5)^n$, dont il a été parlé plus haut.

Diverses gommes arabiques renferment, en outre, un ou plusieurs principes solubles, fournissant de la galactose-*d* par hydrolyse et de l'acide mucique par oxydation à l'acide nitrique. Les meilleures sortes (*gommes du Sénégal*, *gomme du Cordofan*) sont surtout composées d'arabine lévogyre ; les gommes rouges,

dites *gommes de Djeddah*, sont au contraire dextrogyres et donnent par hydrolyse de la galactose-*d* entre autres produits.

2. L'arabine se retire plus facilement, à l'état de pureté, de la betterave. Le tourteau de betterave, dont on a exprimé le jus sucré, est mis à macérer pendant quelques heures dans l'alcool à 85-90 centièmes, qui lui enlève encore certains principes solubles. On exprime de nouveau et on introduit ce tourteau dans l'eau bouillante pour chasser le peu d'alcool qu'il retient. On ajoute alors au mélange un lait de chaux jusqu'à réaction fortement alcaline et on maintient quelque temps à la température du bain-marie bouillant. Le tourteau est chargé d'une substance, la métarabine, qui est insoluble, mais que les alcalis changent à chaud en arabine soluble. On filtre, on sature la chaux par le gaz carbonique, on filtre de nouveau après ébullition, on acidule par l'acide acétique et on précipite l'arabine par l'alcool. On la purifie en reprenant par l'eau et précipitant de nouveau par l'alcool. Par une précipitation partielle, obtenue en ajoutant peu d'alcool, la matière séparée d'abord entraîne toutes les substances minérales; la précipitation effectuée ensuite, après filtration, fournit un produit pur (M. Scheibler). La betterave ne contient pas les principes dextrogyres qui abondent dans la gomme arabique ; c'est pourquoi elle fournit plus aisément l'arabine pure.

3. L'arabine est amorphe, incolore, soluble dans l'eau en donnant une liqueur visqueuse, à réaction acide, décomposant les carbonates. Elle est insoluble dans l'alcool ; lorsqu'elle est pure, l'alcool ne la précipite pas de sa dissolution aqueuse; mais la précipitation est immédiate après addition d'une goutte d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou de dissolution de chlorure de sodium. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -98°,4$.

4. Desséchée à 100°, elle se gonfle ensuite dans l'eau, sans s'y dissoudre, en formant une gelée ; elle est, en effet, transformée par la chaleur en métarabine (voy. ci-dessous).

Chauffée avec les liqueurs acides, elle s'hydrolyse et se change en *arabinose* :

$$\underset{\text{(Arabine)}}{(C^5H^8O^4)^n} + n\,H^2O = n\,\underset{\text{(Arabinose)}}{C^5H^{10}O^5}.$$

Chauffée avec l'acide chlorhydrique, l'arabine produit du *furfurol* en abondance, comme le fait l'arabinose (voy. p. 575).

L'acide nitrique ordinaire oxyde l'arabine en donnant les mêmes produits que l'arabinose. L'acide fumant forme un *arabide nitrique*, qui est explosif.

L'arabine produit avec la potasse, la chaux et la baryte, des composés solubles. Elle est précipitée par l'acétate de plomb tribasique et par les sels de peroxyde de fer.

5. Métarabine. — On a vu plus haut que ce composé prend naissance quand on expose l'arabine pendant longtemps à une température de 100°. Il se précipite quand on mélange une dissolution d'arabine avec l'acide sulfurique. Il est isomère avec l'arabine. Il est amorphe, insoluble dans l'eau, au contact de laquelle il se gonfle en produisant un mucilage formant gelée.

Chauffée avec une dissolution d'alcali ou de terre alcaline, la métarabine reproduit l'arabine. Elle la reproduirait aussi, a-t-on dit, par l'action d'un enzyme contenu dans la racine de carotte, la *pectase*.

6. La partie insoluble dans l'eau de la gomme de cerisier (*cérasine*) est la

combinaison calcique de la métarabine. Il en est de même de la partie insoluble dans l'eau de la gomme adragante (*bassorine*). Le même composé calcique existe aussi dans les racines de betterave, de carotte, de navet, dans certains fruits acides, etc.; elle y a été caractérisée d'abord par Fremy, qui l'a étudiée sous le nom de *pectose* et a constaté sa transformation en *acide métapectique*, c'est-à-dire en arabine, sous l'action des liqueurs alcalines chaudes.

7. Matières pectiques. — Fremy a décrit également toute une série de principes voisins, retirés de l'organisme végétal : la *pectine*, la *parapectine*, l'*acide pectique*, l'*acide pectosique*, lesquels sont des intermédiaires entre l'arabine et les arabanes (voy. ci-dessous), c'est-à-dire entre l'arabine et les polysaccharides à poids moléculaires plus élevés, susceptibles de fournir l'arabine et ensuite l'arabinose par hydrolyse progressive. Toutefois ces substances, de même que celles ayant pour origines les gommes arabiques, contenaient en même temps que l'arabine des polyglucosides dérivés des hexoses, notamment des principes fournissant la galactose par hydrolyse et l'acide mucique par oxydation.

Il résulte, d'ailleurs, de recherches récentes, celles de M. O'Sullivan en particulier, que dans ces matières pectiques le caractère acide va en s'accentuant à mesure que, par hydrolyse, la molécule devient moins complexe. On a été conduit ainsi à envisager l'éventualité de l'existence d'une fonction acide remplaçant une fonction aldéhydique dans certains corps de ce genre.

8. Métarabane. — M. Schulze a donné ce nom à une hémicellulose qui doit être fort voisine de l'arabine, puisqu'elle donne, comme celle-ci, de l'arabinose par hydrolyse et présente, d'ailleurs, les caractères des pentosanes.

La métarabane est un des principes constitutifs des cellules des semences de blé et de seigle; elle est insoluble dans l'eau froide, mais se gonfle dans ce liquide de façon à former gelée; elle donne par hydrolyse complète de l'arabinose accompagnée d'un peu de xylose. La métarabane abonde dans le son; c'est à sa présence que le son doit la propriété de fournir du furfurol quand on le traite par l'acide chlorhydrique à l'ébullition (voy. p. 570).

L'arabinone (voy. p. 636), qui est une saccharobiose, est appelé aussi *arabane*. Elle est, comme la métarabane et plus directement, susceptible de fournir l'arabinose par hydrolyse. L'arabane et la métarabane présentent, dès lors, entre elles des relations étroites.

§ 3. — Xylane.

$(C^5H^8O^4)^n$.

1. La xylane, ou *gomme de bois*, a été distinguée pour la première fois par Poumarède et Figuier. Elle se dissout lorsqu'on fait macérer la sciure de bois dur dans l'eau chargée de soude; elle se précipite ensuite quand on neutralise la dissolution par l'acide chlorhydrique et qu'on ajoute de l'alcool.

Pour la préparer, on épuise préalablement la sciure de bois ou la paille hachée par l'eau ammoniacale, puis par l'acide chlorhydrique dilué et enfin par l'eau. On traite ensuite le résidu insoluble par une dissolution de soude à 5 pour 100, à une douce chaleur, pendant quarante-huit heures. On filtre le liquide séparé par expression et on l'additionne d'alcool. La gomme de bois

est précipitée ; elle est mise en digestion avec l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, pour enlever la soude, épuisée à l'alcool et ensuite à l'éther, et enfin séchée dans le vide. Le bois de hêtre fournit ainsi de 5 à 6 pour 100 de gomme de bois ; celui de cerisier, 12,4 pour 100; celui du *Fagus Sieboldi* du Japon, jusqu'à 19,7 pour 100 ; la paille de blé en donne 11,4 pour 100.

La gomme de bois est surtout formée de xylane, mais on n'a pas réussi à la débarrasser complètement des hydrates de carbone analogues en C^6 qui l'accompagnent.

2. La xylane est amorphe, peu soluble dans l'eau, avec laquelle elle donne une liqueur trouble, plus soluble dans le même liquide chargé de soude, insoluble dans l'alcool. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -85°$ environ en liqueur alcaline.

3. Chauffée avec l'acide sulfurique dilué ou l'acide chlorhydrique dilué, elle s'hydrolyse et donne la *xylose* :

$$\underset{\text{(Xylane)}}{(C^5H^8O^4)^n} + n\,H^2O = n\,\underset{\text{(Xylose)}}{C^5H^{10}O^5}.$$

Distillée avec l'acide chlorhydrique, elle fournit beaucoup de *furfurol* (M. Günther).

Chauffée avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, elle donne la coloration rouge caractéristique des pentoses et de leurs dérivés.

Elle forme des éthers avec les acides. L'éther nitrique, qu'elle engendre au contact de l'acide nitrique fumant, est amorphe et explosible.

§ 4. — Pentosanes diverses.

En dehors des composés précédents, l'organisme végétal contient de nombreuses hémicelluloses dérivées de pentoses. On apprécie leur quantité par la proportion de furfurol que fournissent les organes végétaux par distillation avec l'acide chlorhydrique. Ces pentosanes sont particulièrement abondantes dans le foin (14,2 pour 100) et dans certains produits végétaux utilisés pour l'alimentation du bétail; elles sont, en grande partie, transformées en matières sucrées pendant la digestion (MM. Stone et Jones). Toutes, cependant, n'ont pas la même valeur alimentaire.

Les hémicelluloses de ce groupe sont, en effet, assez diverses et encore insuffisamment étudiées. Le plus souvent, elles sont mélangées de corps analogues, dérivés des hexoses, et aussi de ces polysaccharides à générateurs mixtes dont nous avons parlé plus haut (voy. p. 664). Ce qui est bien établi, c'est que l'hydrolyse d'un grand nombre de matières constitutives de tissus végétaux d'origines très diverses, donne naissance simultanément à des sucres en C^5 et en C^6 : arabinose, xylose, galactose, mannose, glucose, etc.

B. — Hexosanes.

§ 5. — Dextrines.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Sous ce nom de *dextrines* on comprend divers principes présentant des caractères communs, et que l'on a tout d'abord confondus.

2. Dextrine ordinaire. — La substance, distinguée d'abord par Biot et appelée par lui dextrine, a été étudiée avec plus de détails par Persoz et Payen, puis,

dans ces derniers temps, par MM. Bondonneau, Musculus, Gruber, Méring et O'Sullivan. Elle existe dans un assez grand nombre de produits végétaux, la manne du frêne, entre autres. On la trouve aussi dans l'urine diabétique, dans le sang des animaux, et particulièrement dans la viande de cheval.

3. Préparation. — La dextrine résulte de l'hydrolyse partielle de l'amidon sous l'influence des acides ou de la diastase.

Pour la préparer, on imbibe 1.000 kilogrammes de fécule avec un mélange de 300 kilogrammes d'eau et de 2 kilogrammes d'acide nitrique ordinaire. On sèche la pâte à l'air libre, et on dispose la masse en couches minces, dans une étuve que l'on maintient vers 120° pendant une heure. Au bout de ce temps, la matière est devenue soluble dans l'eau, et elle ne se colore plus en bleu par l'iode, mais seulement en pourpre (Payen). C'est la dextrine commerciale, dite *dextrine blanche*, *fécule soluble* ou *fécule gommeuse*. En substituant l'acide chlorhydrique à l'acide nitrique, on obtient un produit plus blanc, la *gommëine* ou *gommeline*. Les dextrines du commerce renferment de la glucose et une proportion variable d'amidon soluble. Elles remplacent la gomme arabique dans certaines applications.

On obtient encore la dextrine dans les arts en soumettant l'amidon à l'action d'une température comprise entre 160° et 210° (Bouillon-Lagrange). Le produit est alors plus coloré et reste plus chargé de matière amylacée. Il constitue l'*amidon grillé* ou *fécule torréfiée;* préparé avec la fécule, il est surtout connu dans l'industrie sous le nom de *leïocome*.

Pour purifier la dextrine, on la dissout dans 4 ou 5 parties d'eau froide, on filtre et on verse la liqueur dans plusieurs fois son volume d'alcool fort: la dextrine se précipite, tandis que la glucose demeure dissoute. On dessèche la dextrine, on la redissout et on la précipite de nouveau, en répétant trois ou quatre fois les mêmes traitements.

4. Propriétés. — La dextrine se présente sous la forme d'une masse gommeuse, amorphe et transparente. Elle est hygrométrique, très soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une certaine viscosité. Elle se dissout dans l'alcool faible ; elle est insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther. Elle est fortement dextrogyre, d'où son nom de dextrine.

La dextrine est hydrolysée par les acides dilués et bouillants ; elle est ainsi changée en *glucose-d*.

Elle n'est pas directement fermentescible par la levure de bière ; mais, en présence de la diastase, qui agit comme hydrolysant, elle subit la fermentation alcoolique, après transformation préalable en *maltose*.

Elle se combine avec la phénylhydrazine.

Les acides organiques l'éthérifient. L'acide nitrique fumant la dissout et l'acide sulfurique concentré précipite de la liqueur un éther nitrique dit *dextrine tétranitrique*, $C^{12}H^{16}O^{6}(AzO^{3})^{4}$ ou mieux $[C^{6}H^{8}O^{3}(AzO^{3})^{2}]^{n}$.

La dextrine se combine aussi avec les bases ; elle est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal, sans l'être par l'acétate de plomb neutre ou tribasique.

5. Dextrines diverses. — Les travaux récents de MM. Bondonneau, O'Sullivan, Musculus et Gruber, ont montré que la dextrine commerciale, débarrassée de

glucose et d'amidon, est encore un mélange de plusieurs composés isomériques. On a distingué les suivants :

1° L'*érythrodextrine*, composé se colorant en rouge par l'iode, forme la majeure partie de la dextrine commerciale soluble dans l'eau froide ; elle est attaquable avec la plus grande facilité par la moindre quantité de diastase. Son pouvoir rotatoire est considérable : $\alpha_D = + 213°$.

2° L'*achroodextrine* α, composé ne se colorant pas par l'iode, existe surtout, comme les deux suivants, dans le produit de l'action de la diastase sur l'amidon. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 210°$. Elle réduit faiblement le réactif cupropotassique ; son pouvoir réducteur est égal à 12, celui de la glucose étant 100. Elle est saccharifiable par la diastase, mais moins facilement que l'érythrodextrine et que l'amidon soluble.

3° L'*achroodextrine* β, dextrine à peu près inattaquable par la diastase, n'est pas colorée par l'iode. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 190°$, et son pouvoir réducteur est 12.

4° L'*achroodextrine* γ, est caractérisée par la lenteur avec laquelle l'acide sulfurique dilué et bouillant la transforme en glucose. Elle n'est pas colorée par l'iode. La diastase n'agit pas sur elle. Elle est soluble dans l'alcool et reste en grande partie dans les liqueurs, quand on précipite les dextrines de leurs solutions aqueuses par l'alcool. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 150°$, et son pouvoir réducteur est 28. Il en existe jusqu'à 12 et 15 pour 100 dans la glucose cristallisée du commerce (voy. p. 596).

Il est utile de remarquer cependant que, ces diverses dextrines ne présentant pas les caractères des composés nettement définis, quelques-uns des termes précédents peuvent être des mélanges. Toutefois les termes extrêmes présentent des caractères différentiels relativement nets.

Quoi qu'il en soit, toutes ces dextrines ont la même composition centésimale, mais non le même poids moléculaire. Elles constituent les produits du dédoublement plus ou moins avancé de l'amidon, qui est un polysaccharide à poids moléculaire plus élevé (voy. p. 674). Toutes correspondent à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$; mais dans cette formule la valeur de n varie pour chacune d'elles, l'achroodextrine γ ayant la constitution la plus simple, la formule dans laquelle n présente la valeur la moins élevée. Enfin toutes sont transformées en glucose-*d* par l'action simultanée de la chaleur et des acides minéraux dilués.

6. Dextrine synthétique. — En dissolvant 1 partie de glucose dans 1 partie et demie d'acide sulfurique froid, ajoutant à la liqueur 40 parties d'alcool concentré et abandonnant le mélange à une basse température, M. Musculus a vu se déposer en abondance une matière qui est une combinaison d'alcool et de dextrine ; ce composé, séché à 110° ou bouilli avec l'eau, fournit un corps présentant toutes les propriétés de la dextrine, avec un pouvoir rotatoire un peu plus faible : $\alpha_D = + 132°$ environ. Cette dextrine n'est pas hydrolysée par la diastase, ne fermente pas par la levure de bière et réduit peu la liqueur cupropotassique. L'acide sulfurique dilué et chaud la change en glucose. Elle ressemble beaucoup à l'achroodextrine γ. C'est un produit de *réversion* semblable à ceux qui constituent la *gallisine* (voy. p. 595), peut-être identique à l'un de ces derniers.

On obtient une matière analogue en distillant dans le vide, vers 100°, une dissolution de 1 partie de glucose dans 8 parties d'acide chlorhydrique.

7. Maltodextrine. — Dans l'action peu prolongée de la diastase sur l'empois d'amidon, à 60°, il se produit, en même temps que le maltose (voy. p. 652), une dextrine que l'on isole en détruisant le maltose par fermentation et précipitant le produit, dans la liqueur très concentrée, par addition d'alcool absolu en grand excès.

Cette dextrine est plus soluble dans l'alcool aqueux que l'achroodextrine γ. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +193°,6$. Elle réduit la liqueur cupro-alcaline. Elle ne fermente pas par la levure de bière. Entre 50° et 60°, la diastase la change entièrement en maltose.

§ 6. — Lévulines.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Ces substances présentent avec l'inuline (voy. p. 681) des relations analogues à celles signalées plus haut entre les dextrines et l'amidon. Pas plus que les dextrines, elles ne répondent à un principe défini unique, mais elles sont des composés intermédiaires entre l'inuline et la lévulose, cétohexose que fournit l'inuline en s'hydrolysant complètement.

2. Les lévulines accompagnent l'inuline dans les tubercules de topinambour et de dahlia.

Elles se distinguent de l'inuline par leur solubilité dans l'eau froide ; quelques-unes sont même solubles dans l'alcool faible (*synanthrose*). Elles sont sans action sur la lumière polarisée. Toutes passent à l'état de lévulose quand on les soumet à l'action des acides dilués. Elles ne réduisent que fort lentement la liqueur cupro-alcaline, peut-être en s'hydrolysant. Elles subissent, mais très lentement, la fermentation alcoolique.

§ 7. — Glycogène.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Le glycogène, ou *dextrine animale*, a été découvert par Claude Bernard. C'est un principe qui présente des analogies avec les dextrines et avec l'amidon soluble ; il existe dans le foie, le placenta, le jaune d'œuf, le sang, les muscles, etc. Il se trouve dans certains mollusques : les huîtres et les moules en contiennent des quantités importantes. On a reconnu aussi sa présence dans certains champignons et en particulier dans la levure de bière.

2. Préparation. — Les moules sèches contiennent jusqu'à 14 pour 100 de glycogène ; ces mollusques constituent donc une matière première avantageuse pour préparer le glycogène. On épuise les moules fraîches broyées, par deux décoctions successives avec l'eau alcalinisée à la soude ; on passe à travers un linge, on acidule par l'acide acétique et on précipite les albuminoïdes par l'acétate de zinc ; après filtration on ajoute à la liqueur du perchlorure de fer, qui sépare un composé insoluble, formé de sesquioxyde de fer et de glycogène. On lave le précipité à l'eau chaude, on le reprend par l'acide chlorhydrique, et on mélange la liqueur avec quatre ou cinq fois son volume d'alcool fort ; le sel ferrique reste soluble, tandis que le glycogène est précipité ; on lave le produit

à l'alcool. Pour enlever le fer que retient encore le produit, on dissout celui-ci dans l'eau à 80°, on ajoute du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque en excès, on sépare par filtration le phosphate de fer insoluble, on acidule fortement par l'acide chlorhydrique, on précipite le glycogène par l'alcool, et enfin on le lave avec ce dernier liquide, puis on le sèche (M. Bourquelot).

3. Propriétés. — Le glycogène est une poudre amorphe, retenant, après dessiccation dans l'air sec et froid, une certaine proportion d'eau, $(C^6H^{10}O^5)^2 + H^2O$. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, en produisant une liqueur opalescente, qui s'éclaircit par addition de potasse ou d'acide acétique. L'alcool le précipite de ses dissolutions. Il est fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 211°$, en liqueur à 0,6 pour 100.

L'iode le colore en rouge ; la coloration disparaît quand on chauffe.

Le glycogène ne réduit pas la liqueur cupropotassique. Il ne fermente pas par la levure de bière.

Chauffé avec les acides étendus, il s'hydrolyse en donnant des dextrines, ou des corps analogues aux dextrines, et de la *glucose-d*. L'eau pure, à 150°-160°, le change en sucre fermentescible.

La diastase, la ptyaline, les enzymes du foie, du pancréas, du sang, etc., hydrolysent le glycogène en donnant surtout du *maltose*, avec des dextrines et un peu de glucose-*d*.

Avec l'acide nitrique fumant il fournit un dérivé éthéré. Le même acide étendu, ou mieux le brome en présence de l'oxyde d'argent, le changent par oxydation en un acide qui paraît identique à l'acide gluconique.

§ 8. — Lactosine.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Ce polysaccharide, qui se distingue des précédents par la propriété qu'il possède de cristalliser, existe dans diverses caryophyllées (M. A. Meyer).

2. Préparation. — C'est des racines de *Silene vulgaris* qu'on retire le plus aisément la lactosine ; on précipite par l'alcool le suc exprimé de ces racines. La lactosine qui se sépare est lavée à l'alcool et purifiée par précipitation à l'acétate de plomb ammoniacal, lavage à l'eau, décomposition du précipité plombique par l'hydrogène sulfuré et cristallisation dans l'alcool à 80 centièmes.

3. Propriétés. — La lactosine forme de petits cristaux brillants, retenant une proportion d'eau de cristallisation qui correspond à la formule suivante : $(C^6H^{10}O^5)^6 + 2H^2O$. Elle donne avec l'eau une dissolution qui mousse par l'agitation. Elle est fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 212°$. Elle ne réduit le réactif cupropotassique qu'après une ébullition prolongée.

L'acide sulfurique dilué et bouillant dédouble la lactosine, avec réduction du pouvoir rotatoire à $\alpha_D = + 49°$; il se forme ainsi de la *galactose-d*, ainsi qu'une glucose incristallisable et faiblement dextrogyre.

§ 9. — Cellulosine.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

La cellulosine se produit, en même temps que de la dextrine, dans la fermentation que subit la matière amylacée sous l'action des ferments buty-

riques (M. A. Villiers). Elle cristallise dans l'alcool, en donnant des cristaux opaques, de composition $(C^6H^{10}O^5)^3 + C^2H^6O + 5\,H^2O$. Elle n'est ni réductrice, ni fermentescible. Elle est soluble dans l'eau froide. Elle est fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 159°,42$. Les acides minéraux, dilués et chauds, la changent lentement en *glucose-d*.

§ 10. — Lévosine.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. La lévosine est un polysaccharide soluble des semences de céréales (M. Tanret). On l'obtient en épuisant la farine de seigle par l'alcool à 50 centièmes; on précipite la dissolution par deux fois son volume d'alcool fort, on filtre et on distille l'alcool ; le résidu est additionné d'eau de baryte jusqu'à trouble persistant, et la liqueur filtrée est précipitée par l'eau de baryte à l'ébullition ; le précipité barytique décomposé par le gaz carbonique donne la lévosine.

2. Celle-ci est amorphe, incolore, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu. Elle est lévogyre : $\alpha_D = - 36°$. Elle n'agit pas sur les liqueurs cupro-alcalines. Elle n'est pas fermentescible. L'iode ne la colore pas. Hydrolysée par les acides minéraux dilués, elle donne 3 molécules de *lévulose* et 1 molécule d'une matière sucrée faiblement dextrogyre.

§ 11. — Galactanes.

1. Galactane α. — M. Müntz a montré que les légumineuses contiennent une matière gommeuse que l'on a désignée sous les noms de galactane et de *galactine*. Le même principe a été retrouvé dans les semences de *Soja hispida* (M. Levallois).

Cette substance abonde dans certains organes végétaux: le tégument des graines de luzerne en contient jusqu'à 42 pour 100. Elle se change, par hydrolyse, en matières sucrées où domine de beaucoup la *galactose-d*. Traitée par l'acide azotique, cette galactane fournit en abondance de l'*acide mucique*, c'est-à-dire un acide que les dérivés des galactoses fournissent seuls.

La galactane α présente les propriétés physiques des gommes. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = + 84°,6$.

2. Galactane β. — Cette hémicellulose, que l'on a appelée aussi *lupéose*, a été observée d'abord par M. Beyer dans les graines de lupin et étudiée surtout par M. Schulze. Elle existe aussi dans les pois, les fèves, les vesces.

Pour la préparer, on précipite l'extrait de graines de lupin successivement par le tannin, le sous-acétate de plomb et l'acide phosphotungstique, et on sépare ensuite la galactane en ajoutant un grand excès d'alcool fort à la liqueur filtrée.

C'est une poudre incolore, amorphe, très soluble dans l'eau. Elle est fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 138°$.

La galactane β semble de nature plus complexe que la galactane α. Par hydrolyse partielle elle fournit d'abord de la *lévulose*, puis de la *galactose-d* qui constituerait le produit pour moitié. La galactane β serait ainsi une *lévulosogalactane* (voy. p. 664).

3. Paragalactane. — La paragalactane accompagne la galactane β dans les

semences de lupin. Lorsque ces dernières, et les cosses qui les renferment, ont été épuisées par l'éther et par la potasse très diluée, la paragalactane reste dans le résidu ; elle devient soluble dans la lessive de potasse à 10 pour 100, et l'alcool précipite sa solution potassique.

Par hydrolyse au moyen des acides elle donne de la *galactose-d* et de l'*arabinose*. D'après M. Schulze, elle serait une *paragalacto-arabane*.

Des principes très voisins ou identiques ont été retirés de divers végétaux.

4. Galactane γ. — M. von Lippmann a désigné ainsi un produit dextrogyre, qui se trouve entraîné par le carbonate de chaux quand on pratique la carbonatation du jus de betteraves (voy. p. 637) ; on l'isole en séparant la chaux par l'acide oxalique et en précipitant la liqueur par l'alcool. Ce composé est analogue aux précédents ; il est encore plus fortement dextrogyre : $\alpha_D = + 238°$; ce dernier caractère le distingue nettement des autres galactanes.

Par hydrolyse, la galactane γ fournit de la *galactose-d*. Son oxydation par l'acide nitrique produit beaucoup d'*acide mucique*.

5. Galactane δ. — Cette substance a été appelée *gélose* par Payen, qui l'a extraite de l'*agar-agar*. Ce dernier produit est préparé en Extrême-Orient avec la *mousse de Ceylan*, la *mousse de Jafna*, la *mousse de Java* et la *mousse de Chine ;* on nomme ainsi, suivant leur origine, des mélanges de diverses algues marines (*Gracillaria lichenoïdes*, *Eucheuma isiforme*, *E. spinosum*, *Ceramium* divers, *Gelidium* divers, *Porphyra* divers, etc.). Ces plantes, épuisées par des lavages à l'eau froide, sont traitées par l'eau bouillante qu'elles chargent de gélose ; le liquide mucilagineux filtré se prend en une gelée épaisse par le refroidissement ; le produit commercial résulte de la dessiccation de cette gelée, préalablement découpée de diverses façons.

La gélose, lorsqu'elle est hydrolysée par les acides dilués et chauds, fournit de la *galactose-d*, accompagnée d'un peu de *glucose-d*.

6. Des galactanes très voisines, sinon identiques, constituent, au moins en partie, les mucilages de la mousse perlée ou caragaen (*Chondrus crispus*), du lichen d'Islande (*Cetraria islandica*) et de la racine de guimauve (*Altæa officinalis*).

§ 11. — Mannanes.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Mannane. — Les tubercules de salep (*Orchis mascula* et autres), ainsi que diverses semences ou racines, cèdent à l'eau une matière mucilagineuse que l'alcool précipite, la mannane ou *mannosane*. Celle-ci, hydrolysée par un acide dilué, se change très rapidement en *mannose* (voy. p. 612).

2. Paramannane. — Une substance fort analogue, dite aussi *mannocellulose*, donnant comme la mannane, mais moins rapidement, de la mannose par hydrolyse, se rencontre dans beaucoup de semences ; elle y constitue, en mélange avec la mannane, une *hémicellulose*, la *seminine*, ou *cellulose de réserve*. La seminine coexiste en outre, dans certaines semences, avec des matières analogues.

Dans d'autres, au contraire, la seminine ne se trouve pas accompagnée de principes similaires qu'il serait difficile d'éliminer. Tel est le cas dans les noix de corozzo ou *ivoire végétal*, semences du *Phytelephas macrocarpa*. Aussi les débris de

corozzo conviennent-ils pour préparer la paramannane : on mélange la sciure ou la râpure, préalablement épuisée à l'eau et desséchée, avec son poids d'acide sulfurique à 70 pour 100 ; après vingt-quatre heures de contact, on ajoute à la masse son poids d'eau et on filtre. En ajoutant au liquide de l'alcool fort, de manière à produire un léger précipité, celui-ci entraîne des matières étrangères ; on filtre et on ajoute ensuite beaucoup d'alcool, puis de l'éther. La paramannane est précipitée ; on la lave à l'alcool et on la sèche.

La paramannane est pulvérulente et incolore ; elle se gonfle dans l'eau et finit par s'y dissoudre un peu.

La paramannane est contenue principalement dans les semences dures et cornées, comme les noix vomiques, comme les semences de dattier, de divers palmiers, d'asperge, de café, de fenouil doux, etc.

§ 12. — Dextranes.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Dextrane. — Certaines fermentations de liquides chargés de sucre de canne donnent naissance à une matière mucilagineuse, qui transforme le liquide en une gelée gélatineuse (voy. p. 647). Ce fait s'observe notamment dans la *fermentation mucilagineuse* ou *fermentation visqueuse* du jus de betterave. Les agents de la fermentation visqueuse sont deux variétés du *Bacillus viscosus* (M. Kramer).

La matière gommeuse, isolée au moyen de l'alcool ajouté aux gelées aqueuses qu'elle constitue, se gonfle au contact de l'eau sans se dissoudre. Elle est amorphe, n'agit pas sur le réactif cupropotassique et dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée : $\alpha_D = +200°$. Hydrolysée, elle donne de la *glucose-d* en quantité sensiblement théorique. Les alcalis, un lait de chaux par exemple, dissolvent la dextrane ; mais, si on met celle-ci en liberté en ajoutant un acide, elle est devenue soluble dans l'eau.

2. Paradextrane. — Ce principe est contenu dans le *Lactarius piperatus* (M. E. Bourquelot), ainsi que dans les cèpes (*Boletus edulis*) (M. Tanret) ; il présente beaucoup d'analogies avec la dextrane. Il se dissout quand on fait bouillir les cèpes, préalablement épuisés à la potasse diluée et à l'alcool, avec de l'acide sulfurique faible (2,5 pour 100) ; la liqueur se prend en gelée après refroidissement. La paradextrane est précipitée par l'alcool. Hydrolysée par l'acide sulfurique étendu, elle fournit la *glucose-d*.

§ 13. — Amidon.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Ÿtats naturels. — L'amidon (αμυλον) ou *matière amylacée* est très répandu dans le règne végétal. C'est l'un des produits de l'assimilation résultant de la fonction chlorophyllienne ; il sert au végétal d'aliment de réserve dans beaucoup de circonstances. On le rencontre dans les parties les plus diverses d'une multitude de plantes, spécialement dans les racines, les rhizomes, les tubercules et les bulbes ; on le trouve aussi accumulé dans la partie médullaire des tiges de palmier, ainsi que dans les fruits et les semences d'un grand nombre de végétaux, principalement des céréales et des légumineuses. Enfin on trouve la matière

amylacée dans certains tissus de l'organisme animal et dans quelques productions pathologiques.

C'est principalement à Payen que l'on doit la connaissance des points les plus importants de son histoire.

On donne spécialement le nom d'*amidon* à la matière amylacée extraite des céréales, et celui de *fécule* à celle des pommes de terre. La matière amylacée abonde dans les patates, les bananes, les châtaignes, etc. L'*arrow-root* est une fécule alimentaire retirée des racines du *Maranta arundinacea*. Le *sagou* est la matière amylacée extraite de diverses espèces de palmiers (*Sagus Rhumphii*, *S. farinifera*, *S. genuina*). La *moussache* est la fécule de la racine d'une Euphorbiacée, le manioc (*Jatropha manihot*) ; séchée sur des plaques chaudes, elle se gonfle et s'agglomère en constituant le *tapioca*.

2. Préparation. — 1° Pour extraire la fécule des pommes de terre, on râpe celles-ci, on délaye la pulpe dans l'eau et on la lave sur un tamis à l'aide d'un filet d'eau. Les débris de cellules restent, pour la plus grande partie, sur le tamis (*pulpe*), tandis que les globules de la fécule sont entraînés par l'eau, qui les tient en suspension (*lait de fécule*) et les laisse se déposer lorsqu'on abandonne la liqueur à elle-même. On lévige à plusieurs reprises le produit dans l'eau froide ; la fécule se dépose d'abord, tandis que les débris de tissu cellulaire demeurent plus longtemps en suspension et peuvent être décantés avec l'eau. On termine la séparation par lavage mécanique sur une table légèrement inclinée, en suivant des procédés rappelant un peu ceux en usage pour le traitement des minerais. On essore la masse de fécule au moyen de turbines (voy. p. 635), ou en la plaçant sur des plaques poreuses de plâtre, et enfin on la sèche.

2° Pour extraire l'amidon du blé, on réduit la farine en pâte et on malaxe celle-ci sous un courant d'eau ; le *gluten*, matière azotée, s'agglomère, tandis que les globules d'amidon sont entraînés ; ils traversent un tamis placé au dessous et se déposent bientôt. Pour compléter la séparation des petites quantités de gluten ayant traversé le tamis, on ajoute dans les cuves, qui renferment l'amidon humide, quelques centièmes d'*eau sure* (eau provenant des opérations précédentes et chargée de germes de ferments), afin de provoquer une fermentation spéciale qui détruit le gluten. Au bout de quelques jours, on lave de nouveau l'amidon à l'eau pure. On l'égoutte dans des paniers d'osier garnis de toile ; on complète l'égouttage en étalant le produit sur une aire en plâtre ou mieux en le soumettant, dans des turbines, à l'action de la force centrifuge ; enfin on le sèche rapidement dans une étuve tiède. Pendant la dessiccation, la masse se divise en prismes irréguliers, par suite du retrait qu'elle subit ; c'est l'*amidon en aiguilles* (M. E. Martin).

Un procédé plus ancien consiste à faire fermenter directement la farine sous l'influence des eaux sures. Le gluten tout entier se trouve dissous, tandis que l'amidon reste à peu près inaltéré. Ce procédé est fort insalubre, à cause des gaz putrides qui se dégagent et des liquides infects qu'il produit ; de plus, il entraîne la perte du gluten.

3° On fabrique actuellement des quantités considérables d'amidon au moyen du riz et du maïs. Les procédés indiqués plus haut pour l'amidon de blé ne sont pas applicables à ces semences, le gluten qu'elles renferment n'étant pas

fermentescible. On traite leur farine par une solution de soude caustique au centième, qui dissout le gluten. On lave alors l'amidon resté intact et on opère ensuite comme il a été dit. Par neutralisation de la liqueur alcaline, le gluten se précipite (M. S. Jones).

3. Propriétés. — L'amidon constitue une poudre blanche, formée par des granules organisés, sphéroïdes ou ovoïdes, devenant parfois polyédriques par la compression des globules voisins. Ils agissent sur la lumière polarisée à la manière des cristaux biréfringents. Leur diamètre varie de 2 à 185 millièmes de millimètre. Voici les dimensions des grains d'amidon tirés des plantes les plus communes :

	Diamètre en millimètres des grains d'amidon de diverses origines.
Pommes de terre	0,185 à 0,140,
Grosses fèves, sagou, lentilles	0,075 à 0,067,
Blé, patates, gros pois	0,050 à 0,040,
Haricots, sorgho, maïs	0,036 à 0,025,
Millet	0,010,
Panais	0,007,
Graines de betteraves	0,004,
Riz	0,003 à 0,007,
Graines du *Chenopodium quinoa*	0,002.

Les granules sont formés de couches concentriques, emboîtées les unes dans les autres, paraissant s'être déposées successivement à la surface intérieure d'une première cellule (fig. 70). La dernière couche déposée, c'est-à-dire la plus centrale, offre à l'intérieur un espace vide, qui présente sous le microscope l'apparence d'une dépression appelée *hile*. Il est probable que l'amidon lui-même n'est pas réellement organisé, mais qu'il doit son apparence à la cellule qui lui a servi de moule primitif.

Fig. 70. — Grains d'amidon divers : A, fécule de pommes de terre ; B, amidon de lentilles ; C, tapioca ; D, amidon de blé.

La fécule sèche du commerce renferme 18 pour 100 d'eau environ, et parfois jusqu'à 30 pour 100 ; elle en perd la moitié dans le vide, et le reste à 100°. L'amidon est d'ailleurs fort hygroscopique.

La densité de l'amidon varie avec son origine : D = 1,65 pour la fécule de pomme de terre sèche, et D = 1,565 pour la fécule d'arrow-root sèche. La densité de l'amidon séché à l'air libre, par suite resté encore humide, peut s'abaisser jusqu'à D = 1,50.

4. Action de l'eau. — L'amidon est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans l'eau froide. Cependant, lorsqu'on le broie avec ce liquide, la liqueur filtrée entraîne un principe soluble, que l'alcool précipite et dont il sera parlé plus loin sous le nom d'*amidon soluble;* la partie du grain d'amidon qui se dissout est la *granulose*, la partie insoluble étant l'*amidon-cellulose*.

Au contact de l'eau, chauffée vers 62°-64°, la fécule de pomme de terre se gonfle énormément, sans se dissoudre; chaque globule absorbe de l'eau jusqu'à prendre un volume égal à vingt-cinq ou trente fois son volume primitif; les couches qui le constituent s'exfolient, se séparent et finissent par former avec l'eau un ensemble homogène. On obtient ainsi l'*empois*, masse gélatineuse et translucide, douée d'un pouvoir rotatoire considérable : $\alpha_D = + 206°,6$.

L'amidon de blé forme empois d'une manière progressive entre 80° et 85°, l'amidon de seigle à partir de 62°,5, etc. D'ailleurs un même amidon, séché de diverses manières, se change en empois dans des conditions différentes.

Par congélation de l'empois, la matière amylacée se sépare à l'état d'une masse fibrineuse, qui reste séparée de l'eau quand la congélation cesse.

A l'ébullition, l'amidon, mis en présence d'une grande quantité d'eau, passe en partie à l'état d'*amidon soluble*, en même temps qu'une autre partie demeure en suspension, sous forme de flocons assez fins pour traverser les filtres.

Chauffé avec l'eau à haute température, en vase clos, l'amidon se dissout par transformation en *dextrines*, *glucose-d* et *maltose*, c'est-à-dire en s'hydrolysant partiellement. Le maltose se forme seul quand l'amidon est chargé d'un peu d'acide lactique, ce qui arrive fréquemment par suite des fermentations réalisées lors de la fabrication.

5. Chaleur. — L'amidon ordinaire, maintenu pendant longtemps à 100°, se change en *amidon soluble* (M. Maschke). A 160°, il fournit la *dextrine* (voy. p. 668). Ces changements successifs se produisent dès 100°, sous l'influence prolongée de l'eau, et plus rapidement encore par ébullition avec addition de potasse. Vers 210°, l'altération par la chaleur devient plus profonde; finalement la matière se charbonne.

6. Oxygène. — L'acide nitrique étendu oxyde l'amidon; il donne d'abord de l'*acide saccharique*, puis les dérivés d'oxydation de ce dernier : l'acide tartrique et, en grande quantité, l'acide oxalique. L'acide oxalique prend aussi naissance dans l'oxydation par la potasse fondante.

Chauffé avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'amidon produit de l'acide formique et du gaz carbonique.

Si l'on opère de même avec l'oxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, on obtient en même temps un peu de chloral, C^2HCl^3O.

7. Iode. — L'amidon et l'empois d'amidon se colorent en bleu intense au contact de petites quantités d'iode. Il suffit de $0^{gr},000002$ d'iode pour produire cette réaction, lorsqu'on opère avec les précautions convenables (Payen).

La belle matière bleue ainsi obtenue présente un phénomène singulier : elle se décolore par la chaleur, au sein de l'eau, et se colore de nouveau par le refroidissement, ce double phénomène pouvant être reproduit un grand nombre de fois. Cependant, au bout d'un certain temps, il cesse, soit parce que l'iode s'est en partie volatilisé, soit parce qu'il s'est transformé en acide iodhydrique ou un autre composé.

Ces phénomènes correspondent à la formation d'une combinaison renfermant une proportion d'iode comprise entre 18 et 19 pour 100, combinaison qui se dissocie partiellement dans les liquides non chargés d'iode (M. Bondonneau, M. Mylius).

L'iodure d'amidon bleu ne se forme qu'en présence d'acide iodhydrique libre ou d'un iodure alcalin. En ajoutant à de l'eau amidonnée pure de l'eau iodée pure et faiblement acidulée par l'acide sulfurique pour empêcher les alcalis du verre d'intervenir, on obtient seulement une coloration jaune ; après addition d'une trace d'acide iodhydrique ou d'iodure, l'iodure d'amidon bleu apparaît. L'iodure d'amidon blanc, préparé comme il vient d'être dit, serait ainsi un réactif des plus sensibles de l'acide iodhydrique et des iodures. D'ailleurs les corps qui détruisent l'acide iodhydrique, comme le chlore, l'acide iodique, etc., empêchent la formation de l'iodure d'amidon bleu et même détruisent l'iodure d'amidon bleu tout formé. D'après M. Mylius, auteur de ces observations, l'iodure d'amidon renfermerait les éléments de l'acide iodhydrique $(C^{24}H^{40}O^{20}I)^4HI$. M. Guichard avait déjà antérieurement indiqué l'existence d'un *iodure d'amidon blanc*.

Lorsqu'on ajoute à la liqueur bleue quelques gouttes d'une solution de sulfate de soude ou de chlorure de calcium, on précipite l'*iodure d'amidon*, sous la forme de flocons bleus.

8. Alcalis. — Les alcalis se combinent avec l'amidon. Au contact de la potasse ou de la soude en solution bouillante à 2 pour 100, celui-ci se gonfle et forme un empois fluide et transparent. Si on précipite la gelée alcaline par l'alcool, puis qu'on reprenne par l'eau et qu'on précipite de nouveau par l'alcool, on obtient l'*amidon potassique*, $C^{24}H^{39}O^{20}K$, ou l'*amidon sodique*, $C^{24}H^{39}O^{20}Na$. La composition de ces substances, qui sont amorphes et incolores, établit que la molécule de l'amidon contient au moins 24 atomes de carbone.

9. Acides. — Nous distinguerons les réactions de dédoublement et les combinaisons.

Les dédoublements sont effectués par hydrolyse.

L'action hydrolysante des acides sur l'amidon a été l'objet de travaux très nombreux (MM. Musculus, Gruber, Bondonneau, O'Sullivan, Wohl, Schulze) ; elle présente cependant encore des points obscurs.

Quand on chauffe l'amidon avec une liqueur contenant de 1/2 à 1 pour 100 d'acide sulfurique, la transformation de l'amidon en *glucose-d* s'effectue rapidement :

$$(C^6H^{10}O^5)^n + n\,H^2O = n\,C^6H^{12}O^6.$$

Elle est précédée de la formation intermédiaire de dextrines.

10. Les acides au même degré de dilution peuvent déterminer, au contraire, des combinaisons. Si on poursuit longtemps l'action de l'acide sulfurique dilué et chaud sur l'amidon, on observe que le pouvoir rotatoire du mélange, qui s'est d'abord accru rapidement, n'augmente plus qu'avec lenteur ; en même temps, le poids de la glucose formée, déterminé par réduction de la liqueur cupropotassique, après s'être accru rapidement, va bientôt en diminuant. Une réaction différente de l'hydrolyse de l'amidon a donc succédé à celle-ci. Une *réversion* s'est produite (voy. p. 595), entraînant la formation de substances dextriniformes, aux dépens de la glucose, par condensation et avec élimination d'eau. Les principes ainsi formés, dont l'ensemble a été nommé d'abord *gallisine*, sont plus difficilement hydrolysables par les acides que les dextrines proprement dites, provenant directement du dédoublement de l'amidon ; ils sont aussi plus difficilement détruits par fermentation (M. Wohl). L'isomaltose figure parmi ces produits de la réversion (voy. p. 654) ; le maltose ne s'y trouve pas.

A ce point de vue, l'acide chlorhydrique agit sur l'amidon d'une façon analogue. Avec l'acide oxalique (voy. p. 596) la réversion est moins accentuée.

11. L'amidon, chauffé vers 160° avec les acides organiques hydratés, ou mieux avec leurs anhydrides, s'y combine, en formant des éthers ou *amylides*. Des composés analogues semblent exister dans les végétaux.

A froid, l'acide sulfurique concentré forme avec l'amidon des éthers-acides, les *amidons sulfuriques*, que l'eau décompose en régénérant partiellement l'amidon.

L'acide nitrique fumant dissout l'amidon, et l'eau précipite de la solution l'*amylide nitrique* $(C^6H^9O^4\text{-}AzO^3)^n$, appelé aussi *xyloïdine* ou *pyroxam* ; c'est un corps blanc, explosif, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Traité par le chlorure ferreux, il dégage du bioxyde d'azote et produit l'amidon soluble.

Sous l'action de l'anhydride acétique, l'amidon forme l'*amidon triacétique*, $[C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3]^n$; c'est une matière amorphe, bleuissant par l'iode, régénérant l'amidon par les alcalis.

12. Enzymes. — L'une des plus remarquables transformations qu'éprouve l'amidon est celle que lui fait subir la *diastase*, enzyme contenu dans l'orge germée. En effet l'amidon cuit, chauffé de 63° à 70° avec une macération d'orge germée, se décompose en formant de l'amidon soluble, des dextrines et du maltose. Le produit ne contient que quelques centièmes de glucose. L'action de la diastase sur l'amidon laisse ainsi subsister des dextrines en assez grande abondance (M. O'Sullivan) ; elle se différencie nettement de l'action des acides, parce qu'elle ne donne pas de produits de réversion.

Elle varie d'ailleurs avec la température : au-dessous de 63°, pour 1 partie de dextrine, il se produit 2 parties de maltose ; entre 64° et 69°, la proportion est renversée ; au-dessus de 69°, jusqu'à la température à laquelle la diastase est détruite, on obtient cinq fois plus de dextrine que de maltose (M. O'Sullivan). En somme, l'activité de la diastase s'amoindrissant quand la température s'élève, son action transformatrice s'arrête progressivement et laisse subsister de plus en plus les dérivés les plus condensés de l'amidon (M. Bourquelot).

L'importance pratique de ces transformations est considérable, puisqu'elles servent de base à la fabrication de la bière et à celle de l'alcool de grains ou de pommes de terre (voy. p. 654).

13. Voici comment on prépare la diastase elle-même :

On prend de l'orge d'une même récolte, en bon état, et on la soumet à une germination régulière. Lorsque, sur presque tous les grains, la gemmule a acquis une longueur égale à celle de la semence, on se hâte d'opérer la dessiccation, à l'aide d'un courant d'air dont la température ne dépasse pas 50°. Dès que les radicelles sont desséchées au point d'être toutes friables, on les élimine avec les grains non germés. L'orge germée ainsi obtenue (*malt*) est réduite en poudre grossière, et délayée dans 2 parties d'eau à 30° ou 40°. Après une heure de contact, on exprime et on ajoute au liquide un volume égal d'alcool à 86 centièmes. Il se forme un précipité qu'on sépare par filtration. A la liqueur filtrée, on ajoute encore un volume égal du même alcool et on recueille le nouveau précipité formé ; celui-ci est de la diastase très active, qu'on dessèche sur le filtre, à l'air libre (MM. Musculus et Méring).

C'est une matière azotée, blanche, amorphe, très soluble dans l'eau. Son action sur l'amidon s'exerce même à — 15°; elle augmente avec la température jusqu'à 65° ou 70°; mais elle disparaît vers 85°.

14. La *ptyaline*, enzyme de la salive, agit sur l'amidon de la même manière que la diastase. Il en est de même avec l'enzyme du suc pancréatique, agissant en milieu neutre.

Le ferment du *Koji*, cultivé sur le riz cuit, qui sert au Japon à la préparation d'un liquide alcoolique, le *saké*, sécrète un enzyme, l'*invertase;* celui-ci exerce encore les mêmes transformations de l'amidon, mais il dédouble en outre le maltose en glucose-*d*.

15. Ferments. — L'amidon résiste à l'action des ferments alcooliques. Sous l'action du *Bacterium lactis aerogenes*, en présence de l'air, il est détruit en fournissant de l'acide acétique (M. Baginsky). Le *Bacillus amylobacter* le change en dextrines contenant une petite proportion de *cellulosine* (M. Villiers). D'autres bacilles (*B. amylozymicus*, *B. suaveolens*) détruisent également l'amidon par fermentation.

16. Amidon soluble. — On désigne sous ce nom, et aussi sous ceux d'*amylodextrine* et d'*amiduline*, un produit de transformation que donne l'amidon lorsqu'il est soumis à l'action des acides ou de certains enzymes.

On l'a obtenu en faisant bouillir l'amidon dans une solution de chlorure de zinc. On le produit encore en délayant ensemble 3 parties d'acide sulfurique et 2 parties d'amidon ; au bout d'une demi-heure, on verse le tout dans une grande quantité d'alcool, qui précipite l'amidon soluble (M. Béchamp).

On l'obtient plus pur en chauffant 400 grammes de fécule avec 2 litres de solution d'acide sulfurique au cinquantième, jusqu'à dissolution complète. On neutralise immédiatement par la craie la liqueur que l'iode colore en violet, on filtre et on évapore en consistance sirupeuse. Après vingt-quatre heures, il s'est formé un dépôt blanc, qui va en augmentant pendant un mois. On lave le précipité à l'eau froide et on le sèche à l'air libre. On le reprend par l'eau chaude, on ajoute un peu d'alcool qui précipite une matière étrangère, et on le laisse se déposer de nouveau (M. Musculus).

On peut encore délayer 60 grammes d'amidon dans 100 grammes de glycérine, et chauffer à 190°, en agitant jusqu'à ce que la masse se dissolve entièrement dans l'eau. On reprend par l'eau, on filtre, on concentre et on précipite par l'alcool. Le produit est enfin purifié par plusieurs précipitations semblables (M. Zulkowski).

En laissant macérer à la température normale, pendant deux mois, la fécule dans un peu plus de six fois son poids d'acide chlorhydrique étendu, de densité 1,06, les grains paraissent inaltérés, mais ils ne se colorent plus en bleu par l'iode ; ce dernier les jaunit. Les grains ainsi traités se dissolvent dans l'eau chaude en donnant une liqueur que l'iode colore en violet; la liqueur congelée abandonne l'amidon soluble (M. Naegeli).

17. L'amidon soluble est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau froide, très soluble dès qu'on élève la température à 50°, précipitable de sa dissolution aqueuse par l'alcool. Son pouvoir rotatoire est considérable : $\alpha_D = + 206°,8$.

Il n'agit pas sur le réactif cupropotassique. L'iode le colore en bleu, mais

colore sa solution en rouge vineux. Il devient insoluble par dessiccation complète.

La diastase dédouble l'amidon soluble de la même manière que l'amidon ordinaire, mais beaucoup plus rapidement.

§ 14. — Paramylon.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

Le paramylon est contenu dans un infusoire, l'*Euglena viridis*. Ce corps est constitué par des granules plus petits que ceux de l'amidon. Il est insoluble dans l'eau. L'iode ne le colore pas. La diastase est sans action sur lui ; mais l'acide chlorhydrique concentré le change en glucose fermentescible. L'acide nitrique l'oxyde en donnant d'abord de l'acide gluconique.

§ 15. — Inuline.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. L'inuline (*dahline, alanthine, synanthérine, sinistrine*) a été découverte par V. Rose ; elle existe dans les racines d'un très grand nombre de synanthérées, et notamment dans celles d'aunée, de chicorée, de bardane, de pyrèthre, de dahlia, de topinambour, d'*Atractylis gummifera*, etc. ; on la rencontre aussi dans les bulbes de colchique et dans la manne d'*Eucalyptus dermosa*. Toutefois des différences notables ont été constatées entre certaines inulines de diverses origines. Elle se rapproche beaucoup, par plusieurs caractères, de l'amidon soluble, dont la nature des produits de son hydrolyse la distinguent très nettement. Elle joue dans les végétaux le rôle d'aliment de réserve.

2. Préparation. — Pour l'extraire, on réduit les tubercules de dahlia ou de topinambour en une pulpe que l'on exprime ; on recueille un liquide laiteux, qui dépose de l'inuline par le repos.

On peut encore faire bouillir avec de l'eau les racines qui la contiennent. On filtre la solution, et l'on précipite l'inuline par l'alcool. On la purifie ensuite par dépôt de sa solution dans l'eau chaude.

3. Propriétés. — L'inuline est constituée par des granules (*sphéro-cristaux*) ne présentant pas l'organisation de ceux de l'amidon. Elle se gonfle dans l'eau froide, sans s'y dissoudre notablement ; mais elle se dissout en grande quantité dans l'eau bouillante. Cette solution est précipitée par l'alcool; elle abandonne l'inuline par congélation.

L'inuline est lévogyre : $\alpha_D = -36°,57$.

4. Réactions. — L'inuline n'est pas bleuie par l'iode. Elle est sans action sur la liqueur cupropotassique. Elle réduit à chaud les sels de cuivre et d'argent en présence de l'ammoniaque. L'acétate de plomb tribasique ne la précipite pas.

Sous l'influence prolongée de l'eau chaude, ou sous celle de certains principes qui l'accompagnent dans les végétaux, l'inuline se transforme d'abord en *lévulines*, substances douées d'un pouvoir rotatoire plus grand que le sien et jouant à son égard le rôle des dextrines par rapport à l'amidon (voy. p. 670).

Bouillie pendant une centaine d'heures avec l'eau pure, ou pendant quelques instants avec les acides étendus, l'inuline se change en *lévulose*, par hydrolyse complète (voy. p. 618). La diastase, la ptyaline, l'invertine n'agissent pas sur

l'inuline ; celle-ci est hydrolysée par l'*inulase*, enzyme de l'*Aspergillus niger* (M. Bourquelot).

Chauffée à 120° avec l'eau de baryte, l'inuline produit de l'acide lactique de fermentation.

5. L'inuline se combine aux acides pour donner des éthers. On a principalement étudié ses dérivés acétiques (MM. Ferrouillat et Savigny).

§ 16. — Celluloses.

1. Celluloses diverses. — Les tissus végétaux sont constitués en grande partie par des principes insolubles, isomériques et présentant la composition des polysaccharides $(C^6H^{10}O^5)^n$. Ces divers principes jouissent de propriétés analogues, sans être cependant tout à fait identiques. On a d'abord assimilé la plupart d'entre eux, en les considérant comme un principe *unique*, que l'on a désigné sous le nom de *cellulose* (Payen).

Actuellement l'expression *cellulose* s'applique, comme on l'a vu (p. 662), à différents polysaccharides, dont le caractère commun est d'être inattaquables par les acides ou les alcalis, dilués et chauds. Les principes végétaux répondant à cette définition peuvent cependant être hydrolysés, si, avant de les faire bouillir avec l'acide sulfurique étendu, on commence par les désagréger en les soumettant à l'action de l'acide sulfurique assez faiblement chargé d'eau. Or, dans ces conditions, si la plupart produisent de la glucose-*d*, il en est d'autres qui fournissent de la mannose, d'autres qui fournissent des pentoses ; on n'en a pas trouvé qui fournissent de la galactose, ce qui est remarquable, étant donnée la fréquence de la présence des galactanes (voy. p. 672) dans l'organisme végétal.

C'est ainsi que les grains de café, le tourteau de noix de coco, le tourteau de sésame, contiennent des substances de ce genre, dont l'hydrolyse, après désagrégation par l'acide sulfurique fort, fournit de la mannose plus ou moins mélangée de glucose-*d* (M. Schulze).

Les celluloses qui fournissent ainsi, par hydrolyse, de la glucose-*d* et de la mannose simultanément, étant dissoutes dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, puis précipitées partiellement par le gaz carbonique, se scindent en deux parties, l'une précipitée, qui est la cellulose proprement dite et donne exclusivement de la glucose par hydrolyse, l'autre restée dissoute, que l'hydrolyse change en mannose. La seconde substance s'obtient en évaporant la liqueur et épuisant le résidu par l'acide chlorhydrique étendu (M. Gilson).

On a été conduit ainsi à distinguer la *manno-cellulose* de la *gluco-cellulose*. Cette dernière a été seule étudiée jusqu'ici avec quelques détails. C'est d'elle que nous parlerons maintenant.

2. Cellulose ordinaire. — Elle constitue un grand nombre de tissus végétaux de familles très diverses. On la trouve jusque dans les champignons (*Polyporus, Agaricus*) ; les bactéries elles-mêmes en contiennent.

D'après certains auteurs, la tunicine ou cellulose animale, qui se rencontre dans le manteau des Ascidies et dans la carapace des Crustacés, serait identique à la gluco-cellulose. On verra plus loin les caractères qui l'en distinguent (voy. p. 687).

3. Préparation. — Les jeunes cellules végétales, la moelle de sureau, le

coton, le vieux linge, après un long usage et de nombreux blanchissages, enfin le papier non collé sont constitués par la cellulose ordinaire ou *gluco-cellulose*. Pour isoler celle-ci, on fait tremper l'une quelconque de ces substances dans l'eau, puis on la fait bouillir avec une solution faible de potasse caustique ; on la lave de nouveau ; on la délaye dans l'eau et on dirige un courant de chlore dans la masse ; on lave encore une fois, on sèche, on épuise par l'acide acétique concentré et bouillant, par l'alcool, par l'éther, enfin par l'eau, et l'on sèche à 100°.

L'industrie du papier isole grossièrement la cellulose de la paille, des fibres d'alfa, du bois déchiqueté, etc., en soumettant ces substances à l'action d'une lessive alcaline, plus ou moins concentrée et chauffée sous pression, dans un autoclave. La vapeur d'eau, sèche, agissant pendant trois ou quatre heures sous une pression de 4 à 5 atmosphères, détermine aussi la dissolution par hydrolyse des hémicelluloses qui accompagnent la cellulose et réalisent la désagrégation des tissus végétaux. Le chauffage en autotoclave avec une dissolution de bisulfite de calcium est employé avantageusement dans le même but.

4. Propriétés. — La cellulose est solide, blanche, translucide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus. Séchée, elle donne à l'analyse des résultats conformes à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$. Sa densité est $D = 1{,}45$.

Elle est, comme le montre son mode de production, insoluble dans la plupart des véhicules. Elle se dissout cependant dans un liquide dit *réactif de Schweizer ;* en réalité, la propriété de dissoudre la cellulose a été attribuée exclusivement par Schweizer à l'hyposulfate et au sulfate de cuivre ammoniacal ; Peligot a montré que le véritable agent de la dissolution est l'oxyde de cuivre ammoniacal et que la présence des sels étrangers diminue l'activité spéciale du réactif. La solution d'oxyde de cuivre ammoniacal (*réactif de Peligot*), lorsqu'elle se charge de cellulose, devient visqueuse; elle est précipitée par l'eau, et mieux par les acides étendus ou par certains sels; la cellulose se sépare gélatineuse et peut être purifiée par lavage; après dessiccation, elle est amorphe. La mise en dissolution de la cellulose permet de la séparer des divers principes qui l'accompagnent dans les végétaux et qui restent insolubles dans le réactif.

5. Chaleur. — La cellulose, soumise à l'action de la chaleur, se décompose à partir de 200°, en laissant du charbon et en fournissant divers gaz, de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétone, de l'alcool méthylique et des produits empyreumatiques fort complexes.

6. Hydrogène. — La cellulose, chauffée à 280° avec l'acide iodhydrique très concentré, éprouve une réduction complète, de même que les autres principes organiques. Il se produit des carbures saturés et spécialement l'*hydrure de duodécylène*, $C^{12}H^{26}$ (M. Berthelot).

7. Oxygène. — La cellulose, bouillie avec l'acide nitrique ordinaire, est violemment attaquée ; elle donne d'abord l'*oxycellulose*, $C^{18}H^{26}O^{16}$, et produit finalement l'*acide oxalique* (Bergmann). L'hydrate de potasse fondu l'oxyde également, vers 160°, en donnant aussi l'acide oxalique (Gay-Lussac).

Un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, agissant sur la cellulose, produit de l'*acide formique* (Wœhler).

La combustion de la cellulose dégage, à volume constant, + 680,4 Calories ; ce chiffre est supérieur de 113,6 Calories à celui qui correspond à la combustion

des éléments. La cellulose renferme donc un excès d'énergie par rapport au carbone et à l'eau qu'elle peut fournir (MM. Berthelot et Vieille).

8. Ferments. — Sèche, la cellulose est à peu près inaltérable. En présence de l'humidité et de l'air, elle est détruite par l'action de microbes divers.

Elle subit avec une facilité particulière, sous l'action de plusieurs bactéries, la *fermentation forménique*, qui est caractérisée par un dégagement de *méthane*, CH^4. Cette fermentation s'accomplit dans la boue des marais et est l'origine du gaz des marais (voy. p. 87). La même fermentation s'accomplit dans le tube digestif des herbivores.

9. Alcalis. — Les alcalis gonflent la cellulose et la colorent en brun, surtout au contact de l'air. En solution étendue et chaude, ils la dissolvent en partie, mais avec lenteur; il paraît se former d'abord de véritables combinaisons, insolubles dans l'alcool, mais que l'eau décompose. A une plus haute température, la cellulose est oxydée, comme il vient d'être dit.

10. Transformation par les acides. — Les acides produisent sur la cellulose deux ordres d'effets très distincts : des transformations et des combinaisons.

Si l'on imbibe la cellulose d'acide sulfurique concentré et qu'on enlève presque aussitôt cet acide par des lavages à l'eau, la cellulose se trouve avoir acquis des propriétés analogues à celles de l'amidon ; elle se gonfle dans l'eau et donne avec l'iode une coloration bleue. C'est que l'acide sulfurique concentré dissout peu à peu la cellulose à froid; il se forme ainsi divers éthers-acides cellulose-sulfuriques, qui sont aisément dédoublables au contact de l'eau, en précipitant à l'état gélatineux de la cellulose modifiée, la *fibre ligneuse modifiée* de M. Béchamp; cette nouvelle substance est plus souvent appelée *amyloïde*, à cause de l'action que l'iode exerce sur elle.

L'acide chlorhydrique concentré et froid, le chlorure de zinc sirupeux, produisent sur la cellulose un effet analogue. La charpie, substance désagrégée par les lavages et un long usage, se colore déjà en bleu par places sous l'influence de l'iode.

Le papier trempé dans l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, puis lavé à grande eau et séché, constitue une matière cohérente et demi-translucide, désignée sous le nom de *parchemin végétal*. Dans cette circonstance, l'amyloïde, précipitée par l'eau, détermine une sorte de remplissage du feutre qui constitue le papier (MM. Poumarède et Figuier). Le parchemin végétal est fort employé à des usages variés; il sert dans les laboratoires comme membranes de dialyseurs.

Cette action de l'acide sulfurique légèrement dilué sur la cellulose se relie étroitement avec le fait suivant : les acides en présence de l'eau transforment la cellulose en *hydrocellulose*, $(C^{12}H^{22}O^{11})^n$, substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal et, à chaud, dans les lessives alcalines diluées, très oxydable et plus facilement altérable que la cellulose sous l'influence de la chaleur (A. Girard).

Prolonge-t-on l'action à froid de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose, ou bien fait-on bouillir cette substance avec du chlorure de zinc ou de l'acide chlorhydrique, elle se transforme bientôt en *cellulose soluble*. On isole ce dernier composé comme l'amidon soluble. Il possède des propriétés analogues;

cependant le pouvoir rotatoire de la cellulose soluble est nul, tandis que celui de l'amidon soluble est considérable.

3° Sous l'influence plus prolongée encore des acides concentrés, et en opérant avec le coton, on obtient en outre une matière dextrogyre, analogue aux dextrines, mais dont le pouvoir rotatoire, $\alpha_D = + 88°,9$, est plus faible que celui des dextrines d'amidon.

Si on étend d'eau les mélanges précédents et si on fait bouillir longtemps, les substances dont il vient d'être parlé se changent finalement en *glucose-d*, le *sucre de chiffons* de Braconnot.

Ces transformations successives de la cellulose répondent à une série de dédoublements progressifs.

4° L'acide sulfurique concentré et l'acide chlorhydrique très concentré, maintenus en contact avec la cellulose pendant quelques jours, finissent par la transformer en produits noirs et ulmiques. Le même changement s'opère immédiatement, lorsque le papier ou le coton sont mis en contact avec le fluorure de bore gazeux.

11. Éthers composés. — La cellulose (coton ou papier), chauffée vers 180° avec les acides organiques (stéarique, benzoïque, acétique, butyrique), s'y combine en donnant naissance à des composés neutres, analogues aux glucosides, les *cellulosides* (M. Berthelot). Les anhydrides des mêmes acides effectuent ces éthérifications plus facilement encore (Schützenberger). On obtient également des traces de composés éthérés en broyant le coton avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide butyrique, ou d'un autre acide du même genre. Mais les acides qui se combinent le plus aisément à la cellulose sont l'acide sulfurique et surtout l'acide nitrique.

12. Cellulosides sulfuriques. — On a vu plus haut que la cellulose forme avec l'acide sulfurique des éthers-acides. L'action de l'acide ayant été opérée à température peu élevée, si l'on dilue le mélange par l'alcool absolu, des *acides cellulose-sulfuriques* se déposent, partie sous forme gélatineuse, partie en agglomérations sphéro-cristallines. Ces éthers se décomposent partiellement, lorsqu'on porte le mélange à l'ébullition (MM. Hönig et Schubert). On a décrit deux éthers-acides de ce genre : $[C^6H^9O^4\text{-}SO^4H]^n$ et $[C^6H^8O^3{=}(SO^4H)^2]^n$; le premier est assez stable, et le second fort instable.

13. Cellulosides nitriques. — L'acide nitrique forme avec la cellulose plusieurs composés distincts, confondus sous les noms de *coton-poudre*, *fulmicoton*, *poudre-coton*, *pyroxyline* ou *pyroxyle*. On désigne ces composés par des dénominations dans lesquelles on a, pour préciser, supposé n égal à 4 dans la formule de la cellulose, $(C^6H^{10}O^5)^4$. Ces composés sont les suivants :

Cellulose	$C^{24}H^{40}O^{20}$,
Celluloside hexanitrique	$C^{24}H^{34}O^{14}(AzO^3)^6$,
Celluloside octonitrique	$C^{24}H^{32}O^{12}(AzO^3)^8$,
Celluloside décanitrique	$C^{24}H^{30}O^{10}(AzO^3)^{10}$,
Celluloside endécanitrique	$C^{24}H^{29}O^9\ (AzO^3)^{11}$.

Le coton-poudre a été entrevu par Braconnot et Pelouze, mais la connaissance de ses propriétés explosives est due à Schœnbein. Son étude a été approfondie par de nombreux savants, en dernier lieu par M. Abel, qui a inventé le *coton-*

poudre comprimé et a étudié les conditions de son emploi ; par M. Berthelot, qui a mesuré la chaleur de formation de coton-poudre ; et par MM. Sarrau et Vieille, qui ont déterminé la chaleur dégagée dans l'explosion, ainsi que la nature et le volume des gaz produits.

14. Cellulosides endécanitrique. — On prépare le *coton-poudre proprement dit*, celui que l'on emploie comme explosif, en plongeant du coton cardé dans un mélange froid de 1 volume d'acide nitrique fumant et de 3 volumes d'acide sulfurique concentré ; on laisse tremper pendant dix minutes dans un grand excès de liqueur acide, puis on essore, on lave à grande eau et l'on sèche à la température ordinaire. Le produit ainsi fabriqué est surtout formé de cellulosides endécanitrique (M. Vieille).

Cette réaction, rapportée à l'acide nitrique monohydraté et à la formation simultanée de l'eau et du coton-poudre, dégage + 125,4 Calories pour 1.139 grammes de coton-poudre formé.

Le coton-poudre conserve l'aspect du coton, mais il est un peu plus rude au toucher. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'éther alcoolisé, mais soluble dans l'éther acétique.

C'est un composé extrêmement explosif, s'enflammant au contact d'un corps chaud ou par le choc, ou bien encore lorsqu'il est porté à la température de 120°. Il brûle subitement, sans laisser de résidu, et en dégageant un grand volume de gaz (gaz carbonique, oxyde de carbone, azote, vapeur d'eau, etc.).

En raison de cette propriété, on a essayé de le substituer à la poudre dans l'artillerie. On y avait renoncé d'abord, parce que la détonation est trop brusque et brise les armes, et aussi parce que le coton-poudre est sujet à éprouver une décomposition spontanée, qui a donné lieu à de terribles accidents. Cependant le pouvoir explosif du coton-poudre est très supérieur à celui de la poudre ordinaire, à cause du grand volume des gaz formés, et de la grande quantité de chaleur produite ; sa force est à peu près double d'après M. Berthelot. On a utilisé d'abord ces avantages en faisant usage du *coton-poudre comprimé* dans les travaux de mines, principalement lorsqu'on doit travailler sous l'eau ou sans bourrage. Mais son application la plus importante est la fabrication des *poudres* dites *sans fumée*, découvertes par M. Vieille en 1886, ces poudres ayant remplacé la poudre noire dans ses principales applications à l'artillerie (fusils, canons, etc.). Dans cette fabrication le coton-poudre est employé sous une forme spéciale, colloïdale, qui permet de régler la détente des gaz dans les armes ; on évite ainsi l'effet des propriétés brisantes qui avaient rendu d'abord impraticable l'emploi du coton-poudre. Cette découverte a transformé l'art de la guerre.

Chauffé avec la potasse, le coton-poudre brunit et se dissout en partie, avec formation de nitrates alcalins.

Chauffé avec une solution de protochlorure de fer, il dégage du bioxyde d'azote et régénère le coton avec ses propriétés primitives.

15. Cellulosides octonitrique. — Ce composé constitue la plus grande partie du fulmicoton employé dans la préparation du collodion. Il a été découvert par M. L. Ménard de Paris.

Le *fulmicoton pour collodion* s'obtient en plongeant, par petites portions,

55 grammes de coton cardé sec, dans un mélange refroidi vers 20° de 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté et de 400 grammes d'acide nitrique, de densité 1,38. Après vingt-quatre ou trente-six heures, on sépare le coton, on l'exprime entre des baguettes de verre, on le lave très exactement à grande eau, et on le fait sécher à l'air libre.

Ce composé est insoluble dans l'éther et dans l'alcool, mais il se dissout très facilement dans l'éther additionné d'un tiers de son poids d'alcool. Sa solution est visqueuse lorsqu'elle est concentrée (*collodion*) ; elle a reçu de nombreuses applications.

Versée en couche mince sur une surface plane, elle s'évapore rapidement en laissant comme résidu le fulmicoton sous forme d'une membrane transparente, assez solide, adhérente à la surface sur laquelle elle s'est déposée. Cette membrane est susceptible de prendre une grande élasticité, lorsqu'on ajoute au collodion une petite quantité de glycérine ou d'huile de ricin. Ces propriétés font employer le collodion en chirurgie. En photographie on se sert également du collodion en lames minces, dans la masse desquelles on introduit par divers artifices les composés impressionnables par la lumière.

Du collodion épais que l'on fait écouler par un orifice très étroit, au sein de l'eau, donne un fil très fin de cellulose octonitrique, présentant l'apparence, l'éclat particulier et quelques-unes des propriétés de la soie. Si l'on fait agir sur ces fils de l'acide nitrique de densité 1,32, tiède, l'éther nitrique de la cellulose se saponifie et régénère de la cellulose non nitrique ou peu nitrique, non explosive dans tous les cas. Des fibres ainsi obtenues, et plus spécialement des fibres constituées par des composés salins dérivés des corps dont il vient d'être parlé, sont utilisées sous le nom de *soie artificielle* (M. de Chardonnet).

§ 17. — Tunicine.

$(C^6H^{10}O^5)^n$.

1. Cette matière, appelée aussi *cellulose animale*, a été découverte par Schmidt et étudiée principalement par M. Berthelot, qui l'a distinguée de la cellulose ordinaire (voy. p. 682). Elle est contenue dans le manteau des Tuniciers et des Ascidies.

2. Préparation. — Pour obtenir la tunicine, on fait bouillir les enveloppes des tuniciers avec l'acide chlorhydrique, d'abord étendu, puis concentré ; on lave à l'eau et on fait bouillir de nouveau avec la potasse caustique et concentrée. On lave encore à l'eau et on dessèche le produit.

3. Propriétés. — On obtient une masse blanche, qui montre encore la structure des organes dont elle a été extraite.

La tunicine est colorée en jaune par l'iode ; mais, si on l'imbibe d'abord d'acide sulfurique, l'iode lui communique ensuite une coloration bleue. L'oxyde de cuivre ammoniacal a peu d'action sur elle. La tunicine peut être chauffée sans altération avec la potasse fondante, jusque vers 220°, température à laquelle la cellulose est rapidement détruite. On peut également la faire bouillir avec l'acide chlorhydrique concentré sans l'altérer. Bouillie avec l'acide sulfurique étendu pendant plusieurs semaines, elle n'est pas modifiée sensible-

ment. Le fluorure de bore ne la carbonise pas. Tous ces caractères distinguent la tunicine de la cellulose et des principes ligneux ; ils attestent une stabilité bien plus grande.

4. Cependant la tunicine sèche, délayée dans l'acide sulfurique concentré, s'y liquéfie. En versant alors le liquide dans beaucoup d'eau et faisant bouillir, la tunicine se convertit en *glucose-d*.

§ 18. — Principes ulmiques et charbonneux.

A l'histoire des polysaccharides se rattache celle des *principes ulmiques et charbonneux*, qui dérivent des hydrates de carbone par la réunion d'un nombre de molécules plus ou moins considérable, en une seule molécule, avec déshydratation. Ces phénomènes sont accompagnés, en général, par un changement dans la fonction chimique; car les principes ulmiques possèdent, pour la plupart, des propriétés acides.

La théorie de ces corps est fort difficile à établir, en raison de leur état physique mal défini et de leur poids moléculaire élevé ; cependant, quels que soient les obstacles que présente l'étude de ces substances, elle est d'une haute importance, en raison de son application à un grand nombre de produits naturels.

En effet le *terreau* et certains *engrais* naturels sont constitués par des principes du même ordre, que l'on a désignés sous les noms d'*acides géique, crénique, apocrénique, fumique*, etc., et qui paraissent jouer un rôle intéressant dans les phénomènes de la végétation.

Les *tourbes*, les *lignites*, la *houille*, l'*anthracite*, dans la nature, les divers *charbons de bois* dans l'industrie humaine, représentent les produits extrêmes des métamorphoses qui engendrent les produits ulmiques.

Résumons brièvement l'histoire de ces principes.

I. — *Dérivés ulmiques des sucres.*

1. Nous commencerons par les dérivés des sucres, c'est-à-dire par les dérivés des alcools que nous envisageons comme les générateurs des hydrates de carbone. Les sucres engendrent directement des dérivés condensés et déshydratés sous trois influences distinctes, celle de la chaleur, celle des acides et celle des alcalis.

2. Dérivés des sucres par la chaleur. — Les premiers produits formés aux dépens des sucres sous l'influence de la chaleur sont analogues au *caramel ;* ces premiers produits sont solubles dans l'eau. Après eux viennent des corps insolubles dans l'eau et solubles dans les alcalis.

Par exemple, le sucre de canne fournit d'abord la *caramélane*, $C^{12}H^{18}O^{9}$, corps brun, soluble dans l'eau, doué de propriétés acides équivoques. Puis viennent le *caramélène*, $C^{36}H^{30}O^{25}$, et la *caraméline*, $C^{48}H^{32}O^{26}$, corps noirs, qui existent à l'état soluble et à l'état insoluble. A une température plus haute, on obtient des matières insolubles et charbonneuses (Gélis).

3. Dérivés des sucres par les acides. — Sous l'influence des acides concentrés (sulfurique, chlorhydrique), les sucres brunissent, puis noircissent dès la

température ordinaire, pour peu que le contact se prolonge. En opérant avec la glucose, on obtient d'abord le même *acide glucique*, $C^{12}H^{18}O^{9}$, qui prend naissance dans l'action des alcalis (voy. p. 491) ; c'est un acide tribasique, incristallisable, incolore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Cet acide, bouilli pendant longtemps avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide sulfurique dilué, se change en *acide apoglucique*, $C^{24}H^{26}O^{13}$, corps brun, soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, fort altérable.

Sous une influence plus longtemps prolongée des acides dilués, l'acide apoglucique brunit de plus en plus, en formant des corps noirs et insolubles ; les uns sont encore acides et solubles dans les alcalis et même dans l'eau pure, quoique insolubles dans les solutions salines ou acides : tel est l'*acide ulmique*, $C^{48}H^{34}O^{17}$.

Les autres sont neutres et insolubles dans toutes les liqueurs : telle est l'*ulmine*, $C^{48}H^{28}O^{14}$.

Ces divers composés sont parallèles aux dérivés pyrogénés, sans leur être identiques. En effet les premiers corps formés sous l'influence des acides sont doués d'un caractère acide bien plus prononcé que les dérivés pyrogénés correspondants.

4. Dérivés des sucres par les alcalis. — Sous l'influence des alcalis, les glucoses s'altèrent dès la température ordinaire, et les saccharoses au-dessus de 100°. Avec la glucose proprement dite, on obtient d'abord de l'*acide glucique* (ou un corps isomère) et de l'*acide lactique ;* puis viennent des acides bruns ou noirs, mal connus. La formation de ces corps est accompagnée par une absorption d'oxygène, lorsqu'elle a lieu au contact de l'air. Elle coïncide souvent avec le partage de la molécule sucrée en plusieurs composés nouveaux, lesquels se changent finalement vers 160°, en présence d'un excès d'alcali, en oxalate et carbonate.

Les mêmes réactions, au moins quant à leur sens général, s'appliquent aux polyglucosides, tels que l'amidon, les celluloses, etc.

Enfin les mêmes acides bruns existent dans la nature. Ainsi certains arbres, les ormes par exemple, se couvrent parfois d'un ulcère noir et rongeant, renfermant de l'*ulmate de potasse* (Klaproth). Or la formation de ce corps est due à une sécrétion de carbonate de potasse, produite sous l'influence d'une maladie spéciale.

La tourbe, les lignites, les eaux des marais, la terre végétale, renferment des acides analogues.

Non seulement les glucoses peuvent être déshydratées, mais leurs combinaisons avec les acides, avec les alcools, avec les aldéhydes, fournissent des dérivés analogues.

Quoique tous ces corps produisent des réactions mal définies, on peut cependant les ramener à l'état de principes volatils ou cristallisables. En effet l'hydrate de potasse en fusion les change en acide oxalique. L'acide iodhydrique, agissant par son hydrogène, offre surtout une efficacité remarquable. Par exemple, à 280°, sous l'influence de cet acide, l'ulmine est transformée dans les mêmes conditions et de la même manière que les autres principes organiques. Elle se change en carbures forméniques et spécialement en hydrure de duodécylène, $C^{12}H^{26}$ (M. Berthelot).

II. — *Dérivés ulmiques des autres principes organiques.*

La plupart des principes organiques soumis à l'influence de l'acide sulfurique concentré, beaucoup de principes fixes, sous l'influence des alcalis ou de la chaleur, se changent en des composés humoïdes neutres ou acides. Certains de ces composés contiennent de l'azote, du soufre, etc. Bref, les corps ulmiques représentent une vaste famille de composés organiques, famille mal connue et mal définie, et qui résulte, en général, de la déshydratation et de la condensation simultanées des principes simples.

III. — *Principes charbonneux.*

1. Le progrès successif de ces condensations finit par amener les matières organiques à l'état de charbon.

On sait, en effet, comment les charbons sont obtenus par la seule influence de la chaleur.

Ils présentent des compositions et des propriétés variables avec les températures auxquelles ils ont été soumis. C'est ainsi que les charbons roux, qui ont été incomplètement calcinés et renferment encore de la matière organique proprement dite, conservent, comme la cellulose qui les a fournis, un excès d'énergie par rapport aux éléments qui les constituent, ce qui justifie leur emploi dans la fabrication de la poudre, alors que les charbons noirs fortement calcinés ne présentent rien de semblable (MM. Berthelot et Vieille).

Les houilles représentent des produits analogues, formés dans des conditions naturelles.

2. Les substances charbonneuses n'ont guère de commun que leur insolubilité ; en réalité, leur composition est très variable et très compliquée ; elles renferment toutes de l'hydrogène, souvent de l'oxygène et de l'azote. Elles offrent certaines réactions propres.

3. Ainsi les matières charbonneuses, lorsqu'elles ont été obtenues à une température inférieure au rouge, peuvent fixer une certaine proportion des alcalis que l'on met en contact avec elles. Ces alcalis entrent dans des combinaisons spéciales, insolubles, et dont parfois ils ne peuvent plus être séparés, si ce n'est par la combustion totale du charbon.

4. L'acide nitrique, bouilli avec les principes charbonneux, les oxyde lentement, en formant à la fois du gaz carbonique et des produits nitrés et résineux tout particuliers, désignés autrefois sous le nom de *tanins artificiels*.

5. Mais la réaction la plus nette des matières charbonneuses est encore celle que leur fait subir l'acide iodhydrique, agissant comme hydrogène naissant (M. Berthelot). A 280°, en présence de 100 parties de cet acide, le charbon de bois préparé à basse température, par exemple le charbon de fusain employé par les dessinateurs, est ramené en grande partie à l'état de carbures formé-niques, et spécialement d'*hydrure de duodécylène*, $C^{12}H^{26}$, et d'*hydrure d'hexylène*, $C^{6}H^{14}$.

La houille éprouve le même changement sous la même influence et se change

en majeure partie (70 centièmes) en hydrures forméniques, tels que les *hydrures d'hexylène* et de *duodécylène*.

On voit par là que le charbon de bois et la houille peuvent être transformés en carbures du pétrole.

IV. — *Charbons proprement dits.*

Les matières charbonneuses dont il vient d'être question éprouvent des changements plus profonds sous l'influence de la température rouge ; elles perdent de nouvelles proportions d'oxygène et d'hydrogène, sans doute en se condensant toujours davantage ; le charbon de bois devient plus dur et plus compact ; la houille se change en coke, etc. Cependant la chaleur seule, même à la température du rouge blanc, ne suffit pas pour chasser les dernières traces d'hydrogène du charbon, soit qu'il provienne de la condensation progressive des saccharides, soit qu'il dérive des carbures d'hydrogène. Ce résultat ne peut être atteint que par l'emploi d'un corps avide d'hydrogène, tel que le chlore agissant à la température rouge.

V. — *Carbones purs.*

On obtient ainsi le carbone pur, ou plutôt les carbones purs. Mais, d'après leur origine, il est facile de concevoir que ces carbones ne représentent pas un élément comparable à l'hydrogène, à l'oxygène, aux éléments gazeux, en un mot. Ce sont en quelque sorte des *polymères du véritable élément carbone*, polymères qui existent sous des états multiples, dépendant de leur origine (M. Berthelot). On peut le démontrer lorsqu'on cherche à les oxyder. L'acide nitrique, par exemple, ou cet acide mêlé de chlorate de potasse, dissout lentement les carbones purs (préparés au moyen des charbons et à l'aide du chlore) ; il les dissout et les change en des corps solides, bruns, fixes, humoïdes, analogues aux composés condensés qui dérivent de l'action du même acide nitrique sur le charbon de bois.

Ces composés humiques ne peuvent être ramenés dans l'ordre des composés organiques proprement dits que sous l'influence de l'acide iodhydrique. Tandis que cet acide est sans action sur le charbon fortement calciné, aussi bien que sur les carbones purs, il agit, au contraire, sur les dérivés nitriques du carbone vers 280°, et il les change, en effet, de même que le charbon de bois, en carbures forméniques, C^nH^{2n+2}.

Principes ulmiques, principes charbonneux, carbones enfin, tels sont, dans le laboratoire comme dans la nature, les termes extrêmes de la métamorphose des composés organiques. C'est cette circonstance qui nous a engagé à résumer les traits généraux de leur théorie, autant qu'ils peuvent être retracés dans l'état actuel de la science.

CHAPITRE X

GLUCOSIDES

§ 1er. — Glucosides en général.

1. On a retiré de l'organisme végétal un grand nombre de principes que l'hydrolyse, opérée sous l'influence des acides ou de certains enzymes, résout en glucose-*d* et en composés très variés. On a envisagé ces principes comme des dérivés éthérés de la glucose-*d* et on les a désignés sous les noms génériques de glucosides ou *glycosides*. Ils sont donc très voisins des éthers composés et des éthers-oxydes formés par la glucose-*d* (voy. p. 608).

Les plantes ont fourni également à l'analyse immédiate des composés semblables, donnant comme les premiers de la glucose-*d* par hydrolyse, mais se rattachant plus directement à un dérivé de déshydratation de la glucose-*d*, la *glucosane* (voy. p. 598). On les a, comme les premiers, appelés glucosides.

Enfin on a isolé de même des principes immédiats, que l'hydrolyse dédouble en substances diverses et en une matière sucrée autre que la glucose ou la glucosane ; tantôt cette matière sucrée a été identifiée avec l'une de celles que nous avons étudiées; tantôt sa nature n'a pu être déterminée avec précision. Dans ce dernier cas, cependant, on a encore adopté la dénomination de glucoside, par une généralisation peut-être excessive.

2. De semblables composés sont, en effet, susceptibles de dériver non seulement des hexoses, mais aussi des saccharoses et des polysaccharides; ils peuvent dériver de plusieurs matières sucrées simultanément ; ils peuvent enfin tirer leur origine de réactions dans lesquelles les mêmes substances ont été combinées avec élimination de quantités d'eau différentes. Ces complications permettent dès lors de comprendre que l'histoire des glucosides soit restée obscure dans bien des circonstances, le sucre résultant de l'hydrolyse n'étant pas toujours le générateur direct du glucoside, mais étant parfois le produit de l'hydrolyse de ce générateur lui-même. En fait, et pour ces raisons en particulier, la nature exacte de beaucoup de glucosides n'a pu jusqu'ici être précisée.

D'ailleurs nous avons déjà indiqué l'existence de principes naturels, analogues aux glucosides proprement dits, mais fournissant des pentoses par hydrolyse ; tels sont le quercitrin et la xanthorhamnine, dérivés de la rhamnose (voy. p. 581), ou la quinovine dérivée de la quinovite (voy. p. 582). Nous en avons cité d'autres, comme l'hespéridine, l'isohespéridine ou la naringine, qui donnent à la fois, par hydrolyse, de la glucose-*d* et de la rhamnose. Or toutes ces substances sont rangées d'ordinaire parmi les glucosides.

C'est pourquoi nous avons décrit, en les isolant, dans le présent chapitre,

les glucosides naturels auxquels leurs applications, leurs propriétés ou même leur rôle physiologique donnent un intérêt particulier. Nous indiquerons, autant que possible, pour chacun d'eux, la nature de la matière sucrée à laquelle il se rattache.

3. Dans les composés de ce groupe les corps combinés aux sucres ou aux dérivés des sucres présentent les fonctions chimiques les plus diverses. On y trouve surtout des phénols, des alcools, des aldéhydes et des acides. Certains glucosides sont azotés, comme l'amygdaline ou la solanine ; d'autres contiennent du soufre au nombre de leurs éléments, comme la sinalbine ou l'acide myronique. Il résulte de là que les propriétés des glucosides et leurs réactions sont fort diverses ; elles dépendent, en effet, des propriétés et des réactions des matières unies aux principes sucrés.

Une autre conséquence est que les procédés d'extraction des glucosides des organes végétaux ne sauraient être généralisés avec quelque précision. Ce que l'on peut dire, c'est que ces procédés sont fondés sur l'emploi des dissolvants neutres, dépourvus d'action hydrolysante.

4. La plupart des glucosides, chauffés au-dessus de 200°, se dédoublent en leurs composants, ou plus exactement en l'un de leurs composants et en un produit de déshydratation de la matière sucrée génératrice, en glucosane par exemple, dans le cas des dérivés de la glucose-*d*.

Certains glucosides réduisent à l'ébullition la liqueur cupropotassique ou le nitrate d'argent ammoniacal. Le plus grand nombre effectuent la même réaction après hydrolyse par un acide dilué et chaud ; ce sont tous ceux dont le dédoublement fournit un sucre réducteur.

D'ailleurs certaines réactions données parfois comme caractéristiques des glucosides ne sont réellement caractéristiques que pour le sucre générateur. Les dérivés de la glucose-*d*, par exemple, chauffés à 70° avec une solution diluée de bile et un peu d'acide sulfurique, donnent une coloration rouge.

Beaucoup se colorent en rouge vif au contact de l'acide sulfurique concentré.

A. — Glucosides non azotés.

§ 2. — Arbutine.

$C^{12}H^{16}O^7$. $C^6H^{11}O^5\text{-}O_1\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4$.

1. L'arbutine, dite aussi *glucoside hydroquinonique* ou *vaccinine*, est contenue dans les feuilles de l'*Arctostaphylos uva ursi* et du *Vaccinium myrtillus*, ainsi que dans celles d'un assez grand nombre d'Éricacées. Elle a été découverte par Kawalier et étudiée par Strecker.

2. Préparation. — On ajoute du sous-acétate de plomb à une dissolution d'extrait de feuilles d'*uva ursi*, tant qu'il se forme un précipité ; on filtre et l'on évapore en consistance de sirop clair. L'arbutine se sépare. On la fait recristalliser dans l'eau bouillante, après traitement au noir animal.

3. Propriétés. — Elle se présente en longues aiguilles brillantes, groupées en aigrettes et contenant 1/2 molécule d'eau. Desséchée, elle fond à 168°. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Sa dissolution aqueuse est colorée en bleu par le perchlorure de fer.

Traitée par l'émulsine ou, à l'ébullition, par l'acide sulfurique dilué, elle se dédouble en *glucose-d* et *hydroquinone* :

$$\underset{\text{Arbutine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O_1\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Hydroquinone}}{OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}OH_4}.$$

4. Méthylarbutine, $C^{13}H^{18}O^7$ ou $C^6H^{11}O^5\text{-}O_1\text{-}C^6H^4\text{-}O_4\text{-}CH^3$. — Ce composé accompagne l'arbutine dans les végétaux précités (MM. Hlasiwetz et Habermann). C'est l'éther méthylique de l'arbutine, par la fonction phénolique, autrement dit la *méthoxy-arbutine*, glucoside dérivé de la méthoxy-hydroquinone.

Elle se produit quand on traite l'arbutine par l'iodure de méthyle en présence de la potasse (M. H. Schiff) :

$$\underset{\text{Arbutine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH} + \underset{\text{Iod. de méthyle}}{CH^3I} + KOH = KI + \underset{\text{Méthylarbutine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3} + H^2O.$$

Elle se produit encore dans l'action, opérée en solution alcoolique, de l'*acétochlorhydrose* sur la *méthoxy-hydroquinone*, suivant un procédé analogue à celui employé pour l'hélicine (voy. p. 706).

5. La méthylarbutine cristallise en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 176°. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. Elle est dextrogyre.

L'acide sulfurique dilué et chaud la transforme par hydrolyse en *glucose* et *méthoxy-hydroquinone* :

$$\underset{\text{Méthylarbutine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O_1\text{-}C^6H^4\text{-}O_4\text{-}CH^3} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Méthoxy-hydroquinone}}{OH_4\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3_4}.$$

§ 3. — Coniférine.

$C^{16}H^{22}O^8$. $\qquad C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3\begin{cases}O\text{-}CH^3\\CH=CH\text{-}CH^2\text{-}OH\end{cases}$.

1. La coniférine, ou *glucoside coniférylique*, a été appelée aussi *laricine* et *abiétine*. Découverte dans le cambium du *Larix europæa* par M. Hartig, elle a été retrouvée depuis dans d'autres Conifères, dans les asperges et les racines de *Scorzonera hispanica*. Elle n'est bien connue que depuis les travaux de MM. Tiemann et Haarmann.

2. Préparation. — Ce composé s'obtient en recueillant au printemps le cambium des *Larix* et des *Abies*, aussitôt après qu'on les a abattus, en portant le liquide à l'ébullition pour coaguler l'albumine, filtrant et évaporant au cinquième ; par refroidissement, le glucoside cristallise; on le fait recristalliser dans l'eau, en décolorant la solution par le noir animal.

3. Propriétés. — La coniférine constitue des aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle cristallise avec 2 molécules d'eau et s'effleurit à l'air. Desséchée, elle fond à 185°. Sa saveur est amère. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -66°,9$, en solution aqueuse à 0,6 pour 100.

4. Réactions. — Sous l'influence de l'émulsine, la coniférine fixe lentement les éléments de l'eau et se dédouble en *glucose-d* et *alcool coniférylique* (voy. p. 456) :

$$\underset{\text{Coniférine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3\begin{cases}O\text{-}CH^3\\CH=CH\text{-}CH^2\text{-}OH\end{cases}} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Alcool conifér\'ylique}}{OH\text{-}C^6H^3\begin{cases}O\text{-}CH^3\\CH=CH\text{-}CH^2\text{-}OH\end{cases}}.$$

Les acides produisent le même dédoublement, mais provoquent simultané-

ment la polymérisation de l'alcool conifĕrylique et sa transformation en une substance résineuse.

Oxydée avec précaution par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, la coniférine engendre un produit de destruction de l'alcool conifĕrylique, l'*aldéhyde vanillique* ou *vanilline*, $OH\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-}CH^3)\text{-}COH$; c'est cette réaction (voy. p. 729) qui a permis tout d'abord de préparer artificiellement le principe odorant de la vanille (MM. Tiemann et Haarmann). Une oxydation plus avancée, opérée par les mêmes agents, donne l'*acide vanillique*, $HO\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-}CH^3)\text{-}CO^2H$.

5. Oxydée à froid par une dissolution d'acide chromique, elle fournit la *glucovanilline*, $C^{14}H^{18}O^8$ ou $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-}CH^3)\text{-}COH$, glucoside de la vanilline ; la glucovanilline est cristallisée en aiguilles à 2 molécules d'eau ; desséchée, elle fond à 192° ; elle est lévogyre : $\alpha_D = -88°,63$ en solution à 0,9 pour 100 ; hydrolysée par l'émulsine ou les acides, elle se dédouble en glucose et vanilline ; hydrogénée par l'amalgame de sodium et l'eau, elle se change, par fixation de H^2, en un glucoside de l'alcool vanillique, l'*alcool glucovanillique*, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-}CH^3)\text{-}CH^2\text{-}OH$. Ce dernier composé cristallise avec une molécule d'eau ; il est fusible à 120°, après dessiccation.

6. En oxydant la coniférine par le permanganate de potasse, l'oxydation est poussée plus loin et produit l'*acide glucovanillique*, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-}CH^3)\text{-}CO^2H$, glucoside de l'acide vanillique ; ce glucoside cristallise en prismes, avec 1 molécule d'eau qu'il perd à 100° ; sec, il fond à 212°. L'émulsine le dédouble en glucose et acide vanillique ; cet acide apparaît déjà dès qu'on chauffe le glucoside au-dessus de son point de fusion.

7. Une dissolution de phénol chargée d'acide chlorhydrique, si on l'additionne de coniférine et qu'on chauffe doucement, devient bleue ; c'est pourquoi un copeau de sapin imprégné de phénol et d'acide chlorhydrique, prend au soleil une coloration bleue.

L'acide sulfurique concentré dissout la coniférine avec développement d'une coloration violette.

8. Syringine, $C^{17}H^{24}O^9$ ou $C^{16}H^{21}O^8\text{-}O\text{-}CH^3$. — Cette substance, appelée aussi *ligustrine* et *lilacine*, a été extraite des fruits et des écorces du lilas (*Syringa vulgaris*) et du troène (*Ligustrum vulgare*). C'est un dérivé méthoxylé de la coniférine, une *méthoxyconiférine*, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^2(\text{-}O\text{-}CH^3)^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}OH$.

La syringine forme de longues aiguilles contenant 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 115°. Sèche, elle fond à 192°. Elle est peu soluble dans l'eau froide.

Ses dédoublements sont analogues à ceux de la coniférine. Par exemple, les acides dilués la changent en glucose et *syringénine ;* or cette dernière est l'*alcool méthoxyconifĕrylique*, $OH\text{-}C^6H^2(O\text{-}CH^3)^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}OH$.

§ 4. — Convolvuline.

$C^{31}H^{50}O^{16}$.

1. Ce triglucoside, appelé aussi *rhodéorétine*, a été découvert par Mayer.

On l'extrait des tubercules de jalap (*Ipomœa purga*) en épuisant ces tubercules par l'eau bouillante, puis en traitant le résidu insoluble par l'alcool à 90 centièmes. On décolore la solution par le noir animal et on l'évapore. La résine qui

reste est lavée à l'éther ; on dissout la partie insoluble dans l'alcool absolu et l'on précipite la liqueur par l'éther. On réitère cette dissolution et cette précipitation, pour purifier la convolvuline précipitée.

2. C'est une matière gommeuse, blanche, friable, insipide, inodore, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

3. L'acide sulfurique dissout la convolvuline en se colorant en rouge.

Au contact prolongé de l'acide chlorhydrique dilué, elle se décompose : du *convolvulinol* se sépare oléagineux, et il reste de la *glucose* dissoute :

$$\underset{\text{Convolvuline}}{C^{31}H^{50}O^{16}} + 5\,H^2O = 3\,\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Convolvulinol}}{C^{13}H^{24}O^3}.$$

Oxydée par l'acide nitrique ou le permanganate de potasse, la convolvuline donne de l'*acide isobutyrique*, de l'*acide oxalique* et de l'*acide sébacique*.

4. Le *convolvulinol* ou *acide convolvulinolique*, $C^{13}H^{24}O^3$, se concrète en un corps solide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se sépare, lors du refroidissement de sa solution aqueuse chaude, en cristaux minces et flexibles, fusibles vers 40°. Il se combine avec les bases à la façon d'un acide.

5. Jalapine, $C^{34}H^{56}O^{16}$. — La jalapine, ou *scammonine*, peut être extraite soit des racines de *Convolvulus scammonia*, soit de la scammonée, suc desséché de ces racines. Elle se trouve aussi dans un faux jalap que fournit l'*Ipomœa orizabensis*. On la prépare par le même procédé que la convolvuline, dont elle paraît être un homologue (M. Mayer).

Elle est résineuse, jaune, inodore, insipide, fusible à 150°.

Traitée comme la convolvuline, ou bouillie avec les acides étendus, la jalapine se dédouble en un sucre analogue à la mannose, la *scammonose* (voy. p. 623), et *jalapinol*, $C^{16}H^{30}O^3$.

Par ébullition avec l'eau de baryte, elle donne de la glucose, de l'*acide méthylcrotonique*, $CH^3\text{-}CH{=}C(CH^3)\text{-}CO^2H$, et de l'*acide méthyl-éthylacétique*, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H$.

6. Ipomœine, $C^{78}H^{132}O^{36}$. — Ce glucoside a été retiré des racines de *Convolvulus panduratus* (M. Kromer). C'est une poudre amorphe, que ses produits de dédoublement rapprochent de la jalapine. L'ipomœine, en effet, donne par hydrolyse de la *scammonose*, de l'*acide méthylcrotonique* et un acide cristallisable, l'*acide ipomœolique*, $C^{16}H^{32}O^3$, fusible à 60°,6. Ce dernier acide, oxydé par l'acide azotique, fournit de l'acide sébacique et un acide valérianique.

7. Tampicine, $C^{34}H^{54}O^{14}$. — Les racines de jalap de Tampico (*Ipomœa simulans*) contiennent ce glucoside résineux (M. Spirgatis). La tampicine est facilement soluble dans l'alcool ou l'éther, fusible à 130°. Les alcalis la changent par hydratation en *acide tampicique*, $C^{34}H^{60}O^{17}$, amorphe. Les acides dilués la dédoublent en une glucose et *acide tampicolique*, $C^{16}H^{32}O^3$, cristallin.

8. Turpéthine, $C^{34}H^{56}O^{16}$. — La racine de turbith (*Ipomœa turpethum*) contient un glucoside analogue aux précédents ; il est dédoublable en glucose et *acide turpétholique*, $C^{16}H^{32}O^4$ (M. Spirgatis).

§ 5. — Daphnine.

$C^{15}H^{16}O^9$. $C^6H^{11}O^5\text{–}O_3\diagdown C^6H^2\diagup \begin{matrix} CH{=}CH \\ O \end{matrix} \diagdown CO$.
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH_4\diagup \qquad\qquad\qquad\diagup$

1. Ce glucoside, isomère de l'esculine, a été découvert par Vauquelin. Il existe dans l'écorce de *Daphne alpina* et de *D. mezereum*. Dans l'extrait de ces écorces, préalablement purifié par précipitation à l'acétate de plomb, la daphnine est précipitée par le sous-acétate de plomb. L'hydrogène sulfuré la met en liberté de ce précipité.

2. La daphnine forme des prismes rectangulaires, contenant $2\,H^2O$ de cristallisation, qu'ils perdent à 100°. Sèche, elle fond à 200°.

Sa dissolution est colorée en bleu par le perchlorure de fer.

Les acides dilués et l'émulsine l'hydrolysent en produisant la glucose et la daphnétine :

(Daphnine) $C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4$ (Daphnétine).

3. Daphnétine, $C^9H^6O^4$ ou $OH_3\diagdown C^6H^2\diagup \begin{matrix} CH{=}CH \\ O \end{matrix} \diagdown CO$. — La daphnétine est
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH_4\diagup \qquad\qquad\qquad\diagup$

isomère avec l'esculétine (voy. p. 700). Elle constitue la 3.4-*dioxycoumarine*, c'est-à-dire la lactone d'un *acide trioxycinnamique*, $(OH)^3{}_{2.3.4}{=}C^6H^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H_5$.

Elle a été obtenue synthétiquement par l'action de l'*acide malique* sur le *pyrogallol*, en présence de l'acide sulfurique concentré (M. von Pechmann) :

$$\underset{\text{Pyrogallol}}{C^6H^6O^3} + \underset{\text{Ac. malique}}{C^4H^6O^5} = \underset{\text{Daphnétine}}{C^9H^6O^4} + \underset{\text{Ac. formique}}{CH^2O^2} + 2\,H^2O.$$

La daphnétine cristallise en aiguilles jaunes ; elle fond à 256° en s'altérant.

§ 6. — Digitalines.

1. On a extrait des feuilles et des semences de la digitale (*Digitalis purpurea*), à diverses époques du développement du végétal et par divers procédés, des produits que le commerce confond sous le nom de *digitaline ;* ces derniers sont le plus souvent des mélanges complexes, renfermant, avec des principes définis, préexistants dans la plante, des substances formées pendant le traitement. Or quelques-uns de ces composés ont une réelle importance par les propriétés physiologiques extrêmement actives dont ils sont doués. Depuis la découverte de la digitaline amorphe d'Homolle et Quévenne en 1845, des travaux nombreux ont été publiés sur les digitalines, sans qu'on soit encore parvenu à des éclaircissements suffisants. La confusion s'est accrue par l'attribution d'un même nom à des substances diverses. Nous décrirons successivement les principes les plus importants de la digitale, qu'ils soient ou non des glucosides.

2. Digitaline française cristallisée, $C^{31}H^{50}O^{10}$. — Ce principe défini a été découvert par Nativelle (1869), puis décrit par M. Schmiedeberg (1875) sous le nom de *digitoxine*, qui lui est généralement attribué en Allemagne ; l'identité de la digitaline cristallisée et de la digitoxine a été établie par M. Kiliani. Cette substance existe surtout dans les feuilles de digitale. Elle se trouve en très petite proportion dans les semences.

Pour préparer la digitaline cristallisée, on épuise les feuilles de digitale pulvérisées, par l'alcool à 50 centièmes ; on distille l'alcool et on évapore le

résidu jusqu'à ce que son poids soit égal à celui de la plante traitée, puis on l'additionne de trois fois son poids d'eau. On filtre, on sèche à l'air le précipité et on l'épuise par l'alcool bouillant ; ce dernier abandonne, après évaporation et refroidissement, un mélange de cristaux incolores. Ces derniers, traités par le chloroforme, laissent un résidu cristallin de *digitine*, tandis que la digitaline entre en solution. On décolore la liqueur par le noir animal, on l'évapore à sec et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool (Nativelle).

3. La digitaline cristallise dans un mélange de chloroforme et d'alcool méthylique, en lamelles rectangulaires, incolores, brillantes, anhydres, fondant à 243°. Les cristaux obtenus dans l'alcool à 85 centièmes renferment $5\,H^2O$ de cristallisation. A 15°, 100 parties d'alcool absolu en dissolvent 1.253 parties ; la solubilité est plus forte dans l'alcool faiblement hydraté, soit 2.323 pour 100 d'alcool à 90 centièmes ; elle diminue, au contraire, quand l'hydratation de l'alcool augmente ; elle n'est plus que 0,088 pour 100 dans l'alcool à 30 centièmes. L'eau ne la dissout pas sensiblement. Elle est très soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther ou la benzine froide.

De tous les principes du groupe, la digitaline française de Nativelle est le mieux défini. Elle exerce sur le cœur une action dont l'activité dépasse celle des autres principes immédiats extraits de la digitale.

4. L'acide chlorhydrique concentré la dissout en donnant une liqueur verte.

La digitaline cristallisée est hydrolysée, même à froid, par l'acide chlorhydrique dilué ; elle donne ainsi la *digitoxigénine* et une matière sucrée, la *digitoxose*.

La *digitoxigénine*, $C^{22}H^{32}O^4$, cristallise en mamelons incolores, fusibles à 230° ; elle paraît présenter un caractère phénolique.

La *digitoxose*, $C^6H^{12}O^4$ ou $C^9H^{18}O^6$, est un sucre acétonique, cristallisant en prismes tabulaires, bien développés ; elle fond à 101°. Elle est dextrogyre : $\alpha_D = + 46°$, en solution à 1,09 pour 100, à 20°. Elle se combine à la phénylhydrazine et à l'acide cyanhydrique.

5. Digitaléine, $C^{27}H^{46}O^{14}$, $+ 5\,H^2O$. — Cette substance a été d'abord retirée de la digitale, mais à l'état impur, par Nativelle ; en Allemagne, on lui a donné plus tard le nom de *digitonine*. Elle a été étudiée par M. Schmiedeberg, M. Houdas et M. Kiliani.

Elle s'extrait de la digitaline brute, dite *Digitalinum pur. pulv.* de la pharmacopée germanique, matière qui est elle-même retirée des semences de digitale ; on obtient la digitaléine par des cristallisations répétées dans l'alcool à 85 centièmes chaud (M. Kiliani).

Elle se dépose dans l'alcool à 85 centièmes, entre 40° et 50° de température, sous la forme de prismes compacts ; par refroidissement rapide de la liqueur, elle forme des mamelons blancs. Soluble dans 100 parties d'eau froide, elle est plus soluble dans l'eau chaude, dans le chloroforme et dans l'alcool fort ; elle se dissout dans 50 parties d'alcool à 50 centièmes. La dissolution aqueuse mousse abondamment par l'agitation. Les dissolutions sont dextrogyres ; observé à 18°, sur une solution à 2 pour 100 dans l'alcool à 95 centièmes, le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 11°,8$; sur une solution chloroformique de même concentration, il atteint $\alpha_D + 17°,2$. Mise en suspension dans l'eau en présence d'alcool amylique,

la digitaléine se combine à ce dernier pour former un composé cristallisé; elle se combine de même aux divers alcools ou phénols monoatomiques (M. Houdas). Elle fond à 241°.

L'acide chlorhydrique dilué hydrolyse la digitaléine et la dédouble en *digitogénine*, *glucose* et *galactose* (M. Kiliani):

$$\underset{\text{Digitaléine}}{C^{27}H^{46}O^{14}} + H^2O = \underset{\text{Digitogénine}}{C^{15}H^{24}O^3} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

La digitaléine possède une action physiologique presque nulle, par comparaison avec celle de la digitaline cristallisée.

6. La *digitogénine*, $C^{15}H^{24}O^3$, se dépose en aiguilles dans l'alcool saturé à l'ébullition. Elle se ramollit vers 250°. Elle est soluble dans 35 parties d'alcool bouillant et 100 parties d'alcool froid. Oxydée par l'acide chromique en liqueur acétique, elle produit l'*acide digitogénique*, $C^{14}H^{22}O^4$, qui est un acide α-acétonique monobasique, produisant une oxime. Par oxydation plus avancée, effectuée au moyen d'un permanganate en solution alcaline, il se forme d'abord l'*acide oxydigitogénique*, $C^{14}H^{20}O^4$, monobasique, puis un autre acide monobasique, l'*acide digitique*, $C^{10}H^6O^4$ (M. Kiliani).

7. Digitalinum verum, $C^{29}H^{48}O^{12}$. — M. Schmiedeberg a désigné sous ce nom une substance qui reste dans les liqueurs alcooliques, lors de la préparation de la digitaléine (voy. ci-dessus), au moyen du *Digitalinum pur. pulv. germ.* retiré des semences. Le *Digitalinum verum* constitue en grande partie la *digitaline amorphe* du Codex français, préparée au moyen des feuilles.

Cette matière est pulvérulente et amorphe; elle se sépare de ses dissolutions alcooliques en grains à apparence caractéristique; elle peut fournir dans l'alcool méthylique une faible proportion de cristaux. Elle est soluble dans 1.000 parties d'eau froide et dans 100 parties d'alcool à 50 centièmes, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther. Elle fond à 217°. Elle est une vingtaine de fois plus toxique que le *Digitalinum pur. pulv.* dont elle provient.

8. L'acide chlorhydrique dilué dédouble le *digitalinum verum*, par hydrolyse, en *digitaligénine*, *digitalose* et *glucose-d*.

La *digitaligénine*, $C^{16}H^{22}O^2$, est cristallisable, soluble dans l'alcool, fusible à 210°-212°, dépourvue d'action sur l'économie animale. La *digitalose*, $C^7H^{14}O^5$, est un sucre aldéhydique, voisin des rhamnohexoses, sirupeux et incristallisable (voy. p. 625).

9. Digitine, $(C^4H^9O^2)^n$. — Ce principe, découvert par Nativelle, cristallise en aiguilles courtes, groupées en étoiles ou en sphéroïdes; il est à peine soluble dans le chloroforme et cristallise facilement dans l'alcool. Il se conduit comme un glucoside (M. Goerz, M. Palm).

10. Formes commerciales des digitalines. — En résumé, les principes de la digitale les plus importants sont: d'une part, la digitaléine ou digitonine, soluble dans l'eau; d'autre part, la digitaline française cristallisée ou digitoxine et le *digitalinum verum*, tous deux insolubles dans l'eau.

Le *Digitalinum pur. pulv. germ.* ou *digitaline allemande*, retiré des semences de la digitale, contient de la digitaléine avec un peu de *digitalinum verum* et une très petite quantité de digitaline cristallisée. La *digitaline amorphe* d'Homolle et Quévenne, retirée des feuilles, est un mélange où domine

le *digitalinum verum;* elle contient, en outre, de la digitaline cristallisée ou digitoxine. La *digitaline amorphe du Codex français* de 1884, qui est constituée par la partie soluble dans le chloroforme de la digitaline amorphe d'Homolle et Quévenne, renferme beaucoup de *digitalinum verum* avec une assez forte proportion de digitaline française cristallisée; elle est très active.

11. Adonidine. — L'*Adonis vernalis* contient des principes analogues à ceux de la digitale, doués de propriétés physiologiques semblables.

L'*Adonis amuriensis* a fourni également un glucoside (M. Tahara), l'*adonine*, $C^{24}H^{40}O^{9}$, voisin des précédents.

§ 7. — Esculine.

$C^{15}H^{16}O^{9}$. $C^{6}H^{11}O^{5}\text{–}O_{4}\diagdown C^{6}H^{2}\diagup \begin{matrix} CH{=}CH \diagdown \\ OH_{5}\diagup \quad O \quad \diagup \end{matrix} CO$.

1. L'esculine, principe contenu dans l'écorce du marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum*) ainsi que dans la racine de *Gelsemium sempervirens*, a été découverte par Minor. Elle est isomère avec la daphnine (voy. p. 697).

2. L'esculine forme de petits prismes contenant 1 1/2 $H^{2}O$ de cristallisation. Desséchée, elle fond à 160° en s'altérant. Elle se dissout dans 600 parties d'eau froide et 12 parties d'eau bouillante. Sa dissolution aqueuse est acide et amère; elle présente une fluorescence bleue, extrêmement intense, que les acides minéraux font disparaître, mais que les alcalis rétablissent. Elle est soluble dans 100 parties d'alcool froid et peu soluble dans l'éther.

3. Elle se dédouble, sous l'influence des acides dilués ou de l'émulsine, en *glucose-d* et *esculétine*, $C^{9}H^{6}O^{4}$ (M. H. Schiff):

$$\underset{\text{(Esculine)}}{C^{15}H^{16}O^{9}} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + \underset{\text{(Esculétine)}}{C^{9}H^{6}O^{4}}.$$

Elle réduit la liqueur cupropotassique par une ébullition prolongée.

Quand on l'agite avec un peu d'acide nitrique et qu'on ajoute de l'ammoniaque, il se développe une coloration rouge sang intense (M. Sonnenschein).

4. Esculétine, $C^{9}H^{6}O^{4}$ ou $\begin{matrix} OH_{4}\diagdown \\ OH_{5}\diagup \end{matrix} C^{6}H^{2}\diagup \begin{matrix} CH{=}CH \diagdown \\ O_{2} \quad \diagup \end{matrix} CO$. — Ce produit de l'hydrolyse de l'esculine se rencontre avec elle dans l'écorce de marronnier; il existe dans les semences d'*Euphorbia latyris*. Il constitue la *lactone* d'un *acide trioxycinnamique*, la *4,5-dioxycoumarine*. L'esculétine est isomère avec la *daphnétine* ou 3.4-dioxycoumarine, comme la daphnine est isomère avec l'esculine (voy. p. 697).

L'esculétine constitue de petites aiguilles brillantes, fusibles vers 270°, en s'altérant. Elle est peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'éther.

Chauffée avec l'eau de baryte, la lactone s'hydrate ; l'esculétine fournit ainsi un sel de l'*acide esculétinique*, $C^{9}H^{8}O^{5}$, c'est-à-dire de l'*acide trioxycinnamique* correspondant, $(OH)^{3}{}_{2.4.5}{=}C^{6}H^{2}\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^{2}H$.

5. Méthylesculine, $C^{15}H^{15}(CH^{3})O^{9}$. — Un composé, que l'on a considéré comme un dérivé méthylé de l'esculine, a été retiré des racines du *Scopolia japonica* et du *S. atropoïdes*, ainsi que de la belladone et d'autres Solanées. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 212°. Les acides dilués l'hydrolysent en produisant la glucose et la *β-méthylesculétine*, $C^{9}H^{5}(CH^{3})O^{4}$; celle-ci l'accompagne dans les végétaux précités, est cristallisée et fond à 199°.

§ 8. — Franguline.

$C^{21}H^{20}O^{9}$.

1. La franguline, *rhamnégine* ou *rhamnoxanthine*, est un principe colorant du *Rhamnus frangula*, des graines d'Avignon (*R. infectoria*), des graines de Perse (*R. tinctoria*) et de l'écorce dite *cascara sagrada* (écorce sacrée), fournie par le *R. purshiana* (M. Casselmann).

2. On l'obtient en précipitant par l'acétate neutre, puis par l'acétate basique de plomb, une dissolution aqueuse d'extrait alcoolique de l'écorce ; le second précipité entraîne la franguline ; on le met en suspension dans l'alcool, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on épuise le précipité par l'alcool bouillant et on concentre la liqueur filtrée. La franguline se dépose. On la purifie par cristallisation dans l'alcool.

3. Elle forme une masse cristalline, jaune citron, soyeuse, fusible à 226°. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther froid, soluble dans la benzine bouillante.

4. Par ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué, la franguline s'hydrolyse en donnant la *rhamnose* et l'*émodine :*

$$\underset{\text{Franguline}}{C^{21}H^{20}O^{9}} + H^{2}O = \underset{\text{Rhamnose}}{C^{6}H^{12}O^{5}} + \underset{\text{Émodine}}{C^{15}H^{10}O^{5}}.$$

L'émodine, ou *acide frangulique*, est l'un des principes de la rhubarbe ; elle accompagne la franguline dans les *Rhamnus* précités ; elle constitue une *trioxy-méthylanthraquinone*, $(OH)^{3}{\equiv}C^{14}H^{5}O^{2}\text{-}CH^{3}$ (voy. p. 748).

5. Polygonine, $C^{21}H^{20}O^{10}$. — Ce glucoside, appelé aussi *cuspidatine*, a été extrait de l'écorce des racines du *Polygonum cuspidatum* (M. Perkin). La polygaline cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 202°. Elle est voisine de la franguline : hydrolysée par l'acide chlorhydrique en liqueur alcoolique, elle se résout en une matière sucrée, analogue à la glucose, et *émodine*.

6. Rhéine, $C^{15}H^{10}O^{6}$. — Ce glucoside accompagne l'acide chrysophanique et l'émodine dans la rhubarbe de Chine (M. Hesse). Il forme des aiguilles jaunes, microscopiques. Il semble très voisin de la franguline.

§ 9. — Gaulthérine.

$C^{14}H^{18}O^{8}$.

1. Procter a extrait ce glucoside de l'écorce de *Betula lenta ;* il l'a nommé gaulthérine à cause de la propriété qu'il possède de fournir l'*essence de gaulthéria* ou *éther méthylsalicylique* (voy. p. 294), sous l'action d'un enzyme particulier, présent dans la même écorce, la *bétulase* ou *gaulthérase*. La gaulthérine a été étudiée par M. Schneegans.

M. Bourquelot a démontré la présence de la gaulthérase dans un grand nombre de végétaux (*Monotropa hypopythis*, *Polygala* divers, *Gaultheria procumbens*, *Spiræa ulmaria* et *S. filipendula*) ; comme ces végétaux fournissent l'éther salicylique dans les conditions où la gaulthérine s'hydrolyse, la présence de cette dernière est très probable dans les végétaux susnommés.

2. La gaulthérine cristallise dans l'alcool en petits prismes contenant $H^{2}O$ de

cristallisation. Elle s'altère vers 120°. Soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, elle est insoluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone et la benzine.

3. Au contact des acides dilués et chauds, elle est hydrolysée en donnant de la *glucose* et du *salicylate de méthyle :*

$$\underset{\text{Gaulthérine}}{C^{14}H^{18}O^{8}} + H^{2}O = \underset{\text{Glucose}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Salicylate de méthyle}}{OH\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}CO^{2}\text{-}CH^{3}}.$$

La gaulthérase effectue le même dédoublement. La ptyaline, l'émulsine, la diastase sont sans action sur la gaulthérine.

§ 10. — Hespéridine.

$C^{50}H^{60}O^{27}$.

1. L'hespéridine a été découverte par M. Pfeiffer. Elle est très répandue dans les Aurantiacées. On la trouve dans divers organes, les fruits et les feuilles principalement, des plantes du genre *Citrus* (*C. aurantium*, *C. decumana*, *C. limonum*, *C. medica*, *C. longifolia*, *C. vulgaris*, *C. bigaradia*, *C. chinensis*, etc.).

2. Les orangettes, ou jeunes fruits du *C. vulgaris*, conviennent pour préparer l'hespéridine. On les pulvérise, on les épuise par l'eau froide aussi longtemps que la liqueur précipite par l'acétate de plomb; on traite ensuite le résidu par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'eau, contenant 1 pour 100 de soude; la liqueur est ensuite additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite l'hespéridine brute. On lave cette dernière, on l'épuise à l'alcool bouillant, puis on la dissout dans la potasse diluée, on ajoute de l'alcool et on précipite l'hespéridine en saturant la potasse par le gaz carbonique.

3. L'hespéridine cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 251°; elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid ; l'alcool bouillant la dissout notablement; on vient de voir qu'elle est soluble dans les alcalis. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -89°$.

Au contact de l'acide sulfurique dilué et bouillant, elle s'hydrolyse en donnant de la *glucose-d*, de la *rhamnose* et de l'*hespérétine* (M. Tanret) :

$$\underset{\text{Hespéridine}}{C^{50}H^{60}O^{27}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Rhamnose}}{C^{6}H^{12}O^{5}} + 2\,\underset{\text{Glucose}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + 2\,\underset{\text{Hespérétine}}{C^{16}H^{14}O^{6}},$$

L'*hespérétine*, $C^{16}H^{14}O^{6}$, est presque insoluble dans l'eau. Elle cristallise en lamelles fusibles à 226° en s'altérant. Elle se dissout dans les liqueurs alcalines. Par ébullition avec la potasse, elle fixe $H^{2}O$ en donnant de la *phloroglucine*, $C^{6}H^{6}O^{3}$, et de l'*acide isoférulique*, $CH^{3}\text{-}O_{4}\text{-}C^{6}H^{3}(OH)_{3}\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^{2}H_{1}$, un des *acides oxyméthoxycinnamiques*. La potasse fondante la change en *acide protocatéchique*, $C^{7}H^{6}O^{4}$.

4. Isohespéridine. — Cet isomère de l'hespéridine accompagne celle-ci dans l'écorce d'oranges amères (M. Tanret). L'isohespéridine se sépare peu à peu quand on abandonne la dissolution aqueuse de l'extrait alcoolique d'écorce, après qu'on l'a agité avec le chloroforme. Elle cristallise avec $5\,H^{2}O$. Elle subit le même dédoublement que l'hespéridine.

5. Aurantiine, $C^{21}H^{26}O^{11} + 4\,H^{2}O$. — Les fleurs du *Citrus decumana* contiennent ce glucoside que l'on a appelé aussi *naringine* et même *hespéridine* (MM. de Vrij). L'aurantiine cristallise quand on laisse refroidir la liqueur aqueuse restée comme résidu dans la préparation de l'essence de ces fleurs; on la purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Elle forme de petits cristaux jaunes, rhom-

boïdaux; sèche, elle fond à 177°. Sa saveur est très amère. Elle se dissout dans 300 parties d'eau froide, abondamment dans l'eau bouillante et l'alcool.

L'acide sulfurique dilué et bouillant dédouble l'aurantiine en *glucose*, *rhamnose* et *naringénine*.

Cette dernière, de formule $C^{15}H^{12}O^5$, forme des cristaux nacrés, fond à 248°, est insoluble dans l'eau. Les alcalis concentrés et chauds la dédoublent en *phloroglucine*, $C^6H^6O^3$, et *acide paracoumarique*, $C^9H^8O^3$.

§ 11. — Iridine.

$C^{24}H^{26}O^{13}$.

1. MM. de Laire et Tiemann ont retiré ce glucoside de la racine d'iris (*Iris florentina*). Ils dissolvent dans 2 litres d'eau tiède l'extrait alcoolique fourni par 10 kilogrammes de racine et agitent la dissolution avec 1 litre d'un mélange d'acétone et de chloroforme, de densité 0,950; après repos, l'iridine se sépare en une masse amorphe, au-dessous de la liqueur aqueuse; ils la lavent à l'eau, la sèchent, la lavent à l'éther, puis au pétrole léger, et enfin la font cristalliser dans l'alcool faible.

2. L'iridine forme de fines aiguilles anhydres, fusibles à 208°. Elle est fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther et le chloroforme.

3. Par ébullition de sa solution alcoolique faible, aiguisée d'acide sulfurique, l'iridine se dédouble en *glucose-d* et *irigénine*:

$$\underset{\text{Iridine}}{C^{24}H^{26}O^{13}} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Irigénine}}{C^{18}H^{16}O^8}.$$

4. Irigénine, $C^{18}H^{16}O^8$. — Ce produit de dédoublement de l'iridine cristallise dans l'alcool en rhomboèdres fusibles à 186°. Il est peu soluble dans l'eau. Chauffé avec une solution concentrée de potasse, à l'abri de l'air, il se dédouble en *acide iridique*, *irétol* et *acide formique*.

L'*acide iridique*, $C^{10}H^{12}O^5$, est cristallisé et fusible à 118°; il dérive d'un homologue de l'acide gallique; c'est l'*éther-acide-phénol homodiméthylgallique*, $(CH^3\text{-}O\text{-})^2{}_{OH}{}^{\diagdown}C^6H{}^{\diagup}{}_{\diagdown}{}^{CH^3}_{CO^2H}$.

L'*irétol*, $C^7H^8O^4$, ou *méthanoxy-2-benztriol-1.3.5*, est un principe cristallisé, fusible à 186°; il n'est autre chose qu'un *méthoxy-trioxybenzol*, $CH^3\text{-}O_2\text{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3{}_{1.3.5}$, c'est-à-dire l'éther méthylique mixte d'un phénol tétratomique benzénique, $C^6H^2{\equiv}(OH^4)_{1.2.3.5}$ (voy. p. 451).

§ 12. — Phlorizine.

$C^{21}H^{24}O^{10}$. $\qquad C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3{}^{\diagup}{}_{\diagdown}{}^{OH}_{C^9H^9O^3}$.

1. La phlorizine a été découverte par MM. Stas et de Koninck; elle est contenue dans l'écorce des racines du pommier, du poirier, du prunier, du cerisier, etc. Pour l'extraire, on fait bouillir cette écorce fraîche avec de l'eau; on filtre, on concentre, et l'on abandonne la liqueur dans un lieu froid. La phlorizine se dépose; on la fait recristalliser, en traitant préalablement sa dissolution par le noir animal.

2. Elle constitue des aiguilles incolores, soyeuses, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation, fusibles à 108° en perdant de l'eau. Desséchée, elle fond à 158°. Sa saveur est amère, avec un arrière-goût sucré. Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle est lévogyre. Sa densité à 19° est 1,430.

3. Bouillie avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus, la phlorizine se dédouble en *glucose-d* et *phlorétine* ou *phloroglucine phlorétique* (Stas) :

$$\underset{\text{Phlorizine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3(OH)\text{-}C^9H^9O^3} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Phlorétine}}{(OH)^2{=}C^6H^3\text{-}C^9H^9O^3}.$$

L'émulsine ne l'hydrolyse pas. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge, et le perchlorure de fer en rouge brun. L'*acide phlorétique* est un *acide paraoxyhydratropique*, $OH_4\text{-}C^6H^4\text{-}CH_1(CH^3)\text{-}CO^2H$.

§ 13. — Quercitrin.

$C^{21}H^{22}O^{12}$.

1. Le quercitrin (Chevreul), dit aussi *acide quercitrique* ou *querciméline*, est le principe colorant du quercitron (écorce du *Quercus tinctoria*). Il existe aussi dans le thé, les feuilles de marronnier rose et de *Fraxinus excelsior*, ainsi que dans le houblon.

2. On l'isole en épuisant par l'alcool l'écorce de quercitron, distillant l'alcool incomplètement, ajoutant de l'acétate de plomb et un peu d'acide acétique, filtrant, enlevant le plomb par l'hydrogène sulfuré, filtrant de nouveau et évaporant à sec. Le résidu repris par l'alcool, étant précipité par l'eau, donne le quercitrin brut. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'eau.

3. Il cristallise en petites aiguilles jaunes, à reflet argentin, contenant $3\,H^2O$ de cristallisation. Il est soluble dans 143 parties d'eau bouillante et dans 2.485 parties d'eau froide; il est soluble dans l'alcool absolu.

4. Il réduit les sels d'argent et, plus difficilement, la liqueur cupropotassique.

L'émulsine est sans action sur le quercitrin, mais les acides minéraux dilués le décomposent en donnant de la *rhamnose* et de la *quercétine:*

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C^{21}H^{22}O^{12}} = \underset{\text{Quercétine}}{C^{15}H^{10}O^7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C^6H^{12}O^5}.$$

5. La *quercétine*, $C^{15}H^{10}O^7$, ou *tétraoxyflavonol*, accompagne à l'état libre le quercitrin dans le quercitron et existe dans des végétaux assez nombreux; elle est cristallisée, jaune, fusible à 250°. Elle réduit à chaud la liqueur cupropotassique. Oxydée par la potasse en fusion, elle fournit d'abord divers produits d'oxydation peu avancée, puis finalement de la *phloroglucine*, $C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{1.3.5}$, et de l'*acide protocatéchique*, $CO^2H_1\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2{}_{3.4}$. On verra ailleurs que la quercétine résulte du dédoublement de plusieurs glucosides.

§ 14. — Quinovines.

$C^{30}H^{48}O^8$.

1. Quinovine α. — La quinovine α a été extraite par Pelletier et Caventou d'un faux quinquina (*Quina nova surinamensis*); elle se trouve aussi dans les quinquinas cultivés et dans la racine de tormentille.

On obtient ce glucoside en épuisant à l'ébullition l'écorce de quinquina par un lait de chaux, filtrant et précipitant la liqueur par l'acide chlorhydrique.

On purifie le précipité en réitérant la même dissolution et la même précipitation, puis en le dissolvant dans l'alcool chaud et le précipitant par l'eau.

2. La quinovine α est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool. Elle est dextrogyre: $\alpha_D = +59°$. Elle se dissout dans les alcalis. Elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Traitée par l'acide chlorhydrique en liqueur alcoolique, elle se dédouble en *acide quinovique* et en une matière sucrée, la *quinovose*, $C^6H^{12}O^5$ (voy. p. 582).

3. L'*acide quinovique*, $C^{24}H^{38}O^4$, l'un des produits du dédoublement, est cristallin, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Au moment de sa mise en liberté en présence de l'alcool, la quinovose forme l'*éthylquinovoside* ou *quinovite*, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^2H^5$, qui constitue une masse vitreuse, dextrogyre, soluble dans l'eau (voy. p. 582).

4. Quinovine β. — Un isomère a été retiré des écorces de quinquina cuprea (*Remigia pedunculata* et *R. purdieana*) (MM. Liebermann et Giesel); il reste comme résidu quand on dissout dans l'acide chlorhydrique les alcaloïdes provenant de ces écorces.

La β-quinovine constitue des houppes cristallines incolores. Elle fond en s'altérant vers 235°. Elle est moins dextrogyre que son isomère: $\alpha_D = +28°$. Ses réactions et ses dédoublements sont semblables à ceux de son isomère.

§ 15. — Salicine.

$C^{13}H^{18}O^7$. $C^6H^{11}O^5\text{-}O_1\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH_2$.

1. La salicine ou *glucoside saligénique* a été découverte en 1830 par Leroux et étudiée surtout par Piria, qui en a réalisé les métamorphoses les plus remarquables. C'est un principe amer et cristallisable, contenu dans différentes espèces de saules, de trembles, de peupliers; plus abondante dans l'écorce, elle se rencontre aussi dans les feuilles. Elle existe dans le castoréum et dans les bourgeons floraux de l'ulmaire. Elle dérive de la *glucose-d* et de la *saligénine*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH$, laquelle est un alcool-phénol (voy. p. 452).

2. Préparation. — On épuise l'écorce de saule par l'eau bouillante, on concentre et on fait digérer avec de la litharge. On filtre ensuite, puis on évapore en consistance de sirop : la salicine se sépare; on la fait recristalliser.

3. Propriétés. — La salicine se présente en aiguilles brillantes, de densité 1,43 à 26°, fusibles à 201°. Elle est soluble dans 28 parties d'eau froide et à peu près également dans l'alcool; elle est insoluble dans l'éther. Elle est dextrogyre. Sa saveur est fort amère.

4. Oxygène. — Traitée à froid par l'acide nitrique dilué, la salicine, glucoside-alcool, se change d'abord en *hélicine*, principe cristallisable, qui est le glucoside-aldéhyde correspondant (Piria):

$$C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH + O = H^2O + C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH \text{ (Hélicine)}.$$

Si l'on pousse l'oxydation plus loin, la molécule glucosique est détruite. Par exemple, la salicine, chauffée avec une solution étendue de bichromate de potasse et d'acide sullfurique, produit de l'*aldéhyde salicylique*, de l'*acide formique* et du gaz carbonique (Piria):

$$\underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH} + 10\,O = \underset{\text{Ald. salicylique}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + 3\,\underset{\text{Ac. formique}}{H\text{-}CO^2H} + 3\,CO^2 + 3\,H^2O.$$

Oxydée par fusion avec l'hydrate de potasse, la salicine fournit l'*acide salicylique* et l'*acide oxalique* (Gerhardt) :

$$\underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH} + 11O = \underset{\text{Ac. salicylique}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H} + 3\,\underset{\text{Ac. oxalique}}{C^2O^4H^2} + 3\,H^2O.$$

Bouillie avec l'acide nitrique concentré, la salicine donne, après une oxydation analogue, de l'*acide oxalique* et de l'*acide nitrosalicylique*, $OH\text{-}C^6H^3(AzO^2)\text{-}CO^2H$; ce dernier, par une réaction plus prolongée, se change en *phénol trinitré* (Piria) :

$$\underset{\text{Acide nitrosalicylique}}{OH\text{-}C^6H^3(AzO^2)\text{-}CO^2H} + 2\,AzO^3H = \underset{\text{Phénol trinitré}}{OH\text{-}C^6H^2(AzO^2)^3} + 2\,H^2O + CO^2.$$

5. Chlore. — Le chlore, agissant sur la salicine délayée dans l'eau, fournit des dérivés de substitution, des *salicines chlorées*, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^3Cl\text{-}CH^2\text{-}OH$ et $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^2Cl^2\text{-}CH^2\text{-}OH$, lesquelles se conduisent comme des *glucosides chlorés ;* elles s'hydrolysent comme la salicine elle-même, mais en produisant avec la glucose-*d* des *saligénines chlorées.*

6. Acides. — L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang; la coloration disparaît par addition d'eau. Cette réaction est très sensible.

D'une manière générale, les acides donnent lieu, avec la salicine, à trois ordres de réactions différents, savoir : combinaisons, dédoublements, déshydratations.

1° *Combinaisons :* L'acide acétique et les acides organiques analogues, chauffés à 100° avec la salicine, s'y combinent peu à peu, en formant des éthers neutres (M. Berthelot). On peut aussi obtenir des composés de ce genre en faisant agir sur la salicine des chlorures acides, le chlorure acétique par exemple (Moitessier).

2° *Dédoublements et déshydratation :* La salicine, bouillie avec les acides minéraux très étendus, est hydrolysée ; elle fournit la *saligénine* et la *glucose* ordinaire (Piria) :

$$\underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH} + H^2O = \underset{\text{Glucose-}d}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Saligénine}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH}.$$

Dans ces circonstances le dédoublement se complique de la déshydratation d'une certaine proportion de saligénine, changée en *salirétine*, produit résineux (voy. p. 454) qui est un éther-oxyde de la saligénine, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH$.

7. Alcalis. — La salicine paraît s'unir aux alcalis, à la façon des alcools. Elle forme en particulier un composé plombique, que l'on obtient en précipitant une dissolution de salicine par l'acétate de plomb ammoniacal. La précipitation ne se produit ni par l'acétate neutre, ni par l'acétate basique.

8. Enzymes. — La salicine est très nettement hydrolysée par l'émulsine (voy. p. 709), avec production de saligénine et de glucose-*d*; la salirétine ne se forme pas dans ces conditions (Piria). L'enzyme de la salive, la ptyaline, n'effectue pas la même réaction (M. Bourquelot).

9. Hélicine, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH$. — On a vu plus haut que ce glucoside artificiel résulte de l'oxydation ménagée de la salicine, dont la fonction alcoolique est changée en fonction aldéhydique (voy. p. 705).

L'hélicine peut être produite synthétiquement en faisant agir l'*acétochlorhydrose*, un éther de la glucose (voy. p. 606), sur l'*aldéhyde salicylique potassé*, en liqueur alcoolique (M. Michael) :

$$\underset{\text{Acétochlorhydrose}}{Cl\text{-}C^6H^7O(C^2H^3O^2)^4} + \underset{\text{Ald. salicylique pot.}}{KO\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + 4\,\underset{\text{Alcool éthylique}}{C^2H^5\text{-}OH}$$

$$= \underset{\text{Hélicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + KCl + 4\,\underset{\text{Acétate d'éthyle}}{C^2H^3O^2\text{-}C^2H^5}.$$

10. Elle cristallise en fines aiguilles contenant 1 molécule d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100°. Sèche, elle fond à 175°. Elle est soluble dans 68 parties d'eau froide, très soluble à chaud, insoluble dans l'éther. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -60°,43$ en solution aqueuse à 1,4 pour 100.

11. Elle s'hydrolyse au contact des alcalis et des acides dilués ou de l'émulsine, en donnant de la *glucose-d* et de l'*aldéhyde salicylique* :

$$\underset{\text{Hélicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Ald. salicylique}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH}.$$

L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium et l'eau, la transforme en *salicine*, l'alcool correspondant :

$$\underset{\text{Hélicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + H^2 = \underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH}.$$

Elle présente les réactions générales des aldéhydes ; par exemple elle forme avec le bisulfite de soude un composé cristallisé, $C^{13}H^{16}O^7$,$NaHSO^3$.

A la manière d'un aldéhyde, l'hélicine se combine, en présence d'une petite quantité d'alcali, à l'acétaldéhyde ou à l'acétone ordinaire. Avec l'*aldéhyde acétique* elle forme ainsi l'*aldéhyde glucocoumarique*, qui cristallise en aiguilles jaunes (MM. Tiemann et Kees) :

$$\underset{\text{Hélicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + \underset{\text{Acétaldéhyde}}{CH^3\text{-}COH} = \underset{\text{Aldéhyde glucocoumarique}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}COH} + H^2O.$$

Avec l'acétone, $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, elle forme de même l'*acétone méthylglucocoumarique*, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$.

12. Populine, $C^{20}H^{22}O^8$ ou $C^7H^5O^2\text{-}C^6H^7O(OH)^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH$. — Ce composé, qui est un éther benzoïque de la salicine, une *benzoylsalicine*, a été découvert par Braconnot dans l'écorce et dans les feuilles du tremble (*Populus tremula*) et de quelques autres peupliers. Son étude a été développée par Piria.

M. H. Schiff l'a produite synthétiquement en faisant agir sur la salicine le chlorure benzoïque ou l'anhydride benzoïque, de manière à éthérifier l'une des fonctions alcooliques de la molécule glucosique de la salicine.

Pour préparer la populine, on épuise l'écorce de peuplier par l'eau bouillante, on précipite la solution chaude par un excès de sous-acétate de plomb, et l'on évapore en consistance de sirop la liqueur filtrée ; la populine se sépare. On la fait recristalliser dans l'eau bouillante, après traitement par un peu de noir animal.

13. Elle se présente en aiguilles incolores, très fines et soyeuses, d'une saveur sucrée, contenant 2 molécules d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 100°. Elle se dissout dans 2.400 parties d'eau à 9°, et dans 42 parties d'eau bouillante ; elle est plus soluble dans l'alcool bouillant. Desséchée, elle fond à 180°. Elle est lévogyre.

14. Bouillie avec l'eau de baryte, la populine fixe les éléments de l'eau et se dédouble en acide benzoïque et salicine.

Les acides dilués, mais non l'émulsine, l'hydrolysent en donnant la *glucose*, l'*acide benzoïque* et la *saligénine*, cette dernière passant en grande partie à l'état de salirétine (voy. p. 454).

Oxydée avec ménagement, la populine perd H^2 et se change en un glucoside aldéhydique complexe, la *benzohélicine*.

L'acide sulfurique colore la populine en rouge amarante.

§ 16. — Strophantines.

1. Les Pahouins se servent comme poisons sagittaires ou poisons d'épreuves des semences de divers *Strophantus* qu'ils confondent sous le nom d'*inée* ou *onaye*. MM. Hardy et Gallois ont isolé dans des semences de ce genre, attribuées par erreur au *S. hispidus*, un principe qu'ils ont nommé *inéine* et qui constitue un poison du cœur des plus énergiques. M. Catillon a montré que l'inéine est la strophantine des semences du *Strophantus glaber* et qu'elle est un glucoside; il a montré aussi qu'une autre inée, les semences du *S. Kombe*, fournit une autre strophantine douée de propriétés physiologiques semblables, mais de propriétés chimiques différentes. M. Arnaud ayant retiré du bois de l'*Acokanthera ouabaïo* un glucoside doué de l'action toxique, très caractéristique, des strophantines, reconnut son identité avec la strophantine du *S. Kombe*, et le nomma *ouabaïne*.

2. Inéine, $C^{31}H^{48}O^{12}$. — Nous conservons ici à la strophantine du *S. glaber* son premier nom, mais c'est elle qu'en médecine on désigne plus spécialement sous le nom de *strophantine*.

On prépare l'inéine en épuisant 1 kilogramme de semences de *S. glaber* par 10 litres d'eau bouillante, précipitant la liqueur par le sous-acétate de plomb, filtrant, enlevant le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, filtrant de nouveau et évaporant. Par refroidissement on obtient 9,5 grammes d'inéine par kilogramme de semences (M. Catillon).

3. L'inéine constitue des aiguilles opaques, fasciculées, qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau. Elle fond à 185°. Elle est dextrogyre. Elle se dissout dans 40 parties d'eau froide ; elle est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge brun, la couleur passant au vert assez rapidement. En ajoutant à sa dissolution une trace de perchlorure de fer, puis de l'acide sulfurique, il se fait un précipité rouge brun qui, après deux heures, a pris une teinte foncée, d'un beau vert. La strophantine réduit l'azotate d'argent à chaud. Les acides dilués l'hydrolysent en produisant une matière sucrée.

4. Ouabaïne, $C^{30}H^{46}O^{12}$. — C'est la strophantine du *S. Kombe* (M. Catillon) et le glucoside de l'*Acokanthera ouabaïo*, dont les Somalis se servent comme poison sagittaire (M. Arnaud).

Pour préparer l'ouabaïne, on précipite la solution d'extrait de bois d'ouabaïo par l'acétate de plomb, on filtre, on enlève le plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et on évapore dans le vide ; le sirop obtenu étant mélangé avec six fois son volume d'alcool et chauffé, on abandonne le mélange à l'évaporation. L'ouabaïne se dépose peu à peu. On la purifie par des cristallisations dans l'eau.

5. Elle constitue des lamelles rectangulaires, incolores, brillantes; elle se dissout à 8° dans 150 parties d'eau et dans 27 parties d'alcool à 85 centièmes. Elle cristallise dans l'eau avec $7\,H^2O$. Elle est lévogyre : $\alpha_D = -38°$ en solution aqueuse à 6,5 pour 100. Elle donne par hydrolyse de la glucose et une résine.

6. Tanghinine, $C^{27}H^{44}O^{10}$. — Henry et Ollivier ont retiré des fruits toxiques de *Tanghinia venenifera* de Madagascar, un glucoside cristallisé, qui a été étudié par

M. Arnaud. La tanghinine cristallise en aiguilles soyeuses, hydratées, efflorescentes. Elle fond à 182°. Son mode d'action et son énergie sont voisins de ceux des strophantines.

B. — Glucosides azotés.

§ 17. — Amygdaline.

$C^{20}H^{27}AzO^{11}$. $C^{12}H^{21}O^{10}-O-CH\begin{matrix}\nearrow CAz\\ \searrow C^6H^5\end{matrix}$.

1. Ce principe azoté, découvert par Robiquet et Boutron, est l'origine de l'essence d'amandes amères ; celle-ci, en effet, ne préexiste pas dans ces amandes, mais résulte du dédoublement de l'amygdaline qui s'y trouve (2,5 à 3 pour 100). L'amygdaline existe dans les amandes d'un grand nombre de fruits à noyau, dans les feuilles du laurier-cerise, dans les pépins de pomme ou de poire, dans les jeunes pousses de différentes espèces de *Prunus*, de *Sorbus*, de *Rhamnus*, de *Pygium*, etc.

2. Préparation. — Pour l'extraire, on épuise le tourteau d'amandes amères par l'alcool concentré et bouillant, on distille la plus grande partie de l'alcool et on précipite l'extrait refroidi par l'éther; l'amygdaline se dépose. On l'exprime et on la fait recristalliser dans l'alcool.

3. Propriétés. — L'amygdaline se sépare de sa solution aqueuse en belles aiguilles, renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation. Elle est très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, beaucoup moins soluble dans l'eau froide (1 partie pour 12 parties), peu soluble dans l'alcool absolu froid, insoluble dans l'éther. L'amygdaline est lévogyre. Desséchée, elle fond vers 200°. Elle est neutre, fixe, inodore, amère ; elle n'est pas vénéneuse à faible dose.

4. Réactions. — Soumise à l'action des acides étendus, l'amygdaline est hydrolysée ; elle produit ainsi 2 molécules de *glucose-d*, de l'*aldéhyde benzoïque* et de l'*acide cyanhydrique* (Liebig et Wœhler) :

$$\underset{\text{Amygdaline}}{C^{12}H^{21}O^{10}-O-CH(CAz)-C^6H^5} + 2H^2O = 2\,\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Ac. cyanhydrique}}{CAzH} + \underset{\text{Ald. benzoïque}}{COH-C^6H^5}.$$

Le même dédoublement est réalisé, et mieux encore, par un enzyme, l'*émulsine* ou *synaptase*, qui accompagne l'amygdaline dans les amandes (Liebig et Wœhler). L'émulsine est contenue dans des cellules spéciales ; elle est localisée dans le parenchyme cotylédonaire des amandes amères (M. Guignard). Elle existe aussi dans les amandes douces, lesquelles ne contiennent pas d'amygdaline.

5. L'*invertine*, enzyme de la levure de bière (voy. p. 646) n'hydrolyse que partiellement l'amygdaline, en produisant une seule molécule de glucose et le *monoglucoside du nitrile* ou *amygdonitrile-glucoside* (M. E. Fischer) :

$$\underset{\text{Amygdaline}}{C^{12}H^{21}O^{10}-O-CH(CAz)-C^6H^5} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Amygdonitrile-glucoside}}{C^6H^{11}O^5-O-CH(CAz)-C^6H^5}.$$

Ce dédoublement porte à penser que l'amygdaline n'est pas, à proprement parler, un diglucoside, mais un saccharoside, et qu'elle dérive directement d'un saccharose à 2 molécules glucosiques, tel que le maltose par exemple ; sous l'influence de l'invertine, le dédoublement de la saccharobiose combinée s'effec-

tuerait avec une facilité particulière, comme pour le maltose libre ; la molécule du monoglucoside proprement dite ne serait pas atteinte.

6. L'amygdaline bouillie avec une dissolution étendue de potasse ou de baryte fournit de l'*ammoniaque* et un sel de l'*acide amygdalique* (Liebig et Wœhler) ; la fonction nitrile se trouve changée en fonction acide :

$$C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CAz\\C^6H^5\end{cases} + 2H^2O = AzH^3 + C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CO^2H\\C^6H^5.\end{cases}$$

Amygdaline — Ac. amygdalique

7. Oxydée par le permanganate de potassium, l'amygdaline donne, entre autres produits, du cyanate et du benzoate de potassium.

Hydrogénée par le zinc et l'acide chlorhydrique, l'amygdaline produit une amine primaire, la *phényléthylamine*, $C^6H^5\text{-}C^2H^4\text{-}AzH^2$. Les eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères, traitées de même, fournissent le même alcali. Comme ce traitement, appliqué à un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanhydrique, ne fournit que de la méthylamine, $CH^3\text{-}AzH^2$, qui est le produit d'hydrogénation de l'acide cyanhydrique, on en a conclu que, dans ces eaux distillées, l'acide cyanhydrique est à l'état de combinaison.

L'amygdaline n'est pas toxique (Wœhler), mais si, après en avoir administré à un chien, on lui fait ingérer une solution d'émulsine, une émulsion d'amandes douces par exemple, la mort survient rapidement. L'amygdaline seule peut causer des accidents chez les herbivores, en l'absence de l'émulsine (MM. Moriggia et Ossi).

8. Amygdonitrile-glucoside, $C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}CH(CAz)\text{-}C^6H^5$. — On a vu plus haut que ce glucoside résulte de l'hydrolyse partielle de l'amygdaline par l'*invertine* de la levure de bière. Il cristallise dans le chloroforme en fines aiguilles fusibles à 148°. Il est lévogyre : $\alpha_D = -26°,9$ pour une dissolution aqueuse à 8,25 pour 100. Il est très soluble dans l'eau froide, et sa solution est amère.

Il ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

L'émulsine l'hydrolyse en donnant 1 molécule de *glucose-d*, de l'*aldéhyde benzoïque* et de l'*acide cyanhydrique :*

$$C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CAz\\C^6H^5\end{cases} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + COH\text{-}C^6H^5 + CAzH.$$

Amygdonitrile-glucoside — Glucose — Ald. benzoïque — Ac. cyanhydrique

9. Acide amygdalique, $C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH(C^6H^5)\text{-}CO^2H$. — Ce glucoside-acide résulte, comme il vient d'être dit, de la destruction de la fonction nitrile dans l'amygdaline. Il constitue une masse cristalline, fort hygroscopique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide chlorhydrique l'hydrolyse et le résout en 2 molécules de *glucose-d* et 1 molécule d'*acide phénylglycolique :*

$$C^{12}H^{21}O^{10}\text{-}O\text{-}CH\begin{cases}CO^2H\\C^6H^5\end{cases} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + OH\text{-}CH\begin{cases}CO^2H\\C^6H^5.\end{cases}$$

Ac. amygdalique — Glucose — Ac. phénylglycolique

§ 18. — Acide myronique.

$C^{10}H^{17}AzS^2O^9$. $\qquad HO\text{-}SO^2\text{-}O\text{-}C\begin{cases}S\text{-}C^6H^{11}O^5\\Az\text{-}C^3H^5.\end{cases}$

1. L'acide myronique est un glucoside acide, à la fois azoté et sulfuré, qui existe sous forme de sel de potasse dans le raifort (*Cochlearia armoracia*), dans

les graines de moutarde noire (*Sinapis nigra*) et de plantes voisines (*S. arvensis*, *S. juncea*), ainsi que dans celles de diverses autres crucifères. Il a été découvert par Bussy.

La graine de moutarde noire contient simultanément, mais dans des cellules séparées, le *myronate de potassium* et un enzyme, la *myrosine*, qui est susceptible d'hydrolyser le myronate de potassium.

Les semences de moutarde blanche contiennent de la myrosine, mais pas de myronate de potasse.

2. Préparation. — Pour isoler le myronate de potassium, on traite la farine récente de moutarde noire (1 kilogramme) par l'alcool à 80 centièmes bouillant (1.500 centimètres cubes), en maintenant quelque temps en contact. Dans ces conditions la myrosine devient insoluble et ne peut réagir sur le myronate. On exprime la masse chaude et on répète le même traitement sur le résidu. Celui-ci, privé d'alcool, est épuisé par 3 litres d'eau froide, puis par 2 litres du même véhicule ; il donne une liqueur qui, additionnée de carbonate de baryte, est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Le produit, repris par l'alcool à 85 centièmes bouillant, cède à celui-ci le myronate de potassium, lequel cristallise lentement après évaporation de la solution alcoolique. Après avoir essoré le produit, on le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient ainsi 5 à 6 grammes de myronate de potassium par kilogramme de farine de moutarde.

L'acide libre se prépare en mélangeant 100 parties de sel de potassium avec 38 parties d'acide tartrique en solution aqueuse, évaporant et extrayant l'acide myronique au moyen de l'alcool, que l'on évapore ensuite.

3. Propriétés. — L'acide myronique est sirupeux, incristallisable, fortement acide et d'une grande instabilité. Sous l'influence de la myrosine, il se dédouble en *glucose*, *acide sulfurique* et *essence de moutarde* ou *isosulfocyanate d'allyle*. Mais cette réaction a été mieux étudiée avec le sel de potasse qu'avec l'acide libre.

4. Sels. — Le *myronate de potassium*, $K\text{-}C^{10}H^{16}AzS^2O^9$, dit aussi *sinigrine*, cristallise de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux, à éclat vitreux, contenant 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd lentement dans le vide. Hydraté, il fond à 127° ; après dessiccation, il est fusible à 132°. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Il est lévogyre : $\alpha_D = -15°,22$.

Traité à froid par la myrosine, ou par l'extrait aqueux de moutarde blanche qui est riche en myrosine, il se dédouble en *glucose*, *essence de moutarde* et *bisulfate de potassium* (Bussy) :

$$\underset{\text{Myronate de K}}{K\text{-}C^{10}H^{16}AzS^2O^9} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Isosulfocyanate d'allyle}}{C^3H^5\text{-}Az{=}CS} + \underset{\substack{\text{Bisulfate}\\ \text{de K}}}{SO^4HK}.$$

En même temps, l'isosulfocyanate d'allyle s'altère partiellement par hydratation ; il forme un peu de cyanure d'allyle, de gaz carbonique et de sulfure de carbone.

C'est cette même réaction qui se produit quand, après avoir déchiré les cellules de la moutarde noire ou du raifort, on vient à mettre en contact par dissolution dans l'eau le myronate de potasse et la myrosine. L'émulsine, l'invertine et la ptyaline ne l'effectuent pas.

L'eau de baryte étendue et bouillante provoque un dédoublement analogue.

Une dissolution de potasse (D = 1,28) agit énergiquement sur le myronate de potasse en produisant de la glucose, de l'isosulfocyanate d'allyle, du cyanure d'allyle et de l'ammoniaque.

Chauffé en vase clos, à 120° avec de l'eau, le myronate de potasse donne de la glucose, de l'hydrogène sulfuré, du soufre, du cyanure d'allyle et de l'ammoniaque, mais pas d'isosulfocyanate d'allyle.

Quand on ajoute du nitrate d'argent à la dissolution du sel de potasse, il se forme peu à peu, en même temps que de la glucose, un précipité blanc, caséeux, de composition $Ag^2C^4H^5AzS^2O^4$ ou C^3H^5-Az=CS + SO^4Ag^2.

5. Les autres myronates sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables, mais peu stables.

6. Sinalbine, $C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{15} + 5\,H^2O$. — Ce glucoside se trouve dans les semences de moutarde blanche (*Sinapis alba*) (MM. Will et Laubenheimer), à côté de la myrosine et du *sulfocyanate de sinapine*, $C^{16}H^{24}AzO^5$-SCAz (MM. von Babo et Hirschbrunn). Il constitue des petits prismes à éclat vitreux, que la plus faible trace d'alcali colore en jaune intense et que l'acide nitrique colore en rouge sang. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Les cristaux hydratés fondent à 84°, et le glucoside sec à 140°. Il est lévogyre : $\alpha_D = -8°,23'$.

La sinalbine réduit la liqueur cupropotassique.

La myrosine dédouble la sinalbine en *glucose*, *sulfate acide de sinapine* et *essence de moutarde de la sinalbine :*

$$\underset{\text{Sinalbine}}{C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{15}} = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Sulf. ac. de sinapine}}{C^{16}H^{24}AzO^5\text{-}SO^4H} + \underset{\text{Essence de moutarde de la sinalbine}}{C^7H^7O\text{-}Az{=}CS}.$$

Cette réaction s'effectue dès qu'on vient à broyer la moutarde blanche avec de l'eau.

La *sinapine*, $C^{16}H^{25}AzO^6$, est un alcaloïde dérivé de la *choline*. Celle-ci étant à la fois alcool et oxyde d'ammonium composé, OH-CH^2-CH^2-Az$(CH^3)^3$-OH, est éthérifiée par l'*acide sinapique*, $C^{11}H^{12}O^5$; la sinapine, résultant de cette combinaison, se conduit comme un oxyde d'ammonium composé et se combine aux acides avec élimination d'eau. D'ailleurs la sinapine libre n'a pas été isolée; elle se dédouble par hydratation quand on cherche à la séparer de ses sels (MM. von Babo et Hirschbrunn) :

$$\underset{\text{Sinapine}}{C^{11}H^{11}O^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az(CH^3)^3\text{-}OH} + H^2O = \underset{\text{A. sinapique}}{C^{11}H^{12}O^5} + \underset{\text{Choline}}{OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az(CH^3)^3\text{-}OH}.$$

L'*acide sinapique*, $(CH^3\text{-}O)^2{}_{1\cdot3}C^6H^2(OH)_2$-CH=CH-$CO^2H_5$, se rattache au pyrogallol, $C^6H^3{\equiv}(OH)^3{}_{1\cdot2\cdot3}$; il en est l'éther diméthylique et le dérivé acrylique. Il présente des relations étroites avec la *syringénine* (voy. p. 695), laquelle serait l'alcool correspondant, $(CH^3\text{-}O)^2{}_{1\cdot3}C^6H^2(OH)_2$-CH=CH-$CH^2$-$OH_5$ (M. Gadamer).

L'*essence de moutarde de la sinalbine* est l'*isosulfocyanate paraoxybenzylique*, OH_1-C^6H^4-$CH^2{}_4$-Az=CS ; elle constitue une huile jaune, à saveur piquante, décomposable par la chaleur, presque insoluble dans l'eau.

§ 19. — Glycyrrhizine.

$C^{44}H^{63}AzO^{18}$.

1. La glycyrrhizine, *sucre de réglisse*, *acide glycyrrhizinique*, a été découverte par Vogel dans la racine de réglisse (*Glycyrrhiza glabra*, *G. echinata*). Elle s'y

trouve à l'état de combinaisons avec la chaux et l'ammoniaque. Les mêmes combinaisons se rencontrent dans les racines de *Polypodium vulgare* et de *P. pennatifidum*, dans l'écorce de monésia (*Chrysophyllum glycyphlæum*), dans les feuilles de *Myrrhis odorata* et dans diverses fougères.

2. Préparation. — Le commerce prépare une *glycyrrhizine ammoniacale*, en portant à l'ébullition une solution d'extrait de réglisse obtenue à froid, la clarifiant au blanc d'œuf, filtrant et précipitant la glycyrrhizine par addition d'acide sulfurique dilué ; les flocons de glycyrrhizine s'agglomèrent en une masse brune, poisseuse. On lave celle-ci à l'eau pour éliminer l'acide sulfurique, on la dissout dans l'ammoniaque diluée, on filtre et on évapore la liqueur à sec à une douce chaleur. Le produit ainsi obtenu est souvent nommé *glycine*.

3. Le *glycyrrhizate acide d'ammoniaque*, $C^{44}H^{62}AzO^{18}(AzH^4)$, peut être obtenu au moyen du produit commercial. On dissout à chaud celui-ci dans une quantité limitée d'acide acétique cristallisable, on filtre et on abandonne la liqueur refroidie, sous une cloche, à côté de fragments de chaux vive qui absorbent la vapeur d'acide acétique. Le glycyrrhizate cristallise. On le purifie par des cristallisations dans l'acide acétique et dans l'alcool.

4. La glycyrrhizine libre s'obtient en traitant par l'hydrogène sulfuré sa combinaison plombique mise en suspension dans l'eau. En filtrant la liqueur bouillante, elle abandonne le glucoside par refroidissement. Quant à la combinaison plombique, elle résulte de la précipitation du sel ammoniacal par l'acétate de plomb.

5. Propriétés. — La glycyrrhizine est amorphe, cornée, brune. Elle se gonfle dans l'eau froide sans se dissoudre ; elle se dissout à chaud dans l'eau, l'alcool faible ou l'acide acétique cristallisable. Les acides dilués dédoublent la glycyrrhizine en formant une matière sucrée acide, dite *acide parasaccharique*, et la *glycyrrhétine*, $C^{32}H^{40}AzO^4$; ce dernier composé est insoluble dans la plupart des véhicules. Cette réaction éloignerait la glycyrrhizine des glucosides parmi lesquels on la range d'ordinaire.

Elle se conduit comme un acide tribasique. En dehors du *sel monoammoniacal* cité plus haut et cristallisé, elle donne un *sel triammoniacal*, $C^{44}H^{60}AzO^{18}(AzH^4)^3$, qui est amorphe. Le sel tripotassique est cristallisable. Le *sel triplombique* s'obtient, comme il a été dit, par précipitation.

§ 20. — Solanine.

$C^{52}H^{93}AzO^{18}$.

1. La solanine, ou *glucoside solanidique*, a été découverte par Desfosses en 1821, dans les baies de la morelle (*Solanum nigrum*). Elle existe dans un assez grand nombre de Solanées (*Solanum dulcamara*, *S. verbascifolium*, *S. ferox*, *S. lycopersicum*). On l'extrait principalement des jeunes pousses de la pomme de terre (*Solanum tuberosum*).

2. Préparation. — On exprime le suc des germes étiolés de pomme de terre et on l'additionne de lait de chaux en excès; la solanine est précipitée; on filtre, et, après avoir desséché la partie insoluble, on l'épuise par l'alcool bouillant, qui donne par refroidissement de la solanine cristallisée (Kromayer).

On peut encore traiter les germes par l'eau acidulée à l'acide sulfurique, et précipiter ensuite par la chaux. Mais, dans ces conditions, une partie du glucoside s'altère; on obtient une matière gélatineuse, devenant cornée par la dessiccation, et qu'il est difficile d'amener à l'état cristallin.

3. Propriétés. — La solanine constitue des aiguilles fines, soyeuses et incolores, quand elle s'est déposée de l'alcool chaud; ses cristaux contiennent 4 1/2 H^2O de cristallisation. Elle possède les propriétés d'un alcali. Précipitée de ses sels solubles par une base minérale, elle se sépare sous forme de flocons gélatineux. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, elle se dissout un peu dans ce dernier véhicule chaud ; l'alcool amylique l'enlève aux liqueurs alcalines. Elle est inodore, lorsqu'elle est cristallisée; mais, au contact de l'eau, elle prend une odeur fade particulière. Ses cristaux sont anhydres, fondent à 244°, et se décomposent à une température plus élevée, en donnant un sublimé de *solanidine*, $C^{40}H^{61}AzO^2$, et en dégageant une odeur de caramel.

4. Réactions. — La solanine a une faible réaction alcaline et forme avec les acides des sels difficilement cristallisables, en général peu solubles.

Soumise à l'action des acides minéraux étendus et bouillants, elle se dédouble en une matière sucrée, la *solanose* (voy. p. 624), et une base organique, la *solanidine*, $C^{40}H^{61}AzO^2$ (MM. Zwenger et Kind; M. Firbas) :

$$\underset{\text{Solanine}}{C^{52}H^{93}AzO^{18}} = \underset{\text{Solanidine}}{C^{40}H^{61}AzO^2} + 2\,\underset{\text{Solanose}}{C^6H^{12}O^6} + 4\,H^2O.$$

La solanidine se dépose par le refroidissement sous forme de sulfate ou de chlorhydrate. C'est un alcaloïde cristallisable, fusible à 190°.

La solanine se dissout à chaud dans un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'alcool, en donnant une liqueur rose.

5. Solanéine, $C^{52}H^{83}AzO^{13}$. — Ce glucoside amorphe accompagne la solanine dans les germes de pomme de terre ; on le sépare de la solanine en faisant cristalliser celle-ci dans l'alcool à 85 centièmes (M. Firbas). Il fond à 206°. Il est plus soluble dans l'alcool que la solanine. Les acides minéraux dilués dédoublent la solanéine en donnant une matière sucrée et de la *solanidine:*

$$\underset{\text{Solanéine}}{C^{52}H^{83}AzO^{13}} + H^2O = \underset{\text{Solanidine}}{C^{40}H^{61}AzO^2} + 2\,C^6H^{12}O^6.$$

§ 21. — Glucosides divers.

1. Antiarine, $C^{27}H^{42}O^{10} + 4\,H^2O$. — Glucoside cristallisé extrait de l'*Antiaris toxicaria*, plante dont la sève laiteuse est employée comme poison de flèches dans l'Archipel indien (Mulder). L'antiarine fond vers 225°. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué la dédouble en *antiarigénine*, $C^{21}H^{30}O^5$, et *antiarose*, un isomère de la glucose.

2. Apiine, $C^{27}H^{32}O^{16}$. — Diglucoside cristallisé accompagnant l'apiol dans le persil (*Apium petroselinum*) (Braconnot). L'apiine fond à 228°, est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, dextrogyre ($\alpha_D = +173°$). Son hydrolyse par les acides fournit de la glucose et de l'*apigénine*, $C^{15}H^{10}O^5$, matière cristallisée, fusible à 292°, donnant à l'oxydation de la *phloroglucine* et de l'*acide protocatéchique*.

3. Acide atractylique, $C^{30}H^{54}S^2O^{18}$. — L'atractylate de potasse, glucoside pré-

sentant certaines analogies de composition avec le myronate de potasse, a été découvert par Lefranc dans les racines d'*Atractylis gummifera*. Ce sel de potasse, $C^{30}H^{31}S^2O^{18}K^3$, cristallise en prismes courts ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool faible ; il est dextrogyre.

L'acide lui-même est très soluble dans l'eau ; l'acétate basique de plomb le précipite. Il est dédoublé par la potasse, en donnant finalement, entre autres produits, de l'*acide valérianique*, de l'acide sulfurique et une matière sucrée.

4. Boldine, $C^{30}H^{32}O^8$. — La boldine (M. Chapoteaut) a été retirée des feuilles de boldo (*Boldoa fragrans*). Chauffée avec l'acide chlorhydrique, elle produit du chlorure de méthyle, de la glucose et un composé sirupeux, insoluble.

5. Caïncine, $C^{40}H^{64}O^{18}$. — Ce principe, appelé aussi *acide caïncique*, existe dans l'écorce de racine de *Chiococca racemosa* (Pelletier et Caventou). La caïncine cristallise dans l'alcool en petites aiguilles solubles dans 600 parties d'eau froide, solubles dans l'alcool.

Hydrolysée par l'acide chlorhydrique en liqueur alcoolique, elle donne la *caïncétine*, $C^{22}H^{34}O^4$, qui est un dérivé butyrique, et un sucre isomère de la glucose.

6. Acide cathartique. — Ce composé existe à l'état de sel de chaux et de sel de magnésie dans les feuilles de séné, dans l'écorce de nerprun et dans les feuilles d'*Albizzia saponaria ;* il constitue le principe purgatif de ces drogues. Il est amorphe. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique en liqueur alcoolique donne un sucre indéterminé et un *acide cathartogénique*.

7. Cerbérine, $C^{27}H^{40}O^8$. — Glucoside toxique des semences de *Cerbera odollam* (M. Plugge). Il est cristallisé, fusible à 192° en s'altérant, fort peu soluble dans l'eau. L'hydrolyse par les acides le dédouble en glucose et *cerbertine*.

8. Chicoriine, $C^{32}H^{34}O^{19} + 4\ 1/2\ H^2O$. — Ce diglucoside a été retiré des fleurs de la chicorée (*Cicorium intibus*) (M. Nietzki). Il cristallise en lamelles fusibles à 215° en s'altérant ; il est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il réduit à chaud la liqueur cupropotassique. Hydrolysé par un acide, il fournit de la glucose et un corps de formule $C^{20}H^{14}O^9$, qui l'accompagne dans les fleurs de chicorée.

9. Colocynthine, $C^{56}H^{84}O^{23}$. — Elle a été retirée par Walz des fruits de coloquinte. Elle est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'hydrolyse la dédouble en glucose et *colocynthéine*, $C^{44}H^{64}O^{13}$. Elle est douée de propriétés purgatives énergiques.

10. Convallamarine, $C^{23}H^{44}O^{12}$. — Ce composé a été découvert par Walz, avec la *convallarine* (voy. ci-dessous), dans le muguet de mai (*Convallaria maïalis*). La convallamarine forme une poudre cristalline, soluble dans l'alcool et dans l'eau, presque insoluble dans l'éther, lévogyre : $\alpha_D = -55°$ en solution alcoolique (M. Tanret). Sa saveur est fortement amère. Hydrolysée par l'acide sulfurique dilué, elle forme une matière sucrée et la *convallamarétine*, $C^{20}H^{38}O^8$, cristallisable mais fort altérable.

11. Convallarine, $C^{34}H^{62}O^{11}$. — Le second glucoside du muguet se sépare du premier, la convallamarine, parce qu'il est précipitable par l'acétate basique de plomb. Il cristallise en aiguilles prismatiques rectangulaires ; il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'hydrolyse le dédouble en *glucose* et *convallarétine*, $C^{14}H^{26}O^3$, cristallisable.

12. Coriamyrtine, $C^{30}H^{36}O^{10}$. — C'est le glucoside du redoul (*Coriaria myrtifolia*) ; il a été découvert par M. Riban. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 220°. Sa saveur est amère. Il est soluble dans 70 parties d'eau froide, très soluble dans l'alcool chaud. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué le dédouble en une matière sucrée et une substance résineuse. La coriamyrtine est très toxique.

13. Crocine, $C^{44}H^{70}O^{28}$. — La *crocine*, appelée aussi *polychroïte* ou *couleur de safran*, constitue la matière colorante des stigmates du safran (*Crocus sativus*) : elle est accompagnée dans la plante par la *picrocrocine* ou *amer de safran* (voy. p. 719). La crocine constitue une masse jaune, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu ; l'acide sulfurique concentré la colore en bleu foncé ; l'hydrolyse la dédouble en *crocose* (voy. p. 623) et *crocétine*, $C^{34}H^{46}O^{9}$. La crocétine est pulvérulente, rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis ; l'acide sulfurique concentré la colore en bleu comme la crocine.

14. Cyclamine, $C^{20}H^{34}O^{10}$. — On nomme ainsi un glucoside du cyclamen (*Cyclamen europæum*) et de diverses Primulacées (M. de Luca). La cyclamine forme des cristaux microscopiques, fond à 236°, se dissout dans 71 parties d'alcool à 96 centièmes ; sa solution aqueuse mousse abondamment. L'acide chlorhydrique dilué ou l'émulsine l'hydrolysent en donnant la *cyclamirétine*, $C^{15}H^{22}O^{2}$, et un sucre dextrogyre, fermentescible, incristallisable.

15. Datiscine, $C^{21}H^{24}O^{11} + 2H^{2}O$. — Stenhouse a retiré ce glucoside des racines de *Datisca cannabina*, employées dans l'Inde pour teindre la soie en jaune. La datiscine cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, presque insolubles à froid ; elle fond à 190°. Les alcalis et les terres la dissolvent avec coloration jaune intense. Par fusion potassique elle produit de l'*acide salicylique*. Avec l'acide nitrique elle forme de l'acide picrique. Les acides dilués et chauds la dédoublent en *rhamnose* et *datiscétine*.

La *datiscétine*, $C^{15}H^{12}O^{6}$ ou $C^{6}H^{4}\begin{cases}CO\\O\end{cases}C^{6}\begin{cases}(OH)^{2}\\(O\text{-}CH^{3})^{2}\end{cases}$, cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 237° ; elle est presque insoluble dans l'eau froide. Oxydée par l'acide nitrique dilué, elle donne de l'acide nitrosalicylique, et de l'acide salicylique par la potasse fondante.

16. Diosmine. — Le glucoside des feuilles de bucco (*Diosma crenata*) présente de grandes analogies avec l'*hespéridine* (M. Spica).

17. Fraxine, $C^{16}H^{18}O^{10}$. — La fraxine ou *paviine* a été extraite de l'écorce du *Fraxinus excelsior* (M. Salm-Horstmar) ; elle existe aussi dans celle de divers *Fraxinus*, de l'*Æsculus pavia* et de l'*Æ. hippocastanum*. Elle cristallise en aiguilles hydratées, incolores ; elle est fusible à 320° après dessiccation. Par hydrolyse, elle donne de la glucose et un composé cristallisé, la *fraxétine* ou *acide fraxétinique*, $C^{10}H^{8}O^{5}$.

18. Fustine, $C^{58}H^{46}O^{23}$. — Ce glucoside se trouve combiné à un tanin dans le bois du *Rhus cotinus* (M. Schmid). Il constitue de longues aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 218° ; il est très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans les alcalis dilués. Hydrolysé par un acide, il se dédouble en un sucre non déterminé et en *fisétine*.

La *fisétine*, $C^{15}H^{10}O^{6} + 4H^{2}O$, existe aussi toute formée dans le bois de *Rhus*

cotinus et dans le bois de *Quebracho colorado*. C'est un dérivé de l'isocoumarine, un *trioxyflavonol*, $OH\text{-}C^6H^3 \begin{cases} O\text{-}C\text{-}C^6H^3=(OH)^2 \\ \| \\ CO\text{-}C\text{-}OH \end{cases}$. La fisétine fondue avec la potasse fournit de la résorcine, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique.

19. Gentiopicrine, $C^{20}H^{30}O^{12}$. — C'est le principe cristallisé (Kromayer) de la racine de gentiane (*Gentiana lutea*). Il est amer, fusible vers 125°, soluble dans l'eau et non dans l'alcool absolu, dédoublable par les acides étendus en un sucre fermentescible et *gentiogénine*, $C^{14}H^{16}O^6$.

20. Glycyphilline, $C^{21}H^{24}O^9$. — Ce glucoside a été retiré des feuilles de *Smilax glycyphilla* (MM. Wright et Rennie) ; il cristallise avec 3 molécules d'eau dans l'éther chargé d'eau, et dans l'eau avec 4 molécules 1/2. Dans le second cas il forme des prismes volumineux ; après dessiccation il fond à 175°. Peu soluble dans l'eau froide, la glycyphilline se dissout plus abondamment à chaud ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique dilué et chaud l'hydrolyse en formant de la *rhamnose* et de la *phlorétine* (voy. p. 704) :

$$\underset{\text{Glycyphilline}}{C^{21}H^{24}O^9} + H^2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{Phlorétine}}{C^{15}H^{14}O^5}.$$

21. Hédérine, $C^{32}H^{52}O^{10} + 2\,H^2O$. — Le lierre (*Hedera Helix*) contient ce glucoside qui cristallise en aiguilles brillantes (M. Vernet). L'hédérine fond à 233° en s'altérant ; elle est lévogyre : $\alpha_D = -47°,5$ en solution alcoolique. Elle est insoluble dans l'eau et dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool chaud. Hydrolysée par l'acide sulfurique dilué, elle donne un sucre, l'*hédérose* (voy. p. 623), et une substance de composition $C^{26}H^{44}O^6$, cristallisable, fusible à 278°, dextrogyre.

22. Helléboréine, $C^{26}H^{44}O^{15}$. — Ce glucoside existe, avec l'helléborine, dans les racines de divers hellébores (*Helleborus viridis*, *H. fetidus*, *H. niger*) (MM. Husemann et Marmé). L'helléboréine se dépose de sa solution alcoolique concentrée, en fines aiguilles incolores, groupées en étoiles, hygroscopiques et altérables à l'air. Elle est fort soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle est hydrolysée par l'acide sulfurique dilué et chaud, en produisant de la glucose et de l'*helléborétine*, $C^{14}H^{20}O^3$, qui se sépare en flocons bleuâtres. Cette dernière substance n'est pas toxique, alors que l'helléboréine l'est beaucoup.

23. Helléborine, $C^{36}H^{42}O^6$. — L'helléborine accompagne l'helléboréine dans les hellébores précités (MM. Husemann et Marmé). Relativement peu abondante, elle est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'helléboréine et cristallise dans ce liquide avant cette dernière. Elle forme des aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 250°. L'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué la résout en glucose et *helléborésine*, $C^{30}H^{38}O^4$. Elle est très toxique.

24. Indican, $C^{52}H^{62}Az^2O^{34}$. — L'*indican végétal* est contenu dans les plantes à indigo (*Indigofera tinctoria*, *I. anil*, *I. argentea*, *I. disperma* et autres), dans le pastel (*Isatis tinctoria*), le *Nerium tinctorium* et le *Polygonum tinctorium ;* il a été isolé par M. Schunck. C'est un glucoside incristallisable, sirupeux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, très amer. Il dégage de l'ammoniaque par ébullition avec les liqueurs alcalines; il s'altère déjà par ébullition prolongée avec l'eau. Chauffé avec les acides dilués, il se détruit en produisant une matière sucrée, l'*indi-*

glucine, et de l'*indigotine :* on a représenté la réaction par la formule suivante,

$$\underset{\text{Indican}}{C^{52}H^{62}Az^2O^{34}} + 4\,H^2O = 6\,\underset{\text{Indiglucine}}{C^6H^{10}O^6} + \underset{\text{Indigotine}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2},$$

mais elle est en réalité beaucoup plus compliquée.

25. Lokaïne, $C^{42}H^{48}O^{27}$. — Le *lo-kao*, matière colorante verte, fabriquée en Chine avec le *Rhamnus utilis* et le *R. chlorophorus*, est une laque à laquelle le carbonate d'ammoniaque enlève la combinaison ammoniacale de lokaïne ; celle-ci se précipite par addition d'alcool à la liqueur (MM. Cloez et Guignet). Le composé ammoniacal, traité par l'acide oxalique, donne la lokaïne ou *acide lokaonique* (M. Kayser). La lokaïne forme après dessiccation une masse bleue à reflets métalliques, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les alcalis en formant une liqueur bleue. Par ébullition avec les acides dilués elle donne un sucre particulier, la *lokaose*, $C^6H^{12}O^6$ (voy. p. 623) et l'*acide lokanique*, $C^{36}H^{36}O^{21}$:

$$C^{42}H^{48}O^{27} = C^6H^{12}O^6 + C^{36}H^{36}O^{21}.$$

Ce dernier produit du dédoublement forme une poudre cristalline, violet foncé, insoluble dans l'eau ou l'alcool, soluble dans les alcalis en formant une liqueur violette. Les liqueurs alcalines et chaudes le dédoublent en *phloroglucine*, $C^6H^6O^3$, et *acide délokanique*, $C^{15}H^{10}O^6$ (M. Kayser).

26. Lupinine, $C^{29}H^{32}O^{16} + 7\,H^2O$. — Ce glucoside a été retiré du lupin (*Lupinus luteus*) par MM. Schulze et Barbieri. La lupinine cristallise en une masse de fines aiguilles ; elle est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool ; elle se dissout dans les liqueurs alcalines avec coloration jaune. La lupinine s'hydrolyse dans l'eau bouillante, plus rapidement en présence d'un acide, en produisant de la *glucose* et de la *lupigénine*, $C^{17}H^{12}O^6$, principe insoluble dans l'eau, sublimable.

27. Ményantine, $C^{30}H^{46}O^{14}$. — Glucoside des feuilles de *Menyanthes trifoliata* (Kromayer). La ményanthine est amorphe, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool, fusible vers 115°. Par hydrolyse elle se dédouble en un sucre lévogyre et en *ményantol*, C^8H^8O, composé huileux, à caractères phénoliques.

28. Morindine, $C^{26}H^{18}O^{14} + H^2O$. — Anderson a extrait ce glucoside de l'écorce de racine de *Morinda citrifolia ;* le même corps a été rencontré aussi dans le *M. tinctoria*. Dans l'alcool à 50 centièmes bouillant, la morindine cristallise en petites aiguilles jaunes. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle ressemble à l'acide rubérythrique de la garance. Le carbonate de soude la dissout en formant une liqueur rouge clair. Les acides minéraux dilués dédoublent la morindine en une hexose et en *morindon*, $C^{15}H^{10}O^5$ (voy. p. 749). L'acide sulfurique concentré produit avec elle une coloration pourpre.

29. Ononine, $C^{30}H^{34}O^{13}$. — L'ononine a été extraite de racines d'*Ononis spinosa* (Hlasiwetz). Elle forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 235° ; elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante ou dans l'alcool froid. Les acides dilués et chauds la dédoublent en *glucose* et *formonétine*, $C^{24}H^{20}O^6$.

Cette dernière constitue de petits cristaux insolubles dans l'eau et dans l'éther ; elle est soluble dans les alcalis, qui, à l'ébullition, la dédoublent en *acide formique* et *ononétine.:*

$$\underset{\text{Formonétine}}{C^{24}H^{20}O^6} + 2\,H^2O = \underset{\text{Ononétine}}{C^{23}H^{22}O^6} + \underset{\text{Ac. formique}}{H\text{-}CO^2H}.$$

L'ononétine cristallise en prismes insolubles dans l'eau.

30. Picéine, $C^{14}H^{18}O^7 + H^2O$. — Ce glucoside existe dans les aiguilles de pin (*Pinus picea*) (M. Tanret). Il cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses ; sec, il fond à 194°. Il est soluble dans 50 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau bouillante. Les acides dilués et l'émulsine dédoublent la picéine en *glucose-d* et *picéol*, $C^8H^8O^2$; ce dernier est cristallisable en aiguilles, fond à 109° en s'altérant et donne avec les alcalis des combinaisons cristallisées.

31. Picrocrocine, $C^{38}H^{66}O^{17}$. — Ce composé, dit aussi *amer de safran*, est retiré du safran (*Crocus sativus*). Il cristallise en prismes, fond à 75°, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les liqueurs alcalines ou acides le dédoublent en *crocose* (voy. p. 623) et un *carbure camphénique :*

$$C^{38}H^{66}O^{17} + H^2O = 3\,C^6H^{12}O^6 + 2\,C^{10}H^{16}.$$

32. Rhinantine, $C^{29}H^{32}O^{20}$. — On a extrait ce glucoside (Ludwig) d'un grand nombre de végétaux des genres *Antirrhinum*, *Alectorolophus*, *Euphrasia*, *Melampyrum*, etc. Il cristallise en prismes, se dissout dans l'eau et donne par hydrolyse de la glucose et une matière amorphe, brune, la *rhinantogénine*.

33. Robinine, $C^{25}H^{30}O^{16}$. — Ce glucoside a été retiré des fleurs de *Robinia pseudo-acacia* (Zwenger et Dronke). Il est cristallisé en aiguilles fusibles à 195°. Il se dédouble par hydrolyse, sous l'action des acides, mais non de l'émulsine, en *rhamnose* et *quercétine* (voy. p. 704).

34. Acide rubérythrique, $C^{26}H^{28}O^{14}$. — C'est le principe qui, contenu dans la racine de garance (*Rubia tinctorum*), fournit l'alizarine dans diverses circonstances (Rochleder) ; il existe aussi dans les racines d'*Oldenlandia umbellata*. L'acide rubérythrique cristallise dans l'eau en prismes soyeux, jaunes, fusibles à 258°. Peu soluble dans l'eau froide, il est plus soluble à chaud. Les alcalis le dissolvent avec coloration rose. L'acide chlorhydrique dilué le dédouble en *glucose-d* et *alizarine :*

$$\underset{\text{(Ac. rubérythrique)}}{C^{26}H^{28}O^{14}} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + \underset{\text{(Alizarine)}}{C^{14}H^8O^4}.$$

Il ne teint pas les fibres mordancées. Il forme des sels colorés.

L'acide rubérythrique est accompagné dans la garance d'un glucoside qui fournit la *purpurine*, $C^{14}H^8O^6$, comme lui donne l'alizarine ; mais ce *glucoside de la purpurine* est fort instable.

Il est accompagné en outre du *glucoside de la rubiadine*, $C^{21}H^{20}O^9$ (MM. Schunck et Marchlewski). Celui-ci cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 270° ; il se dédouble par hydrolyse en *glucose-d* et *rubiadine*, $C^{15}H^{10}O^4$. Cette dernière substance constitue des aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 290°.

35. Rutine, $C^{27}H^{32}O^{16} + 2\,H^2O$. — Trouvé d'abord par Weiss dans la rue (*Ruta graveolens*), ce glucoside a été rencontré dans divers végétaux (*Capparis spinosa*, *Sophora japonica*, sarrazin). Il cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, jaunes, hydratées. Sec, il fond à 190°. Il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante avec coloration jaune de la liqueur, soluble dans l'alcool. L'hydrolyse le dédouble en *rhamnose* et *quercétine* (voy. p. 704) :

$$\underset{\text{Rutine}}{C^{27}H^{32}O^{16}} + H^2O = 2\,\underset{\text{Rhamnose}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{Quercétine}}{C^{15}H^{10}O^7}.$$

La rutine est donc voisine du *quercitrin* (voy. p. 704) et de la *robinine* (voy. ci-dessus).

36. Saponine. — On a désigné sous ce nom des principes végétaux qui ne

paraissent pas identiques entre eux dans tous les cas; ils présentent, comme caractère commun, de former avec l'eau des dissolutions moussant abondamment, maintenant en suspension les poussières fines ou les liquides émulsionnés, dissolvant les globules du sang. L'acide sulfurique concentré les colore en jaune qui passe au rouge, puis au violet et au bleu.

La saponine de la saponaire (*Saponaria officinalis*), qui se rencontre également dans les racines de la saponaire d'Égypte (*Gypsophila struthium*) et du polygala (*Polygala senega*), dans les semences d'*Agrostemma gitago*, dans l'écorce de Panama (*Quillaja smegmadermos*), a été surtout étudiée. L'écorce de Panama en contient plus de 8 pour 100, et la saponaire d'Égypte plus de 14 pour 100. Elle constitue une poudre amorphe, provoquant l'éternuement avec énergie, de composition $C^{19}H^{30}O^{10}$. Elle est toxique. L'acide sulfurique dilué la dédouble en matière sucrée et *sapogénine*, $C^{14}H^{22}O^2$. Cette dernière substance cristallise en aiguilles, fond à 226°, est insoluble dans l'eau; par la fusion potassique, elle donne de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

37. Smilacine, $C^{26}H^{44}O^{10} + 2\ 1/2\ H^2O$. — Trouvé dans diverses racines de salsepareille (*Smilax china* et *S. aspera*), ce glucoside (Flückiger) a été nommé aussi *parilline*, *parigline*, *acide parillique*. Il cristallise en petits prismes aplatis, incolores; il fond à 177°. Insoluble dans l'eau froide, il se dissout dans 20 parties d'eau bouillante; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse chaude. Par hydrolyse, il se dédouble en un sucre et en *parigénine*, $C^{28}H^{42}O^4$, principe cristallisé.

38. Vincétoxine, $C^{16}H^{12}O^6$. — M. Tanret a retiré ce glucoside de l'écorce d'asclépiade (*Asclepias vincetoxicum*). La vincétoxine existe sous deux états : l'un soluble dans l'eau, l'autre insoluble. Les deux vincétoxines sont amorphes. Par l'acide chlorhydrique elles donnent un sucre et un principe colorant rouge.

CHAPITRE XI

ALDÉHYDES-PHÉNOLS

§ 1er. — Aldéhydes-phénols en général.

1. Un aldéhyde-phénol est un corps qui possède, en même temps qu'une ou plusieurs fonctions aldéhydiques, une ou plusieurs fonctions phénoliques. Les fonctions aldéhydiques pouvant présenter les caractères divers dont il a été parlé dans les chapitres précédents, la classe des aldéhydes-phénols comprend des corps assez variés.

2. En fait, les aldéhydes-phénols sont caractérisés par les réactions spécifiques des fonctions aldéhydiques diverses et de la fonction phénolique.

3. Formules. — Dans leurs formules les aldéhydes-phénols sont dénoncés par la coexistence des groupements -COH et -CO- avec le groupement -OH, ce dernier étant en relation directe avec une chaîne fermée aromatique. Leur notation consiste donc à représenter chacune des fonctions comme on le fait pour ces fonctions prises isolément.

4. Modes de formation. — Les aldéhydes-phénols à fonctions aldéhydiques primaires se produisent dans les réactions générales suivantes :

1° Par élimination de H^2 des alcools-phénols, les fonctions alcooliques étant changées en fonctions aldéhydiques ou acétoniques, dans une oxydation le plus ordinairement :

$$\underset{\text{Alcool-phénol oxybenzylique}}{OH-C^6H^4-CH^2-OH} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde-phénol oxybenzoïque}}{OH-C^6H^4-COH}.$$

L'oxydation se réalise par les agents ordinaires, acide chromique ou permanganate alcalin notamment. On la fait porter soit sur l'alcool-phénol directement, soit sur un éther phénolique, dérivé de cet alcool-phénol.

2° Par réduction d'un *acide-phénol*, la fonction acide étant changée en fonction aldéhyde :

$$\underset{\text{Ac. oxybenzoïque}}{OH-C^6H^4-CO^2H} + H^2 = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde-phénol oxybenzoïque}}{OH-C^6H^4-COH}.$$

L'amalgame de sodium en liqueur acide réalise d'ordinaire cette transformation; celle-ci résulte encore de la distillation avec le formiate de chaux, du sel de chaux de l'acide (voy. p. 465);

3° Par oxydation des phénols présentant dans leurs formules une chaîne latérale à double liaison, lorsqu'on opère sur les éthers de ces phénols qui présentent plus de stabilité :

$$\underset{\text{Éther méthylique du paraprop\'enylphénol}}{CH^3-O-C^6H^4-CH=CH-CH} + 2O = \underset{\text{Aldéhyde anisique}}{CH^3-O-C^6H^4-COH} + \underset{\text{Acétaldéhyde}}{COH-CH^3}.$$

4° En oxydant indirectement les aldéhydes aromatiques. A cet effet on les transforme en aldéhydes aromatiques nitrés, qu'un réducteur change en aldé-

hydes-alcalis; ces derniers, traités par l'acide azoteux, donnent l'aldéhyde-phénol:

$$\underset{\text{Ald. benzoïque nitré}}{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + 6H = 2H^2O + \underset{\text{Ald. benzoïque aminé}}{AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH};$$

$$\underset{\text{Ald. benzoïque aminé}}{AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + AzO^2H = 2Az + H^2O + \underset{\text{Ald.-phénol oxybenzoïque}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH}.$$

5° Par une réaction très générale, conduisant à la fixation de -CO- sur les phénols, ou, ce qui est la même chose, au remplacement de H par -COH dans les phénols. Cette réaction, due à Reimer, consiste à chauffer doucement les phénols avec le chloroforme dans une liqueur chargée d'hydrate alcalin :

$$\underset{\text{Phénol}}{OH\text{-}C^6H^5} + \underset{\text{Chloroforme}}{CHCl^3} + 3KOH = 3KCl + 2H^2O + \underset{\text{Ald. oxybenzoïque}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH}.$$

D'ordinaire, deux aldéhydes-phénols prennent simultanément naissance dans cette réaction : ce sont les composés des séries *ortho* et *para*. Quand on la pratique sur un phénol appartenant déjà à la série *para* par quelque chaîne latérale, sur le paracrésylol, $OH_1\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3{}_4$, par exemple, elle ne fournit qu'un seul aldéhyde-phénol.

5. On indiquera ailleurs les modes généraux de production des acétones-phénols (voy. p. 734).

§ 2. — Aldéhydes-phénols oxybenzoïques.

$C^7H^6O^2$. $OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH$.

I. — *Aldéhyde orthoxybenzoïque.*

$OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$.

1. L'aldéhyde orthoxybenzoïque, appelé le plus souvent *aldéhyde salicylique*, a été nommé aussi *acide salicyleux*, *salicylal*, *hydrure de salicyle*, *aldéhyde orthoxybenzylique*, *méthylalphénol*, *oxyphényl-méthanal*, *oxybenzaldéhyde*, *phénolméthylal*.

Il a été découvert par Pagenstecher, en 1835, dans l'essence de fleurs de reine-des-prés (*Spirea ulmaria*) et reproduit trois ans après par Piria en oxydant la *salicine*. Il forme la plus grande partie de l'essence de reine-des-prés, et se rencontre également dans d'autres *Spirea* (*S. digitata*, *S. lobata*), dans les racines et les tiges de *Crepis fœtida*.

2. Formations. — Il prend naissance :

1° Dans l'action du *chloroforme* sur le *phénol* en présence de la *soude* (voy. ci-dessus) ; il est alors accompagné de son isomère, l'aldéhyde paraoxybenzoïque (Reimer) ;

2° Dans l'oxydation de la *saligénine*, $OH_2\text{-}C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}OH_1$, l'alcool-phénol correspondant (Piria) ;

3° Dans l'oxydation de la *salicine* (voy. p. 705), glucoside naturel dérivé de la saligénine, par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique (Piria) :

$$\underset{\text{Salicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O_2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH_1} + O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Ald. orthoxybenzoïque}}{OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1}.$$

4° Dans l'hydrolyse, effectuée soit par les acides ou les alcalis dilués, soit par l'émulsine, de l'*hélicine* (voy. p. 706), glucoside résultant de l'oxydation ménagée de la salicine (Piria) :

$$\underset{\text{Hélicine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Ald. orthoxybenzoïque}}{OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1}.$$

5° Dans l'oxydation par le mélange de bichromate et d'acide sulfurique, d'un autre glucoside naturel, la *populine* ou *benzoïlsalicine* (voy. p. 707) :

$$\underset{\text{Populine}}{C^6H^{11}O^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}C^7H^5O^2} + H^2O + 2\,O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\substack{\text{Aldéhyde}\\\text{orthoxybenzoïque}}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{benzoïque}}}{C^7H^6O^2}.$$

Ces trois dernières formations sont une conséquence de celle qui les précède, l'oxydation de la saligénine.

6° Dans la réduction de l'*acide salicylique*, $OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H_1$, par exemple en distillant le salicylate de chaux mélangé de formiate de chaux (voy. p. 465).

7° Avec des produits nombreux, dans la distillation sèche de l'*acide quinique* (Wœhler).

3. Préparation. — On le prépare en faisant agir 1 partie de salicine, 1 partie de bichromate de potasse et 8 parties d'eau, délayées ensemble, sur 1 partie 1/2 d'acide sulfurique et 4 parties d'eau mélangées d'avance. On distille et on sépare le produit oléagineux de l'eau surnageante. On le sèche et on le rectifie (Piria).

On l'obtient encore plus facilement en introduisant peu à peu 3 parties de chloroforme dans un mélange de phénol (2 parties), de soude caustique (4 parties) et d'eau (6 ou 7 parties), mélange chauffé vers 50°. On ajoute ensuite de l'eau, de manière à avoir une liqueur brun clair, qu'on maintient à 60° pendant une demi-heure. Il se forme simultanément l'aldéhyde salicylique et son isomère, l'aldéhyde para-oxybenzoïque. On distille : l'aldéhyde para-oxybenzoïque reste non volatilisé, tandis que l'aldéhyde salicylique passe avec de l'eau et du phénol. On agite le liquide avec l'éther, puis on enlève l'aldéhyde salicylique à la liqueur éthérée en l'agitant avec une solution de bisulfite de soude (Reimer).

4. Propriétés. — L'aldéhyde salicylique est un liquide incolore, à odeur aromatique, très réfringent ; sa densité est 1,1731 à 13°,5. Il cristallise à — 20° en gros cristaux, et bout à 196°,5. Il est un peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther. Sa solution se colore en jaune par la potasse, en violet intense par le perchlorure de fer. Il tache la peau en jaune, comme le font d'ailleurs tous les orthoxyaldéhydes.

5. Réactions. — L'hydrogène naissant (amalgame de sodium et eau) change l'aldéhyde salicylique en alcool correspondant, la *saligénine*, $OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}OH_1$.

L'oxygène, et mieux les agents oxydants, le transforment en *acide salicylique*, $OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H_1$. Il ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

6. Cet aldéhyde-phénol forme des combinaisons avec les alcalis et les oxydes métalliques, et même il décompose les carbonates avec effervescence. Son action sur la soude en solution dégage 8,01 Calories. Cependant ses dérivés alcalins s'altèrent rapidement et brunissent, surtout quand ils sont humides Le *salicylal potassé*, $KO\text{-}C^6H^4\text{-}COH$, cristallise en tables jaunes.

L'aldéhyde salicylique se combine avec les bisulfites alcalins, en formant des composés solubles dans l'eau. La combinaison potassique, $C^7H^6O^2,SO^3HK$, bien qu'assez soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles ; elle est peu soluble dans l'alcool froid (Bertagnini).

Les halogènes donnent avec l'aldéhyde salicylique des dérivés de substitution.

7. L'aldéhyde orthoxybenzoïque se combine aux anhydrides d'acides. Chauffé

avec l'*anhydride acétique*, en présence de l'acétate de soude, il produit l'*acide acétocoumarique* :

$$\underset{\text{Ald. salicylique}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + \underset{\text{Anh. acétique}}{C^2H^3O\text{-}O\text{-}C^2H^3O} = H^2O + \underset{\text{Ac. acétocoumarique}}{C^2H^3O^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H},$$

que la chaleur décompose aussitôt en acide acétique, $C^2H^4O^2$, et *coumarine*, $C^9H^6O^2$ ou $O\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO$; cette dernière est un éther interne de l'*acide coumarique*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$ (M. Perkin).

8. Avec l'*oxyammoniaque*, l'aldéhyde orthoxybenzoïque forme la *salicylaldoxime*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$, cristallisée, fusible à 57°. Avec la *phénylhydrazine* il fournit la *salicylalphénylhydrazone*, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}Az^2H\text{-}C^6H^5$, fusible à 142°.

9. Aldéhyde acétyl-orthoxybenzoïque, $C^2H^3O^2{}_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$. — L'éther acétique de l'aldéhyde-phénol orthoxybenzoïque se forme dans l'action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique sodé, $NaO\text{-}C^6H^4\text{-}COH$, à 150° (M. Perkin). Il cristallise dans l'alcool en tables fusibles à 104°. Il s'altère à la distillation sous la pression normale. Il est aisément saponifié par les alcalis. Il se combine au bisulfite de soude.

10. Aldéhyde méthyl-orthoxybenzoïque, $CH^3\text{-}O_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$. — Chauffé sous forme de composé sodique, $NaO\text{-}C^6H^4\text{-}COH$, avec l'iodure de méthyle, CH^3I, en solution dans l'alcool méthylique, l'aldéhyde orthoxybenzoïque donne l'éther méthylique mixte correspondant. Celui-ci cristallise en prismes durs, fusibles à 35° ; il bout à 243°.

11. Aldéhyde éthyl-orthoxybenzoïque, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}O_2\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$. — Cet éther éthylique s'obtient comme l'éther précédent, mais avec l'iodure d'éthyle. Il cristallise par le froid et fond ensuite à + 6° ; il bout à 249°.

12. L'*hélicine* constitue l'éther glucosique de l'aldéhyde orthoxybenzoïque ; on a vu (p. 706) qu'elle peut être obtenue en partant de cet aldéhyde.

II. — *Aldéhyde méta-oxybenzoïque.*

$OH_3\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$.

1. Production. — L'isomère méta, dit aussi *méta-oxybenzaldéhyde*, a été obtenu par M. Sandmann en réduisant par l'amalgame de sodium, en liqueur acide, l'*acide méta-oxybenzoïque* :

$$\underset{\text{(Acide méta-oxybenzoïque)}}{OH_3\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H_1} + H^2 = H^2O + OH_3\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1.$$

Il se produit également quand on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'*aldéhyde métanitrobenzoïque*, $AzO^2{}_3\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$, ce qui donne l'alcali-aldéhyde correspondant, $AzH^2{}_3\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1$: ce dernier, décomposé à chaud par l'acide azoteux, en présence de l'eau, est changé en phénol-aldéhyde (M. Tiemann), conformément à une méthode générale de génération de la fonction phénolique (voy. p. 721), et en passant par un dérivé diazoïque :

$$\underset{\text{(Aldéhyde nitré)}}{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + 6\,H = 2\,H^2O + \underset{\text{(Alcali-aldéhyde).}}{AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH}$$

$$\underset{\text{(Alcali-aldéhyde)}}{AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}COH} + AzO^2H = 2\,Az + H^2O + \underset{\text{(Phénol-aldéhyde).}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}COH}$$

2. Propriétés. — Le méta-oxybenzaldéhyde cristallise dans l'eau sous forme d'aiguilles, fusibles à 104° ; il bout à 240°. Il est assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool ou la benzine.

3. Réactions. — La dissolution aqueuse se colore en violet peu intense par le perchlorure de fer ; elle précipite par l'acétate de plomb.

L'aldéhyde méta-oxybenzoïque régénère l'acide méta-oxybenzoïque par oxydation.

Il fournit aisément trois dérivés de substitution mononitrée.

Son *oxime* est cristallisée et fusible à 87°. Sa *phénylhydrazone* est également cristallisée et fond à 130°.

III. — *Aldéhyde para-oxybenzoïque.*

OH_4-C^6H^4-COH_1.

1. Ce troisième isomère est appelé aussi *para-oxybenzaldéhyde*. Il a été découvert par M. Bücking en décomposant l'aldéhyde anisique, son éther méthylique. Il existe dans la résine de *Xanthorrhœa hastilis*.

2. Formations. — On a vu (p. 723) qu'il prend naissance, en même temps que l'aldéhyde orthoxybenzoïque, dans l'action du *chloroforme* sur le *phénol*, en présence d'un hydrate alcalin. On l'extrait du résidu de la distillation qui a enlevé l'aldéhyde salicylique. On filtre à chaud la liqueur; puis, après refroidissement, on l'agite avec l'éther qui enlève l'aldéhyde para-oxybenzoïque. L'éther abandonne ce dernier par distillation. On fait cristalliser le produit dans l'eau (Reimer).

En chauffant l'éther méthylique de l'aldéhyde para-oxybenzoïque, c'est-à-dire l'*aldéhyde anisique*, avec l'acide chlorhydrique, en vase clos, vers 200°, cet éther est décomposé et fournit le chlorure de méthyle et l'aldéhyde paraoxybenzoïque (M. Bücking) :

$$\underset{\text{Ald. anisique}}{CH^3\text{-}O_4\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1} + HCl = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de méthyle}}}{CH^3\text{-}Cl} + \underset{\substack{\text{Aldéhyde}\\ \text{para-oxybenzoïque}}}{OH_4\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1}.$$

3. Propriétés. — L'aldéhyde para-oxybenzoïque cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 116° ; il présente une odeur aromatique, et se sublime sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude ainsi que dans l'alcool et l'éther.

Sa combinaison avec la soude diluée dégage + 9,1 Calories.

Sa solution est colorée en violet, peu intense, par le perchlorure de fer.

Oxydé, il donne l'*acide para-oxybenzoïque*, OH_4-C^6H^4-CO^2H_1, auquel il correspond.

Hydrogéné en solution aqueuse concentrée, par l'amalgame de sodium, il donne l'*alcool-phénol para-oxybenzylique*, OH_4-C^6H^4-CH^2-OH_1 (voy. p. 454).

Réduit par le zinc en poussière et l'acide acétique, il fournit beaucoup de *para-crésylol*, OH_4-C^6H^4-CH^3_1.

Son *oxime* est cristallisée et fond à 65°. Sa *phénylhydrazone*, également cristallisée, est fusible à 178°.

4. Aldéhyde anisique, CH^3-O_4-C^6H^4-COH_1. — On donne ce nom, et aussi celui d'*anisal*, à l'éther méthylique mixte de l'aldéhyde para-oxybenzoïque.

5. 1° Ce composé a été obtenu d'abord par Cahours en détruisant par oxydation un principe cristallisé de l'essence d'anis, l'*anéthol* ou *éther méthylique du parapropénylphénol* (voy. p. 426) :

$$\underset{\text{Anéthol}}{CH^3\text{-}O_4\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3_1} + 2\,O = \underset{\text{Ald. anisique}}{CH^3\text{-}O_4\text{-}C^6H^4\text{-}COH_1} + \underset{\text{Acétaldéhyde}}{COH\text{-}CH^3}.$$

Il se forme également dans les réactions suivantes :

2° Oxydation de l'*alcool anisique* (voy. p. 454) (MM. Cannizzaro et Bertagnini) :

(Alcool anisique) $CH^3-O_4-C^6H^4-CH^2-OH_4 + O = CH^3-O_4-C^6H^4-COH_4 + H^2O$.

3° Réduction de l'*acide anisique* par distillation de son sel de chaux avec le *formiate* de chaux (Piria) :

$(CH^3-O-C^6H^4-CO^2-)^2Ca + (H-CO^2-)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,CH^3-O-C^6H^4-COH$.
Anisate de Ca — Formiate de Ca — Carbon. de Ca — Ald. anisique

4° Éthérification de l'*aldéhyde-phénol para-oxybenzoïque*, $OH_4-C^6H^4-COH_4$, par l'action de l'*iodure de méthyle* en présence de la potasse dissoute dans l'alcool méthylique (MM. Tiemann et Herzfeld).

6. On le prépare en agitant l'essence d'anis concrète (1 partie) avec un mélange froid de bichromate de potasse (2 parties), d'acide sulfurique (3 parties) et d'eau (8,5 parties). Quand la température cesse de s'élever par l'agitation, on ajoute 1/2 volume d'eau et on distille, en remplaçant l'eau évaporée. On sépare le produit qui a distillé avec l'eau, on le rectifie au voisinage de 248° et on le combine au bisulfite de soude. Le composé cristallisé, exprimé, lavé à l'alcool fort, est enfin décomposé par la soude qui met l'aldéhyde en liberté.

7. L'aldéhyde anisique est un liquide huileux, incolore, aromatique, de densité 1,228 à 22°. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond ensuite à 0°. Il bout à 248°. Il est miscible avec l'alcool et l'éther.

8. Il s'oxyde assez rapidement à l'air. Son oxydation donne l'*acide anisique*, $CH^3-O-C^6H^4-CO^2H$, lequel se forme aussi quand on chauffe l'aldéhyde anisique avec la potasse alcoolique (voy. p. 454). Dans cette dernière circonstance il se forme en même temps, par hydrogénation, l'*alcool anisique*, $CH^3-O-C^6H^4-CH^2-OH$.

L'ensemble de ces composés forme la *série anisique* dont les termes sont les éthers méthyliques des composés para-oxybenzoïques correspondants :

Série anisique.		*Série para-oxybenzoïque.*	
Alcool anisique....	$CH^3-O_4-C^6H^4-CH^2-OH_4$,	Alcool para-oxybenzoïque....	$OH_4-C^6H^4-CH^2-OH_4$,
Aldéhyde anisique.	$CH^3-O_4-C^6H^4-COH_4$,	Aldéhyde para-oxybenzoïque.	$OH_4-C^6H^4-COH_4$,
Acide anisique.....	$CH^3-O_4-C^6H^4-CO^2H_4$,	Acide para-oxybenzoïque.....	$OH_4-C^6H^4-CO^2H_4$.

Chauffé à 200°, avec l'acide chlorhydrique dilué, l'aldéhyde anisique se dédouble en *chlorure de méthyle*, CH^3Cl, et *aldéhyde para-oxybenzoïque* (voy. p. 725).

Avec l'ammoniaque et les alcalis organiques il fournit des produits analogues à ceux qu'engendre l'aldéhyde benzoïque (voy. p. 496 et 498).

Avec l'oxyammoniaque, l'aldéhyde anisique donne deux oximes isomères, les *anisaloximes*, $CH^3-O-C^6H^4-CH=Az-OH$. L'une (α) se forme directement, cristallise en lamelles, fond à 61°. L'autre (β) résulte d'une modification de la première par le gaz chlorhydrique, cristallise en aiguilles, fond à 133° et reproduit la première quand on la chauffe au-dessus de sa température de fusion (M. Beckmann).

L'aldéhyde anisique donne avec le bisulfite de soude le *bisulfite d'anisal-sodium*, $C^8H^8O^2,SO^3NaH$, cristallisé en lamelles, soluble dans l'eau, insoluble dans la solution concentrée de bisulfite de soude.

9. L'*éther éthylique* de l'aldéhyde para-oxybenzoïque, $C^2H^5-O_4-C^6H^4-COH_4$, est huileux.

§ 3. — Aldéhydes-phénols oxytoluiques.

$C^8H^8O^2$. $CH^3-C^6H^3 \begin{cases} COH \\ OH. \end{cases}$

1. En partant des *trois crésylols* (voy. p. 421), auxquels on applique la réaction de Reimer, c'est-à-dire le traitement par le chloroforme et un alcali, on obtient cinq aldéhydes-phénols oxytoluiques. Ceux-ci présentent des réactions fort analogues à celles des aldéhydes oxybenzoïques.

2. Aldéhyde ortho-homosalicylique, $OH_2-C^6H^3(CH^3)_4-COH_3$. — Il dérive de l'*orthocrésylol*. Il est cristallisé, fusible à 17°; il bout à 208° et est peu soluble dans l'eau. Sa combinaison avec le bisulfite de soude est presque insoluble. Son *oxime* forme de longues aiguilles fusibles à 99°. Sa solution ammoniacale est fortement colorée en jaune.

3. Aldéhyde ortho-homopara-oxybenzoïque, $OH_2-C^6H^3(CH^3)_4-COH_4$. — Il est formé, en même temps que le précédent, par l'*orthocrésylol*. Il cristallise en longs prismes, fusibles à 115°. Son *oxime* est aiguillée et fond à 143°,5. Sa solution ammoniacale est incolore.

4. Aldéhyde méta-homosalicylique, $OH_3-C^6H^3(CH^3)_4-COH_4$. — Il est formé avec le suivant par le *métacrésylol*. Ses cristaux fondent à 54°. Il bout à 222°. Sa solution ammoniacale est fortement colorée en jaune.

5. Aldéhyde méta-homopara-oxybenzoïque, $OH_3-C^6H^3(CH^3)_4-COH_4$. — Le *métacrésylol* le produit en même temps que l'isomère précédent. Cet aldéhyde-phénol constitue des lamelles fusibles à 110°. Il est assez soluble dans l'eau chaude. Sa solution dans l'ammoniaque est incolore.

6. Aldéhyde para-homosalicylique, $OH_3-C^6H^3(CH^3)_4-COH_2$. — Il se forme seul quand on opère sur le *paracrésylol*. Il cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 56°. Il bout à 217°. Son *oxime* cristallise en longues aiguilles fusibles à 105°. Il se dissout dans l'ammoniaque avec coloration jaune.

7. En appliquant aux divers phénols, tels que les *xylénols*, le *thymol*, le *carvacrol*, etc., la réaction de Reimer, on obtient des aldéhydes-phénols qui sont les homologues supérieurs des corps précédents.

§ 4. — Aldéhyde-phénol protocatéchique.

$C^7H^6O^3$. $\begin{matrix} OH_3 \\ OH_4 \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3-COH_1$.

1. Il existe trois *aldéhydes dioxybenzoïques*, $(OH)^2=C^6H^3-COH$. Parmi ces aldéhydes-diphénols, le plus important par les dérivés auxquels il donne lieu est celui généralement désigné sous le nom d'*aldéhyde protocatéchique;* on l'appelle aussi 3-4 *dioxybenzaldéhyde*, *aldéhyde dioxybenzylique* 1-3-4, 3-4 *phendiolméthylal*. Il a été découvert par MM. Fittig et Remsen. Il correspond à l'acide protocatéchique et à l'alcool protocatéchique :

Alcool protocatéchique $(OH)^2{}_{3.4}=C^6H^3-CH^2-OH_1$;
Aldéhyde protocatéchique $(OH)^2{}_{3.4}=C^6H^3-COH_1$;
Acide protocatéchique $(OH)^2{}_{3.4}=C^6H^3-CO^2H_1$.

2. Formations. — Il prend naissance: 1° Quand on fait agir le chloroforme, en

présence de la soude (voy. p. 723), sur la *pyrocatéchine*, $C^6H^4{=}(OH)^{2}_{1.2}$ (MM. Tiemann et Reimer) :

$$\underset{\text{Pyrocatéchine}}{(OH)^2{=}C^6H^4} + \underset{\text{Chloroforme}}{CHCl^3} + 3\,NaOH = 3\,NaCl + 2\,H^2O + \underset{\text{Ald. protocatéchique}}{(OH)^2{=}C^6H^3{-}COH}.$$

2° Par saponification de son éther monométhylique, la *vanilline*, en chauffant celle-ci à 200° avec l'acide chlorhydrique étendu (MM. Tiemann et Haarmann) :

$$\underset{\text{Vanilline}}{\begin{matrix}CH^3{-}O\\OH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C^6H^3{-}COH} + HCl = \underset{\text{Ald. protocatéchique}}{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C^6H^3{-}COH} + \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de méthyle}}}{CH^3{-}Cl}.$$

3° Lorsqu'on détruit son éther méthylénique, le *pipéronal*, en le chauffant à 200°, en vase clos, avec l'acide chlorhydrique dilué (MM. Fittig et Remsen) :

$$\underset{\text{Pipéronal}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6H^3{-}COH} = \underset{\text{Ald. protocatéchique}}{(OH)^2{=}C^6H^3{-}COH} + C.$$

Le même résultat est obtenu plus régulièrement par la transformation préalable du pipéronal en dichlorure aldéhydique du pipéronal ou *chlorure de pipéronal*, puis en *chlorure de pipéronal dichloré*, sous l'action du perchlorure de phosphore, cette transformation étant suivie de la décomposition du produit par l'eau, d'abord à froid, ce qui donne le *pipéronal dichloré*, et enfin à 100°, ce qui donne l'aldéhyde protocatéchique (MM. Fittig et Remsen) :

$$\underset{\text{Pipéronal}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6H^3{-}COH} + PCl^5 = PCl^3O + \underset{\text{Chlorure de pipéronal}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6H^3{-}CHCl^2};$$

$$\underset{\text{Chlorure de pipéronal}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6H^3{-}CHCl^2} + 2PCl^5 = 2\,PCl^3 + 2\,HCl + \underset{\text{Chlorure de pipéronal dichloré}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6HCl^2{-}CHCl^2};$$

$$\underset{\text{Chlorure de pipéronal dichloré}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6HCl^2{-}CHCl^2} + H^2O = 2\,HCl + \underset{\text{Dichloropipéronal}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6HCl^2{-}COH};$$

$$\underset{\text{Dichloropipéronal}}{CH^2\!\!\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\\diagdown O\diagup\end{matrix}\!\!C^6HCl^2{-}CHO} + 2H^2O = \underset{\text{Ald. protocatéchique}}{(OH)^2{=}C^6H^3{-}COH} + CO^2 + 2\,HCl.$$

4° Dans l'action à 170° de l'acide chlorhydrique dilué sur l'*acide opianique*, qui est l'éther diméthylique d'un diphénol-aldéhyde-acide benzénique (M. Wegscheider) :

$$\underset{\text{Acide opianique}}{\begin{matrix}CH^3{-}O\\CH^3{-}O\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C^6H^2\!\!\begin{matrix}\diagup COH\\\diagdown CO^2H\end{matrix}} + 2\,HCl = \underset{\text{Ald. protocatéchique}}{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C^6H^3{-}COH} + \underset{\substack{\text{Chlorure de}\\\text{méthyle}}}{2\,CH^3{-}Cl} + CO^2.$$

3. Préparation. — On le prépare par la méthode de Reimer, en traitant 1 partie de pyrocatéchine par 10 parties de chloroforme et 60 parties de lessive de soude à 16 pour 100. On l'extrait du produit au moyen de l'éther.

4. Propriétés. — L'aldéhyde protocatéchique cristallise dans l'eau en tables aplaties, fusibles à 154°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le perchlorure de fer colore sa dissolution aqueuse en vert ; la teinte passe au violet, puis au rouge, par addition de soude.

Oxydé par fusion potassique, l'aldéhyde protocatéchique donne l'*acide protocatéchique*, $(OH)^2{=}C^6H^3{-}CO^2H$. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

I. — *Vanilline.*

$C^8H^8O^3$. $CH^3-O_3\diagdown\atop OH_4\diagup C^6H^3-COH_1$.

1. L'*éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique* ou *méthoxy-oxybenzaldéhyde* constitue le principe odorant des fruits desséchés de la vanille (*Vanilla planifolia*) ; Gobley l'a décrit en 1858 sous le nom de *givre de vanille*, ses cristaux se formant à la surface des gousses de vanille tenues enfermées. Sa composition a été établie par M. Carles ; mais sa fonction et sa génération ne sont connues que depuis les travaux de M. Tiemann, en 1874. Il existe dans le benjoin de Siam, dans les fleurs d'une orchidée, la *Nigritella suaveolens*, et, en très petite quantité, dans un assez grand nombre de produits végétaux, les bois principalement.

On le nomme parfois *aldéhyde métaméthyl-protocatéchique* et plus souvent *vanilline* ou *aldéhyde vanillique*.

2. Formations. — Il se forme : 1° En même temps que son isomère, l'*aldéhyde métaméthoxysalicylique*, $CH^3-O_3-C^6H^3(OH)_2-COH_1$, quand on fait agir le chloroforme sur le *gaïacol* ou *méthylpyrocatéchine*, $CH^3-O_2-C^6H^4-OH_1$, en présence de la soude (Reimer) :

$$\underset{\text{Gaïacol}}{CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^4} + CHCl^3 + 3\,NaOH = 3\,NaCl + 2\,H^2O + \underset{\text{Vanilline}}{CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^3-COH}.$$

2° Par réduction de l'*acide vanillique*, en distillant le sel de chaux de cet acide avec le *formiate de chaux* (M. Tiemann) :

$$\underset{\text{Vanillate de Ca}}{(CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^3-CO^2-)^2Ca} + \underset{\text{Formiate de Ca}}{(H-CO^2-)^2Ca} = \underset{\text{Carbon. de Ca}}{2\,CO^3Ca} + 2\underset{\text{Vanilline}}{CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^3-COH}.$$

3° En hydrolysant, par l'émulsine ou par un acide étendu, son éther glucosique (voy. p. 695), la *glucovanilline* (M. Tiemann) :

$$\underset{\text{Glucovanilline}}{C^6H^{11}O^5-O\diagdown\atop CH^3-O\diagup C^6H^3-COH} + H^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Vanilline}}{CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^3-COH}.$$

4° En oxydant l'*alcool conifé rylique* (voy. p. 456) par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique (MM. Tiemann et Haarmann) :

$$\underset{\text{Alcool conifé rylique}}{CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^3-CH=CH-CH^2-OH} + 4\,O = \underset{\text{Vanilline}}{CH^3-O\diagdown\atop OH\diagup C^6H^3-COH} + \underset{\text{Ac. acétique}}{C^2H^4O^2}.$$

5° En oxydant un glucoside naturel, la *conifé rine* (voy. p. 694), qui est l'éther glucosique de l'alcool conifé rylique ; l'alcool conifé rylique se forme dans la première partie de l'oxydation (MM. Tiemann et Haarmann). La *glucovanilline*, l'éther glucosique de la vanilline dont il vient d'être parlé, est aussi un produit intermédiaire de cette oxydation.

6° En oxydant l'*eugénol* (voy. p. 442) par le permanganate de potasse en dissolution alcaline (M. Erlenmeyer) :

$$\underset{\text{Eugénol}}{CH^3-O_3\diagdown\atop OH_4\diagup C^6H^3-CH^2-CH=CH^2} + 8\,O = \underset{\text{Vanilline}}{CH^3-O_3\diagdown\atop OH_4\diagup C^6H^3-COH_1} + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

La réaction s'opère plus aisément quand on agit sur les éthers de l'eugénol, l'*éthyleugénol*, C^2H^5-O-$C^6H^3(CH^3$-O)-CH^2-CH=CH^2 (M. Wassermann), ou l'*acétyleugénol*, $C^2H^3O^2$-$C^6H^3(CH^3$-O)-CH^2-CH=CH^2 (M. de Laire).

7° En oxydant par le permanganate de potasse alcalin l'*olivile*, $C^{14}H^{18}O^5$, principe cristallisé de la gomme d'olivier, donnant naissance à de l'eugénol quand on le détruit par la chaleur (M. Amato).

3. Préparation. — 1° La vanilline peut s'extraire des gousses de vanille. On épuise celles-ci par l'éther, on concentre par distillation la solution éthérée et, après refroidissement, on l'agite avec du bisulfite de soude ; on décante l'éther et l'on décompose le bisulfite par l'acide sulfurique dilué, ce qui met en liberté l'aldéhyde. Agitant de nouveau avec l'éther, celui-ci abandonne la vanilline par évaporation (M. Tiemann) ;

2° On l'a préparée d'abord, en assez grande quantité, au moyen de la coniférine. On mélangeait lentement une dissolution de 10 parties de coniférine dans l'eau chaude, avec une liqueur formée de bichromate de potasse (10 parties), acide sulfurique (15 parties) et eau (80 parties). Après avoir fait bouillir pendant trois heures dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, on séparait la vanilline, soit en agitant avec l'éther le produit de la réaction, soit en soumettant le mélange à un courant de vapeur d'eau, qui entraînait l'aldéhyde vanillique (MM. Tiemann et Haarmann) ;

3° On pratique surtout l'oxydation de l'acétyleugénol. On ajoute peu à peu 3 parties de permanganate de potasse dissous dans l'eau à 2 parties d'acétyleugénol, en agitant et en chauffant doucement. La réaction terminée, on sépare l'oxyde de manganèse par filtration, on sature exactement par la soude la liqueur acide, on évapore, on acidule la solution refroidie, puis on enlève par l'éther la vanilline qu'elle renferme (M. de Laire).

4. Propriétés. — La vanilline cristallise en aiguilles incolores, groupées en étoiles, fusibles à 81° et sublimables à une température plus élevée ; dans une atmosphère de gaz carbonique elle bout à 285° sans s'altérer ; distillée dans l'air, elle s'altère en produisant de la pyrocatéchine. Elle se sublime sans altération. Elle possède l'odeur caractéristique de la vanille et la communique aux substances avec lesquelles on la mélange, même en fort petite quantité. Elle est soluble dans 95 parties d'eau à 14° et dans 20 parties à 75°. L'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la dissolvent abondamment.

5. Réactions. — Elle présente une réaction acide, décompose les carbonates et s'unit aux alcalis. Sa chaleur de neutralisation par la soude est + 9,26 Calories.

En solution alcoolique, elle est transformée par l'amalgame de sodium en *alcool vanillique*, CH^3-O-C^6H^3(OH)-CH^2-OH, H^2 étant fixé. En même temps, par une réaction semblable à celle qui forme l'hydrobenzoïne aux dépens de l'aldéhyde benzoïque (voy. p. 495), ou à celle qui produit la pinacone aux dépens de l'acétone (voy. p. 344), c'est-à-dire par condensation et fixation d'hydrogène, elle se change en *hydrovanilloïne*, CH^3-O-C^6H^3(OH)-CH(OH)-CH(OH)-(OH)C^6H^3-O-CH^3.

Exposée à l'air, elle s'oxyde lentement, en donnant de l'*acide vanillique* CH^3-O-C^6H^3(OH)-CO^2H, par fixation de O.

La potasse en fusion l'oxyde plus profondément, produisant l'*acide protocatéchique*, $(OH)^2$=C^6H^3-CO^2H.

Chauffée à 180°, en vase clos, avec l'*acide chlorhydrique* dilué, la vanilline donne du *chlorure de méthyle* et de l'*aldéhyde protocatéchique :*

$$\underset{\text{Vanilline}}{CH^3\text{-}O\diagdown\ OH\diagup\ C^6H^3\text{-}COH} + HCl = CH^3\text{-}Cl + \underset{\text{Ald. protocatéchique}}{OH\diagdown\ OH\diagup\ C^6H^3\text{-}COH}.$$

Elle se combine aux bisulfites alcalins en produisant des composés très solubles dans l'eau.

Ingérée, la vanilline est transformée dans l'économie en acide vanillique, lequel passe dans les urines à l'état d'éther-acide (M. Preusse).

Le perchlorure de fer colore sa dissolution en bleu.

La vanilline forme la *vanillinoxime*, $CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^3(OH)\text{-}CH{=}Az\text{-}OH$, quand on la traite par l'oxyammoniaque. Cette oxime est cristallisée, fusible à 121°, douée d'une odeur aromatique, soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

6. Composés métalliques. — Les composés de la vanilline avec les oxydes métalliques sont, en général, cristallisables. La combinaison sodique, $CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^3(ONa)\text{-}COH$, se sépare en aiguilles de sa solution alcoolique. Le composé magnésien, zincique ou plombeux, est peu soluble.

II. — *Isovanilline.*

$C^8H^8O^3$. $\qquad OH_3\diagdown\ CH^3\text{-}O_4\diagup\ C^6H^3\text{-}COH_1$.

1. Un autre *aldéhyde méthylprotocatéchique* est envisagé comme un isomère de position de la vanilline, le groupement $CH^3\text{-}O$ y occupant la position 4, alors qu'il occuperait la position 3 dans la vanilline. On l'appelle *aldéhyde paraméthylprotocatéchique* et plus souvent isovanilline.

2. Formations. — Son éther acétique s'obtient quand on traite par le permanganate de potasse le dérivé acétique de l'*acide isoférulique* (MM. Tiemann et Will) ou *acide hespéritinique*, lequel acide provient de l'action de la potasse sur l'hespéridine (voy. p. 702) :

$$\underset{\text{Acide acétylisoférulique}}{C^2H^3O^2_3\diagdown\ CH^3\text{-}O_4\diagup\ C^6H^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H_1} + H^2O = \underset{\text{Acétylisovanilline}}{C^2H^3O^2_3\diagdown\ CH^3\text{-}O_4\diagup\ C^6H^3\text{-}COH_1} + CH^3\text{-}CO^2H.$$

L'isovanilline se produit encore quand on chauffe à 180°, en vase clos, l'*acide opianique* avec l'acide chlorhydrique dilué (M. Wegscheider) :

$$\underset{\text{Acide opianique}}{CH^3\text{-}O\diagdown\ CH^3\text{-}O\diagup\ C^6H^2\diagup COH\diagdown CO^2H} + HCl = \underset{\text{Isovanilline}}{OH\diagdown\ CH^3\text{-}O\diagup\ C^6H^3\text{-}COH} + CH^3\text{-}Cl + CO^2.$$

Il se forme en même temps de l'*aldéhyde protocatéchique*, $(OH)^2{=}C^6H^3\text{-}COH$, l'action étant poussée plus loin (voy. p. 728).

3. Propriétés. — L'isovanilline cristallise en aiguilles monocliniques, à aspect vitreux, fusibles à 116°. Sa densité est 1,196. Elle émet à chaud une odeur rappelant à la fois la vanille et l'anis. Elle se sublime avec légère décomposition. Insoluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Elle réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

Elle se combine aux alcalis.

Elle ne se colore pas par le perchlorure de fer.

III. — *Aldéhyde diméthylprotocatéchique.*

$C^9H^{10}O^3$. $CH^3{-}O_3{>}C^6H^3{-}COH_1$.
$CH^3{-}O_4{<}$

1. L'*éther diméthylique de l'aldéhyde-phénol protocatéchique*, appelé aussi *méthylvanilline*, a été obtenu par M. Tiemann en faisant réagir l'*iodure de méthyle* sur la *vanilline potassée*, en solution dans l'alcool méthylique :

$$\underset{\text{Vanilline potassée}}{KO{>}C^6H^3{-}COH} + CH^3I = \underset{\text{Méthylvanilline}}{CH^3{-}O{>}C^6H^3{-}COH} + KI.$$
$CH^3{-}O{<}$

Il se produit aussi aux dépens de l'*acide opianique*, quand on décompose au rouge l'opianate de soude par la chaux sodée (MM. Beckett et Wright) :

$$\underset{\text{Acide opianique}}{CH^3{-}O{>}C^6H^2{<}\begin{matrix}COH\\CO^2H\end{matrix}} = \underset{\text{Méthylvanilline}}{CH^3{-}O{>}C^6H^3{-}COH} + CO^2.$$
$CH^3{-}O{<}$

2. La méthylvanilline cristallise en aiguilles incolores. Elle fond à 43°. Elle bout à 280-285°. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle présente nettement l'odeur de la vanille.

IV. — *Aldéhyde méthylène-protocatéchique.*

$C^8H^6O^3$. $CH^2{<}^{O_3}_{O_4}{>}C^6H^3{-}COH_1$.

1. Ce composé, plus connu sous le nom de *pipéronal* ou sous celui d'*aldéhyde pipéronylique*, a été découvert par MM. Fittig et Mielck. Il constitue l'éther formé par l'aldéhyde-phénol protocatéchique et le *glycol méthylénique*, $OH{-}CH^2{-}OH$, non isolé.

2. Formations. — Il prend naissance : 1° Dans l'oxydation du *pipérate de potasse*, $C^{12}H^9O^4K$, par le permanganate de potasse (MM. Fittig et Mielck) :

$$\underset{\text{Acide pipérique}}{CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO^2H} + 8O = \underset{\text{Pipéronal}}{CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3{-}COH} + \underset{\text{Ac. oxalique}}{CO^2H{-}CO^2H} + 2CO^2 + H^2O.$$

2° En éthérifiant l'*aldéhyde protocatéchique* par l'*iodure de méthylène*, CH^2I^2, en présence de la potasse dissoute dans l'alcool méthylique (M. Wegscheider) :

$$\underset{\text{Ald. procatéchique}}{OH{>}C^6H^3{-}COH} + \underset{\substack{\text{Iodure}\\\text{de méthylène}}}{CH^2I^2} + 2KOH = \underset{\text{Pipéronal}}{CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3{-}COH} + 2KI + 2H^2O.$$
$OH{<}$

3. Préparation. — On dissout 1 partie de pipérate de potasse dans 40 parties d'eau chaude et on ajoute peu à peu, en agitant sans cesse, une dissolution de 2 parties de permanganate de potasse dans 40 parties d'eau. Le précipité d'oxyde de manganèse étant séparé et lavé à l'eau chaude, on distille les liqueurs. Les premières portions distillées abandonnent en quelques heures une partie du pipéronal qui cristallise ; le reste est enlevé en agitant le liquide avec de l'éther. On purifie le pipéronal par cristallisation dans l'eau chaude.

4. Propriétés. — Le pipéronal cristallise en longs prismes brillants. Il fond à 37° et bout à 263°. Il se dissout dans 500 à 600 parties d'eau froide ; il est plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool froid, soluble en toutes

proportions dans l'éther ou dans l'alcool bouillant. Son odeur rappelle celle de la coumarine ; un mélange de pipéronal et de vanilline donne à la fleur d'héliotrope son parfum ; aussi le pipéronal est-il utilisé en parfumerie sous le nom d'*héliotropine artificielle*.

5. Réactions. — L'aldéhyde pipéronylique s'oxyde par ébullition avec la potasse alcoolique et se change en *acide pipéronylique*, $CH^2{=}O^2{=}C^6H^3{-}CO^2H$.

L'amalgame de sodium, dans une liqueur alcoolique, fixe sur lui H^2 et le change en *alcool pipéronylique*, $CH^2{=}O^2{=}C^6H^3{-}CH^2{-}OH$; en même temps se produisent, sous l'influence de la soude formée, des composés d'hydrogénation plus condensés, analogues à ceux fournis par divers aldéhydes et notamment par l'aldéhyde benzoïque dans les mêmes conditions (voy. p. 495) : l'*hydropipéroïne*, $C^{16}H^{14}O^6$ ou $CH^2{=}O^2{=}C^6H^3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}C^6H^3{=}O^2{=}CH^2$, et son isomère, l'*isohydropipéroïne*.

Le pipéronal forme avec le bisulfite de sodium le *bisulfite de pipéronal-sodium*, $C^8H^6O^3,SO^3HNa$, cristallisé en houppes d'aiguilles nacrées, peu solubles dans l'eau.

La *pipéronaloxime*, $CH^2{=}O^2{=}C^6H^3{-}CH{=}Az{-}OH$, existe sous deux états isomériques : l'*antipipéronaloxime*, cristallisée, fusible à 110°-112°, et la *synpipéronaloxime*, fusible à 146°.

La *pipéronalphénylhydrazone*, $CH^2{=}O^2{=}C^6H^3{-}CH{-}Az^2H{-}C^6H^5$, est cristallisée et fusible à 100°.

§ 5. — Aldéhydes-phénols dioxybenzoïques divers.

$C^7H^6O^3$. $\quad \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \!\!>\! C^6H^3{-}COH$.

1. On connaît deux autres aldéhydes-phénols dioxybenzoïques, isomères de position de l'aldéhyde-phénol protocatéchique. On connaît, en outre, l'éther méthylique d'un troisième isomère.

2. Dioxy 2-4-benzaldéhyde, $(OH)^2{}_{2.4}{=}C^6H^3{-}COH_1$. — Cet alcool-phénol se forme dans l'action du chloroforme sur la *résorcine*, $OH_1{-}C^6H^4{-}OH_3$, en présence de la soude ; aussi l'appelle-t-on encore *aldéhyde résorcylique*. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 134°. Il est peu stable.

Un *éther monométhylique*, $CH^3{-}O_2{-}C^6H^3(OH)_4{-}COH_1$, est cristallisé et fusible à 153°. Cet isomère de la vanilline n'est pas entraîné par la vapeur d'eau.

Un autre *éther monométhylique*, $CH^3{-}O_4{-}C^6H^3(OH)_2{-}COH_1$, est au contraire très volatil et doué d'une odeur aromatique caractéristique. Il cristallise et fond à 63°. On l'obtient en traitant l'aldéhyde résorcylique par l'iodure de méthyle et la potasse.

L'*éther diméthylique*, $(CH^3{-}O)^2{}_{2.4}{=}C^6H^3{-}COH_1$, obtenu dans la même réaction, est cristallisé, volatil avec la vapeur d'eau, fusible à 68°.

3. Dioxy 2-5-benzaldéhyde, $(OH)^2{}_{2.5}{=}C^6H^3{-}COH_1$. — Ce composé, appelé aussi *aldéhyde gentisique*, est le produit de l'action du chloroforme sur l'*hydroquinone*, $OH_1{-}C^6H^4{-}OH_4$, en présence de la soude. Il cristallise en aiguilles aplaties, jaunes, brillantes, fond à 99° et est soluble dans l'eau. Il correspond à l'*acide gentisique*, $(OH)^2{}_{2.5}{=}C^6H^3{-}CO^2H_1$.

4. Dioxy 2-3-benzaldéhyde, $(OH)^2{}_{2.3}{=}C^6H^3{-}COH_1$. — L'*éther méthylique* de ce dernier isomère, $CH^3{-}O_3{-}C^6H^3(OH)_2{-}COH_1$, se produit en même temps que la

vanilline, son isomère, dans l'action du chloroforme et de la soude sur le *gaïacol* (voy. p. 729). Il est liquide et bout à 264°.

§ 6. — Aldéhydes-phénols trioxybenzoïques.

$C^7H^6O^4$. $(OH)^3{\equiv}C^6H^2{-}COH$.

1. On connaît des éthers de divers aldéhydes-phénols présentant cette composition. Ils s'obtiennent tous par la destruction de produits naturels.

2. Pyrogallol-méthylal, $(OH)^3{}_{2\cdot3\cdot4}{\equiv}C^6H^2{-}COH_1$. — L'*éther triéthylique* de ce *phentriol 2-3-4 méthylal*, $(C^2H^5{-}O{-})^3{}_{2\cdot3\cdot4}{\equiv}C^6H^2{-}COH_1$, résulte de l'oxydation de l'*acide triéthyldaphnétique*, $(C^2H^5{-}O)^3{\equiv}C^6H^2{-}CH{=}CH{-}CO^2H$, ou *acide triéthyl-trioxycinnamique*, un dérivé de la *daphnétine* (voy. p. 697). Il est cristallisé et fusible à 70°.

3. Phentriol-méthylal. — L'*éther triéthylique* d'un isomère prend naissance quand on oxyde les *acides triéthylesculétiques*, dérivés de l'esculine et isomères de l'acide triéthyl-daphnétique.

4. Phentriol 3-4-5-méthylal, $(OH)^3{}_{3\cdot4\cdot5}{\equiv}C^6H^2{-}COH_1$. — L'*éther diméthylique* de ce troisième isomère a été décrit sous le nom d'*aldéhyde syringique* (M. Körner). Il résulte de l'hydrolyse par l'émulsine de l'*aldéhyde glucosyringique :*

$$\underset{\text{Ald. glucosyringique}}{CH^3{-}O{-}C^6H^2(O{-}C^6H^{11}O^5){-}COH} + H^2O = \underset{\text{Ald. syringique}}{CH^3{-}O{-}C^6H^2(OH){-}COH} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Il cristallise en aiguilles fusibles à 111°,5 et présente l'odeur de la vanille.

L'aldéhyde glucosyringique, analogue à la glucovanilline, résulte de l'oxydation d'un glucoside du lilas, la *syringine* (voy. p. 695).

5. L'*éther méthylénique et méthylique*, $CH^2{=}O^2{=}C^6H^2(-O-CH^3)-COH$, du même aldéhyde-phénol, se produit quand on oxyde, par le permanganate de potasse, la *myristicine*, $CH^2{=}O^2{=}C^6H^2(-O-CH^3)-C^4H^7$, principe cristallisé existant dans l'essence de fleurs de muscadier (*Myristica moschata*). On l'a appelé *aldéhyde myristicique*. Il cristallise en aiguilles, fond à 130° et bout à 290-295° (M. Semmler).

6. Phentriol 2-4-5-méthylal, $(OH)^3{}_{2\cdot4\cdot5}{\equiv}C^6H^2{-}COH_1$. — L'*éther triméthylique* d'un dernier isomère, $(CH^3{-}O)^3{}_{2\cdot4\cdot5}{\equiv}C^6H^2{-}COH_1$, est connu sous le nom d'*aldéhyde asarylique*. Il résulte de l'oxydation par le permanganate ou l'acide chromique de l'*asarone*, principe retiré de l'essence de racines d'*Asarum europeum*, c'est-à-dire de l'oxydation de l'*éther triméthylique de la propényl-trioxybenzine* correspondante, $(CH^3{-}O)^3{\equiv}C^6H^2{-}CH{=}CH{-}CH^3$.

L'aldéhyde asarylique cristallise en longues aiguilles soyeuses; il fond à 114°, mais se sublime déjà à 100°. Il est peu soluble dans l'eau.

L'*asarylal-phénylhydrazone* cristallise en prismes jaunes. L'*asarylaloxime* cristallise en lamelles, à aspect gras, fusibles à 138°.

§ 7. — Phénols-acétones en général.

En dehors des réactions générales productrices des fonctions phénoliques et acétoniques, les phénols-acétones prennent encore naissance par l'introduction de radicaux acides dans les phénols. Cette introduction se réalise :

1° Par l'action sur les *phénols* des acides de la série grasse, en présence du chlorure de zinc, du perchlorure d'étain, ou mieux de l'oxychlorure de phosphore :

$$\underset{\text{Phénol}}{OH{-}C^6H^5} + \underset{\text{Ac. propionique}}{CO^2H{-}CH^2{-}CH^3} = H^2O + \underset{\text{Propionylphénol}}{OH{-}C^6H^4{-}CO{-}CH^2{-}CH^3}.$$

2° Par l'action des *chlorures acides* sur les *phénols* :

$$\underset{\text{Phénol}}{OH\text{-}C^6H^5} + \underset{\text{Chlorure butyrique}}{Cl\text{-}CO\text{-}C^3H^7} = HCl + \underset{\text{Butyrylphénol}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C^3H^7}.$$

3° Par l'action des *chlorures acides* sur les *éthers alkylés des phénols*, en présence du chlorure d'aluminium anhydre, ce qui donne le dérivé alkylé de l'acétone-phénol correspondant :

$$\underset{\text{Anisol}}{CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^5} + \underset{\text{Chlorure propionique}}{Cl\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3} = HCl + \underset{\text{Propionylanisol}}{CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{=}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3}.$$

Nous ferons connaître quelques exemples de composés de ce genre.

§ 8. — Acétylphénols.

1. Para-acétylphénol, $OH_4\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3{}_1$. — Ce corps résulte du traitement par l'acide azoteux du *para-amino-acétophénone*, $AzH^2{}_4\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3{}_1$, dérivé par réduction du *paranitro-acétophénone*, ou bien de l'action de l'*acide acétique* cristallisable sur le *phénol*, en présence du chlorure de zinc. Il cristallise en longues aiguilles prismatiques, fusibles à 108°.

Son éther méthylique, le *para-acétylanisol*, $CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3$, se forme quand on traite l'anisol par le chlorure acétique, en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Il cristallise en grandes tables, fusibles à 39° ; il bout à 258°.

2. Acétylpyrocatéchine, $(OH)^2{}_{3.4}\text{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}CH^3{}_1$. — Ce corps, nommé aussi *dioxy-3-4-acétophénone*, a été obtenu au moyen de la *pyrocatéchine* et du *chlorure acétique* ; il cristallise dans l'eau en aiguilles prismatiques, fusibles à 116°.

3. Son *éther monométhylique*, $CH^3\text{-}O_3\text{-}C^6H^3(OH)_4\text{-}CO\text{-}CH^3{}_1$, connu sous le nom d'*acétovanillone*, se produit en petite proportion dans l'oxydation de l'*acétyleugénol* (voy. p. 730) et, en plus grande quantité, quand on distille le *vanillate* de chaux avec l'*acétate* de chaux. Il se forme également dans l'action de l'*acide acétique* cristallisable sur le *gaïacol* (voy. p. 432), en présence du chlorure de zinc. Enfin on le produit en faisant bouillir avec une solution de potasse à 7 pour 100 la *scoparine*, $C^{20}H^{20}O^{10}$, principe cristallisé du *Spartium scoparium*.

L'acétovanillone cristallise de l'eau bouillante en longs prismes fusibles à 115°. Elle bout à 295°. Elle forme avec les alcalis des composés cristallisés.

4. L'*éther diméthylique* de l'acétylpyrocatéchine, $(CH^3\text{-}O)^2{}_{3.4}\text{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}CH^3{}_1$, ou *acétylvératrone*, forme des cristaux rhombiques, fusibles à 49°.

5. L'*éther méthylénique* de l'acétylpyrocatéchine, $CH^2\text{=}O^2\text{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}CH^3$, appelé aussi *acétopipérone* ou *paracumarhydrine*, se produit quand on fait bouillir avec la potasse la *paracotoïne*, $C^{12}H^8O^4$, principe cristallisé extrait de l'écorce de *paracoto*. Il prend aussi naissance quand on oxyde la *protocotoïne*, $C^{16}H^{14}O^6$, principe de l'écorce de coto. Il est cristallisé, fusible à 87°, soluble dans l'alcool et l'éther. Il présente l'odeur de la coumarine.

6. Acétylrésorcine, $(OH)^2{}_{2.4}\text{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}CH^3{}_1$. — Cet isomère de l'acétone-phénol précédent est appelé d'ordinaire *résacétophénone*. On l'obtient en faisant agir l'*acide acétique* cristallisable et le chlorure de zinc sur la *résorcine*. On l'obtient également en fondant la *méthylombelliférone* avec la potasse (MM. von Pechmann et Duisberg) :

$$\underset{\text{Méthylombelliférone}}{OH\text{-}C^6H^3\begin{matrix}O & -CO\\ C(CH)^3\text{=}CH & \end{matrix}} + 2\,H^2O = \underset{\text{Acétylrésorcine}}{(OH)^2\text{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Ac. acétique}}{CH^3\text{-}CO^2H}.$$

La méthylombelliférone résulte elle-même de l'action de l'*éther acétacétique* sur la résorcine en présence du chlorure de zinc.

L'acétylrésorcine cristallise en lamelles rhomboïdales, fondant à 142° ; elle se détruit en distillant. Son *oxime* fond à 198°.

7. Un *éther monométhylique* de l'acétylrésorcine, CH^3-O-C^6H^3(OH)-CO-CH^3, ou *péonol*, existe dans l'écorce de racine de *Pæonia moutan* du Japon. On l'obtient artificiellement en éthérifiant l'acétylrésorcine par l'éther méthyliodhydrique et la potasse. Il cristallise en aiguilles, fond à 50°, est entraîné aisément à la distillation par la vapeur d'eau.

8. Acétylpyrogallol, $(OH)^3{}_{1.2.3}$=C^6H^2-CO-CH^3. — Cet acétone-triphénol, dit aussi *trioxyacétophénone* et *gallacétophénone*, prend naissance dans l'action de l'*acide acétique* cristallisable sur le *pyrogallol*, en présence du chlorure de zinc. Il cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 168°. Il est très soluble dans l'eau et forme des composés alcalins, insolubles dans l'alcool. Son *oxime* fond à 263°.

§ 9. — Benzoïlphénols.

1. Orthobenzoïlphénol, C^6H^5-CO_2-C^6H^4-OH_1. — Ce composé, appelé encore *orthoxybenzophénone*, se forme quand on traite par l'acide azoteux (voy. p. 402) l'alcali correspondant, l'*ortho-aminobenzophénone*, C^6H^5-CO_2-C^6H^4-$AzH^2{}_1$. Il est cristallisé, fusible à 40°. Son *oxime* fond à 133°.

En faisant agir la benzine sur le *chlorure méthylsalicylique*, Cl-CO_2-C^6H^4-O-$CH^3{}_1$, en présence du chlorure d'aluminium anhydre, on obtient l'*éther méthylique* de l'orthobenzoïlphénol, C^6H^5-CO_2-C^6H^4-O_1-CH^3.

2. Métabenzoïlphénol, C^6H^5-CO_3-C^6H^4-OH_1. — Le *méta-oxybenzophénone* s'obtient de même, en traitant par l'acide azoteux (voy. p. 402), le *méta-aminobenzophénone*, C^6H^5-CO_3-C^6H^4-$AzH^2{}_1$. Il forme des lamelles brillantes, fusibles à 116°, très solubles dans l'alcool. Il donne deux *méta-oxybenzophénonoximes* isomères : une *antioxime*, fusible à 126°, et une *synoxime*, fusible à 76° en se transformant en antioxime.

3. Parabenzoïlphénol, C^6H^5-CO_4-C^6H^4-OH_1. — Le *para-oxybenzophénone* se produit dans un grand nombre de réactions.

On l'obtient le plus aisément en chauffant le *chlorure benzoïque* avec le *phénol*, en présence d'un peu de chlorure de zinc sec.

Il cristallise dans l'acide acétique cristallisable, en prismes épais, fusibles à 134°. Il distille à une température élevée, sans s'altérer. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Il donne deux oximes : une *antioxime*, fusible à 125°, et une *synoxime*, fusible à 80°. La première se change dans la seconde au contact d'une solution chaude de potasse, et la seconde fournit la première sous l'action du gaz chlorhydrique ou même par fusion prolongée.

4. Dioxybenzophénones, C^6H^5-CO-C^6H^3=$(OH)^2$ ou OH-C^6H^4-CO-C^6H^4-OH. — Ces *dioxydiphénylacétones* résultent principalement du traitement par l'acide azoteux (voy. p. 402) des *diaminobenzophénones*, tels que C^6H^5-CO-C^6H^3=$(AzH^2)^2$, ou bien encore de la réaction des *oxyphénols* ou du *phénol* sur l'*acide benzoïque* ou les *acides oxybenzoïques*, en présence du chlorure de zinc ou de l'oxychlorure de phosphore. Nous citerons comme exemple le suivant :

5. Salicylphénol, $OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}OH$. — Il se produit quand on chauffe longtemps à 120° l'*acide salicylique* avec le *phénol* en présence du bichlorure d'étain, ou quand on chauffe le *salol* (voy. p. 418) avec le bichlorure d'étain. Il cristallise dans la benzine en pyramides brillantes ; il est fusible à 144°, faiblement soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool.

6. Salicylrésorcine, $OH_2\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2{}_{2.4}$. — Cette *trioxybenzophénone* prend naissance quand on chauffe, à 200°, l'*acide salicylique* avec la *résorcine*. Elle est cristallisée, fusible à 134°, soluble dans l'alcool chaud.

Par fusion avec le chlorure de zinc, la salicylrésorcine se transforme en un éther interne, l'*oxyxanthone*, $C^6H^4\text{-}CO\text{-}C^6H^3\text{-}OH$ (O). Des éthers internes analogues, appelés aussi *oxyxanthones*, résultent de la déshydratation des isomères de la salicylrésorcine, fournis par la *pyrocatéchine* et l'*hydroquinone*, isomères de la résorcine.

7. Trioxy 2-3-4-benzophénone, $C^6H^5\text{-}CO_1\text{-}C^6H^2{=}(OH)^3{}_{2.3.4}$. — On utilise ce composé en teinture sous le nom de *jaune d'alizarine A* (M. Graebe et Eichenhorn). Il se forme dans la combinaison de l'*acide benzoïque* avec le *pyrogallol*, effectuée à 145°, en présence de chlorure de zinc. Il cristallise en aiguilles jaunes, contenant une molécule d'eau. Sec, il fond à 141°. Peu soluble dans la benzine, il se dissout dans l'alcool et l'éther. Il teint en jaune les fibres mordancées.

8. Trioxy 2-4-6-benzophénone, $C^6H^5\text{-}CO_1\text{-}C^6H^2{=}(OH)^3{}_{2.4.6}$. — A ce triphénol-acétone, qui n'a pas été isolé, mais peut être envisagé comme une *benzoïlphloroglucine*, correspondent des principes naturels.

9. La *cotoïne*, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^2(OH)^2\text{-}O\text{-}CH^3$, *éther monométhylique de la benzoïlphloroglucine*, a été retirée de l'écorce de coto, provenant d'une Laurinée de Bolivie (MM. Jobst et Hesse).

On l'obtient en précipitant l'extrait éthéré de l'écorce par l'éther de pétrole, filtrant et laissant évaporer spontanément ; elle se sépare cristalline ; on la purifie par cristallisation dans l'eau.

Elle donne dans l'alcool ou le chloroforme de grosses tables, jaunes de soufre, fusibles à 131°. La cotoïne n'est pas volatile. L'eau froide la dissout peu ; l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine la dissolvent. Elle est optiquement inactive. Les liqueurs alcalines la dissolvent, mais le gaz carbonique la précipite peu à peu de la liqueur.

Elle réduit à froid les sels d'argent et à chaud la liqueur cupropotassique.

L'acide sulfurique concentré la détruit en produisant de la *phloroglucine*, $C^6H^3{=}(OH)^3$, et de l'*acide benzoïque*, $C^6H^5\text{-}CO^2H$.

Elle forme des éthers benzoïques et acétiques.

10. L'*hydrocotoïne* ou *benzocotoïne*, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^2(OH){=}(O\text{-}CH^3)^2$, *éther diméthylique de la benzoïlphloroglucine*, accompagne la cotoïne dans l'écorce de coto (MM. Jobst et Hesse). Elle forme de grands prismes fusibles à 98°. Elle est soluble dans l'éther et le chloroforme.

La cotoïne et l'hydrocotoïne sont accompagnées dans l'écorce de coto par la *dicotoïne*, $C^{25}H^{20}O^6$, et la *phénylcumaline*, $C^{11}H^8O^2$.

11. La *méthylhydrocotoïne*, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^2{=}(O\text{-}CH^3)^3$, *éther triméthylique de la benzoïlphloroglucine*, a été retirée d'une écorce analogue à l'écorce de coto,

l'*écorce de paracoto* (MM. Jobst et Hesse). On la produit artificiellement en traitant l'*hydrocotoïne* par l'éther méthyliodhydrique, en présence de la potasse (MM. Ciamician et Silber), ou encore en chauffant l'*éther triméthylique de la phloroglucine*, $C^6H^3{\equiv}(O\text{-}CH^3)^3$, avec le *chlorure benzoïque*, en présence du chlorure de zinc (MM. Ciamician et Silber).

La méthylhydrocotoïne forme des cristaux rhomboïdaux, fusibles à 115°, très solubles dans l'alcool bouillant et le chloroforme. La potasse fondante la dédouble en *acide benzoïque* et *triméthylphloroglucine*.

Elle est accompagnée dans l'écorce de paracoto par la *protocotoïne* et la *méthylprotocotoïne*, dont il sera parlé plus loin, ainsi que par la *paracotoïne*, $C^{12}H^8O^4$.

12. Tétraoxybenzophénone, $(OH)^2{}_{2.6}{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2{}_{2.5}$. — Parmi les nombreux composés tétra-oxydés de la benzophénone, celui auquel on attribue la formule précédente, l'*acide euxanthonique*, est le plus intéressant. Il s'obtient, en même temps que l'hydroquinone, quand on hydrate son éther interne, l'*euxanthone*, en le chauffant avec une dissolution de potasse (M. Baeyer) :

$$\underset{\text{Euxanthone}}{OH\text{-}C^6H^3\text{-}CO\text{-}C^6H^3\text{-}OH} + H^2O = \underset{\text{Tétraoxybenzophénone}}{(OH)^2{=}C^6H^3\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2}.$$

Il cristallise en longues aiguilles jaunes ; il est fusible à 201°, en perdant de l'eau et en reproduisant l'euxanthone. Il est assez soluble dans l'eau.

13. Euxanthone. — Sous l'action de la chaleur, ou mieux au contact de l'acide sulfurique concentré, l'acide euxanthonique se déshydrate et fournit l'*euxanthone*, ou *dioxyxanthone*, son éther-oxyde interne. L'euxanthone se produit par condensation de l'*acide hydroquinonecarbonique* ou *acide gentisique*, $(OH)^2{}_{2.5}{=}C^6H^3\text{-}CO^2H$, effectuée sous l'influence de l'anhydride acétique.

L'euxanthone cristallise en aiguilles jaunes, aplaties ; elle se sublime en s'altérant un peu ; elle est presque insoluble dans l'eau ; elle se dissout dans les alcalis. Par sa combinaison avec l'*acide glucuronique*, $COH\text{-}[CH(OH)]^4\text{-}CO^2H$, l'euxanthone constitue l'*acide euxanthinique*, principe colorant du *jaune indien*.

14. Penta-oxybenzophénone, $(OH)^3{\equiv}C^6H^2\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2$. — L'acétone-phénol que représente cette formule est le principe colorant du bois jaune (*Morus tinctoria*), employé en teinture. On l'a nommé d'abord *maclurine* (MM. Hlasiwetz et Pfaundler), puis *acide morintannique* et *protocatéchylphloroglucine*. La maclurine forme des concrétions dans le bois jaune ; on la retire de l'extrait aqueux de ce bois. La solution refroidie de l'extrait dépose d'abord des cristaux de *morin*, $C^{15}H^{10}O^7 + 2\,H^2O$; après filtration, concentration et addition d'acide chlorhydrique, elle abandonne la maclurine.

Celle-ci constitue des cristaux pulvérulents, d'un jaune clair, contenant H^2O de cristallisation. Sèche, elle fond à 200°. Elle est soluble dans 190 parties d'eau à 14°, soluble dans l'alcool et l'éther.

La maclurine se décompose vers 270°, en produisant de la *pyrocatéchine*. Par ébullition avec la potasse concentrée, ou au contact de l'acide sulfurique dilué, à 120°, elle se dédouble en *phloroglucine* et acide *protocatéchique* :

$$\underset{\text{Maclurine}}{(OH)^3{=}C^6H^2\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2} + H^2O = \underset{\text{Phloroglucine}}{(OH)^3{=}C^6H^3} + \underset{\text{Ac. protocatéchique}}{CO^2H\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2}.$$

Elle précipite les alcaloïdes, la gélatine, l'albumine, à la manière du tannin, mais ne tanne pas le cuir. Les persels de fer colorent sa dissolution en vert sombre.

15. La *protocotoïne*, $(CH^3\text{-}O)^2{=}C^6H^2(OH)\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}O^2{=}CH^2$, principe retiré de l'écorce de paracoto (MM. Ciamician et Silber), est l'*éther diméthylique et méthylénique de la maclurine*. Elle cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 141°. Par fusion potassique elle donne de l'*acide protocatéchique*.

16. La *méthylprotocotoïne* ou *oxyleucotine* est l'*éther triméthylique et méthylénique de la maclurine* $(CH^3\text{-}O)^3{=}C^6H^2\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}O^2{=}CH^2$. Elle existe dans l'écorce de paracoto (MM. Jobst et Hesse). Elle résulte aussi du dédoublement par la potasse d'un autre principe de l'écorce de paracoto, la *paracotoïne*. Enfin on la produit en éthérifiant la protocotoïne, par l'iodure de méthyle et la potasse (MM. Ciamician et Silber). Elle cristallise en prismes, fond à 134° et se dissout abondamment dans l'alcool chaud.

17. Penta-oxybenzophénone, $(OH)^3{}_{2\cdot4\cdot6}{=}C^6H^2\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2{}_{2\cdot5}$. — A cet isomère de l'acétone-phénol précédent correspond un éther interne, connu sous les noms de *trioxyxanthone* et de *gentiséine*. Cet éther interne résulte du traitement par l'acide iodhydrique de son dérivé méthylique, la *gentisine* ou *gentianine*, principe cristallisé de la racine de gentiane (*Gentiana lutea*) :

$$\underset{\text{Gentisine}}{(OH)^2{=}C^6H^2\text{-}CO\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-})\text{-}O\text{-}CH^3} + HI = \underset{\text{Gentiséine}}{(OH)^2{=}C^6H^2\text{-}CO\text{-}C^6H^3(\text{-}O\text{-})\text{-}OH} + CH^3I.$$

La gentiséine se produit encore quand on chauffe l'*acide gentisique* ou *acide hydroquinonecarbonique*, $(OH)^2{}_{2\cdot5}{=}C^6H^3\text{-}CO^2H$, avec la *phloroglucine*, en présence de l'*anhydride acétique* :

$$\underset{\text{Phloroglucine}}{(OH)^3{=}C^6H^3} + \underset{\text{Ac. gentisique}}{CO^2H\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2} = \underset{\text{Gentiséine}}{(OH)^2{=}C^6H^2(\text{-}CO\text{-}O\text{-})C^6H^3\text{-}OH} + 2\,H^2O.$$

Elle cristallise en petites aiguilles jaune paille, fusibles à 315°, très solubles dans l'alcool.

18. La *gentisine*, éther monométhylique de la gentiséine, s'extrait de la gentiane préalablement épuisée à l'eau froide et desséchée ; on prépare un extrait alcoolique sirupeux, dont l'eau précipite la gentisine ; on lave celle-ci à l'éther et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Elle forme de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 267°. La potasse fondante la dédouble en *acide acétique*, *phloroglucine* et *acide oxysalicylique*.

§ 10. — Oxyanthraquinones.

$C^{14}H^8O^3$. $\qquad C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^3\text{-}OH$.

1. Deux diacétones-monophénols, dérivés de l'anthracène, se produisent simultanément quand on chauffe fortement un mélange de *phénol*, d'*anhydride phtalique* et d'acide sulfurique (MM. Baeyer et Caro) :

$$\underset{\text{Anhyd. phtalique}}{C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}O} + \underset{\text{Phénol}}{C^6H^5\text{-}OH} = \underset{\text{Oxyanthraquinone}}{C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^3\text{-}OH} + H^2O.$$

Les mêmes corps se forment également quand on chauffe l'*acide méta-oxybenzoïque* avec l'*acide benzoïque* et l'acide sulfurique, à 200° (MM. Liebermann et Kostanecki) :

$$\underset{\text{Ac. benzoïque}}{C^6H^5\text{-}CO^2H} + \underset{\text{Ac. oxybenzoïque}}{CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}OH} = \underset{\text{Oxyanthraquinone}}{C^6H^4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C^6H^3\text{-}OH} + 2\,H^2O.$$

2. Les oxyanthraquinones, soumises à l'action de la potasse fondante, donnent inversement l'*acide benzoïque* et l'*acide méta-oxybenzoïque*.

Chauffées avec le zinc en poussière, elles sont réduites et changées en *anthracène*, $C^6H^4{=}(CH)^2{=}C^6H^4$.

Chauffées avec l'ammoniaque aqueuse, entre 150° et 200°, elles sont changées en *diacétone-amines* correspondantes, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^3{-}AzH^2$.

3. Oxyanthraquinone β. — Appelé aussi *orthoxyanthraquinone* et *érythroxyanthraquinone*, cet isomère prend encore naissance quand on traite, par la potasse, l'*anthraquinone orthobromée*, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^3{-}Br$, ou l'*acide anthraquinone-monosulfonique* β (voy. p. 534), $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^3{-}SO^3H$, qui lui correspondent ; toutefois la température de la réaction doit être ménagée, une action quelque peu énergique poussant plus loin l'oxydation.

L'oxyanthraquinone β cristallise dans l'alcool en aiguilles rouge orangé, fusibles à 190°. Elle se sublime et est entraînée par la vapeur d'eau. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool, la benzine et l'éther.

La potasse fondante l'oxyde et la change en une dioxyanthraquinone, l'*alizarine*, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2$. L'acide nitrique la détruit en donnant de l'*acide phtalique*, $C^6H^4{=}(CO^2H)^2$. Elle ne teint pas les fibres mordancées.

4. Oxyanthraquinone α. — On l'appelle encore *méta-oxyanthraquinone*. Elle existe dans la racine d'*Oldenlandia umbellata*. Elle prend naissance dans le traitement par la potasse fondante de l'*anthraquinone métabromée* ou de l'*acide anthraquinone-monosulfonique* α (MM. Graebe et Liebermann). L'oxyanthraquinone α se produit, en outre, quand on réduit une dioxyanthraquinone, l'*alizarine*, par le protochlorure d'étain en liqueur alcaline (MM. Liebermann et Fischer).

L'oxyanthraquinone α cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes ; elle fond à 302° et se sublime par la chaleur. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur rouge jaune.

Comme il arrive pour son isomère, le zinc en poussière la réduit à l'état d'*anthracène*, et l'acide nitrique la change en *acide phtalique*. Traitée par l'ammoniaque et le zinc en poussière, elle fournit un acétone-alcool, l'*oxanthranol*, $C^{14}H^{10}O^2$ (voy. p. 533). Chauffée avec l'acide iodhydrique et le phosphore, elle donne par hydrogénation l'*anthrol*, $C^6H^4{=}C^2H^2{=}C^6H^3{-}OH$, isomère de l'anthranol (voy. p. 325).

§ 11. — Dioxyanthraquinones.

$C^{14}H^8O^4$. $(CO)^2{\equiv}C^{12}H^6{=}(OH)^2$.

On ne connaît pas moins de onze dioxyanthraquinones isomères. On les appelle aussi *tétraoxanthracènes*.

Leur étude s'est développée concurremment avec celle du plus important de tous, l'alizarine.

1. — *Alizarine.*

$$C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H^2\begin{cases}OH_1\\OH_2\end{cases}$$

1. L'alizarine, *acide lizarique* ou *rouge de garance*, a été découverte en 1826, dans la garance, par Robiquet et Colin ; elle n'est bien connue cependant que depuis 1868, par les travaux de MM. Graebe et Liebermann.

Elle existe toute formée dans la racine de garance (*Rubia tinctoria*) et dans celle d'*Oldenlandia umbellata*. La racine de garance et celle de *Morinda citrifolia* la fournissent surtout par l'*acide rubérythrique* qu'elles renferment, ce glucoside se dédoublant en glucose et alizarine (voy. p. 719).

2. Formations. — 1° L'alizarine peut être obtenue au moyen de l'*anthracène*, $C^6H^4=(CH)^2=C^6H^4$, en passant par l'*anthraquinone* ou *diphénylène-diacétone*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H^4$, produit d'oxydation de l'anthracène (voy. p. 532).

La transformation de l'anthraquinone en alizarine se réalise :

Soit en traitant par la potasse fondante l'*anthraquinone dibromée* ou *dichlorée*, obtenue par l'action directe de l'halogène sur l'anthraquinone (MM. Graebe et Liebermann) :

$$\underset{\text{Anthraquinone dibromée}}{C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H^2Br^2} + 2\,KOH = 2\,KBr + \underset{\text{Alizarine}}{C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H^2\begin{cases}OH.\\OH\end{cases}}$$

Soit en traitant par la potasse ou la soude fondante l'*acide β-anthraquinone monosulfonique* (voy. p. 534), en faisant intervenir un grand excès d'hydrate alcalin qui oxyde l'*oxyanthraquinone* β (voy. p. 740) formée d'abord (MM. Graebe et Liebermann) :

$$\underset{\text{Anthraquinone-monosulfonate de K}}{C^6H^4=(CO)^2=C^6H^3-SO^3K} + KOH = SO^3K^2 + \underset{\text{Oxyanthraquinone β}}{C^6H^4=(CO)^2=C^6H^3-OH},$$

$$\underset{\text{Oxyanthraquinone β}}{C^6H^4=(CO)^2=C^6H^3-OH} + O = \underset{\text{Alizarine}}{C^6H^4=(CO)^2=C^6H^2=(OH)^2}.$$

L'alizarine ne prend pas naissance par l'action des hydrates alcalins en fusion sur les acides anthraquinone-disulfoniques (M. Perkin), lesquels fournissent des isomères (voy. p. 534).

Soit enfin par l'action d'un excès d'hydrate alcalin en fusion sur l'*anthraquinone mononitrée* (voy. p. 534), obtenue directement par l'action de l'acide nitrique sur l'anthraquinone (MM. Meister, Lucius et Brüning).

Dans ces diverses réactions l'alizarine forme avec l'alcali en excès un beau composé violet, un *alizarate alcalin*, qu'on détruit par un acide.

2° L'alizarine se produit encore quand on chauffe à 140°, avec l'acide sulfurique, un mélange de *pyrocatéchine* et d'*anhydride phtalique* (MM. Baeyer et Caro) :

$$\underset{\text{Anh. phtalique}}{C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O} + \underset{\text{Pyrocatéchine}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} = H^2O + \underset{\text{Alizarine}}{C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H^2\begin{cases}OH.\\OH\end{cases}}$$

3° Le glucoside des racines de garance et de *Morinda citrifolia*, l'*acide rubérythrique* (voy. p. 719), fournit l'alizarine en s'hydrolysant sous l'action des acides et des alcalis dilués et chauds :

$$\underset{\text{Ac. rubérythrique}}{C^{26}H^{28}O^{14}} + 2\,H^2O = 2\,\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Alizarine}}{C^{14}H^8O^4}.$$

Il fournit encore l'alizarine en s'hydrolysant sous l'action d'un enzyme contenu dans la racine de garance.

3. Préparation. — On peut préparer l'alizarine avec la racine de garance. Pour cela on épuise par l'eau froide la garance coupée en morceaux. On écrase le résidu et on le fait bouillir avec 3 parties d'alun et 18 à 20 parties d'eau. On passe à travers une toile, et l'on répète le traitement par les mêmes quantités d'eau et d'alun. On abandonne à elles-mêmes les liqueurs filtrées. Au bout de

quelques jours, l'alizarine se dépose sous la forme d'un précipité brun rouge. On épuise ce précipité par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, et on le dissout dans l'alcool chaud. Par l'évaporation de la liqueur alcoolique il se sépare de l'alizarine encore mêlée avec une autre matière colorante, la *purpurine*. On extrait celle-ci par une solution bouillante d'alun de potasse, et l'on reprend le résidu par l'éther. L'alizarine cristallise dans ce dernier liquide.

On peut encore traiter la poudre de garance épuisée à l'eau par l'acide sulfurique, mélangé d'un peu plus de son poids d'eau et chauffé vers 100° ; on lave ensuite. Le résidu constitue le produit appelé *garancine* par les teinturiers. La garancine sublimée avec précaution donne de l'alizarine.

L'industrie fabrique aujourd'hui avec l'anthracène, en suivant une méthode indiquée à l'origine par M. Graebe et Liebermann, mais légèrement modifiée, les quantités considérables d'alizarine employées en teinture.

On change d'abord l'anthracène en *anthraquinone*, comme il a été dit ailleurs (voy. p. 533). On chauffe ensuite l'anthraquinone avec l'acide sulfurique pour produire l'*acide β-anthraquinone-monosulfonique* (voy. p. 534) dont on prépare le sel de soude. On oxyde enfin l'*anthraquinone-monosulfonate de soude* par 3 fois son poids de soude caustique en fusion. On facilite l'oxydation en ajoutant un autre réactif oxydant, soit 14 parties de chlorate de potasse pour 100 parties de sel de soude (M. Koch). On opère dans de grandes chaudières en tôle, munies d'agitateurs et chauffées vers 180°. La réaction dure deux jours. On reprend par l'eau, qui dissout l'alizarate de potasse, puis on précipite l'alizarine par l'acide sulfurique et on la lave à l'eau.

Les alizarines commerciales, destinées à teindre en nuances diverses, contiennent en quantités variables, suivant les conditions de fabrication, des isomères de l'alizarine, ainsi que des trioxy-anthraquinones dont il sera parlé plus loin, de la purpurine en particulier.

4. Propriétés. — L'alizarine, cristallisée par évaporation lente de sa solution éthérée, renferme de l'eau de cristallisation, $3H^2O$; elle forme des paillettes jaunes, semblables à l'or mussif, perdant leur eau de cristallisation à 100°. La plupart de ses autres dissolvants la fournissent anhydre, en fins cristaux prismatiques. Son point de fusion est 289° ; mais elle se sublime déjà notablement à 110°, en formant de longues aiguilles brillantes, jaunes avec reflets rouges. Elle bout à 430°.

Elle est fort peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et surtout dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique, la glycérine. Par exemple, 100 parties d'eau dissolvent 0,034 partie d'alizarine à 100° ; 0,82 partie à 200° ; 3,16 parties à 250°. A 12°, 1 partie d'alizarine se dissout dans 212 parties d'alcool et dans 160 parties d'éther.

L'alizarine dégage 5,79 Calories en se dissolvant dans les alcalis dilués ; elle s'unit à un seul équivalent de potasse en présence de l'eau, à la façon des phénols diatomiques de la série ortho.

5. Réactions. — L'alizarine est fort stable, comme l'indique son mode de préparation.

Elle se combine aux alcalis ; les combinaisons ainsi formées se dissolvent dans l'eau en produisant des liqueurs colorées en pourpre foncé. Ces liqueurs

précipitent les chlorures de baryum et de calcium, les alizarates terreux étant insolubles; d'ailleurs l'alizarine donne avec l'eau de baryte et l'eau de chaux des précipités d'un violet foncé.

L'alizarine fournit avec les oxydes métalliques des composés de couleurs diverses. C'est ainsi qu'elle teint en rouge les fibres textiles mordancées à l'alumine ou à l'oxyde d'étain, en violet foncé celles mordancées à l'oxyde de fer, et en violet brun celles mordancées à l'oxyde de chrome.

Les carbonates alcalins dissolvent l'alizarine; il en est de même des solutions chaudes d'alun ammoniacal; ces dissolutions sont précipitées par les solutions salines concentrées.

L'acide sulfurique concentré la dissout, en formant une liqueur rouge de sang, de laquelle elle se précipite inaltérée par une addition d'eau.

6. Réduite par le protochlorure d'étain en liqueur alcaline, l'alizarine donne l'*oxyanthraquinone* α (voy. p. 740). Distillée sur le zinc en poussière porté au rouge, elle produit de l'*anthracène*, $C^6H^4=(CH)^2=C^6H^4$ (MM. Graebe et Liebermann), par une réaction qui a fait connaître les relations de l'alizarine avec l'anthracène.

Réduite par ébullition en liqueur ammoniacale avec la poussière de zinc, l'alizarine se change en un produit de réduction que l'acide chlorhydrique précipite de la liqueur. Ce composé, mal défini, est employé en médecine sous le nom d'*anthrarobine*.

Oxydée par l'acide nitrique ordinaire, elle produit l'*acide phtalique*, $C^6H^4=(CO^2H)^2$. L'acide nitrique fumant, agissant simultanément comme oxydant et comme substituant, la change en deux isomères, dérivés nitrés de trioxyanthraquinones, $AzO^2-C^6H^3=(CO)^2=C^6H=(OH)^3$, la *pseudonitropurpurine* et la *nitropurpurine*. Oxydée par l'acide arsénique, l'alizarine fournit une *trioxyanthraquinone*, la *purpurine*, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H=(OH)^3$. Enfin l'oxydation par la potasse fondante engendre l'*acide benzoïque*, $C^6H^5-CO^2H$, et l'*acide protocatéchique*, $CO^2H-C^6H^3=(OH)^2$.

Chauffée avec les éthers à hydracides et la potasse, l'alizarine fournit toute une série d'éthers-oxydes alkylés.

Avec les halogènes elle produit des dérivés de substitution.

7. Nitroalizarine β, $C^6H^4=(CO)^2=C^6H(OH)^2{}_{1.2}-AzO^2{}_3$. — En dehors des réactions oxydantes citées plus haut, l'acide nitrique peut encore former avec l'alizarine des dérivés nitrosubstitués.

Dans certaines conditions, par exemple lorsqu'on ajoute peu à peu 3 pour 100 d'acide nitrique (D = 1,38) à une solution de 4 parties d'alizarine dans 20 parties d'acide acétique cristallisable, ou bien encore lorsqu'on fait agir les vapeurs nitreuses sur l'alizarine en présence de l'eau, etc., cette substance est transformée en *nitroalizarine* β. Celle-ci peut être purifiée par cristallisation dans l'acide acétique ou la benzine. Elle forme des aiguilles orangées, à reflets verts, presque insolubles dans l'eau, fusibles à 244°; elle est employée en teinture sous le nom d'*orange d'alizarine* (M. Strobel). Une étoffe teinte en rouge d'alizarine prend la belle couleur de l'orange d'alizarine, quand on l'expose à l'action des vapeurs nitreuses.

Chauffée à 135° avec un mélange d'acide sulfurique et de glycérine, la nitroalizarine β donne une matière tinctoriale bleue, le *bleu d'alizarine* ou *bleu*

d'anthracène (M. Prud'homme) ; cette dernière substance est un dérivé de l'*anthraquinoléine*, $C^{17}H^{11}Az$, la *dioxyanthraquinone-quinoléine*, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6(OH)^2{=}C^3H^3Az$ (M. Graebe). Ce bleu d'alizarine est changé par l'hydrogène naissant en une matière incolore, laquelle régénère le bleu par oxydation, sous l'influence de l'air par exemple; cette double réaction permet de reproduire, avec le bleu d'alizarine, des phénomènes de décoloration par réduction et de recoloration par oxydation, analogues à ceux de la *cuve d'indigo*.

Soumise à l'action des agents de réduction, la nitroalizarine β fournit l'*amino-alizarine* β, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H(OH)^2\text{-}AzH^2{}_3$, cristallisant en aiguilles rouge foncé, à éclat mordoré, fusible vers 300°.

8. Nitroalizarine α, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H(OH)^2{}_{1.2}\text{-}AzO^2{}_4$. — Une autre nitroalizarine prend naissance quand on traite par l'acide nitrique fumant le dérivé diacétique de l'alizarine (M. Perkin). La nitroalizarine α forme des aiguilles jaune d'or ; elle est fusible à 289° en s'altérant. Elle produit par réduction une *amino-alizarine* α, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H(OH)^2{}_{1.2}\text{-}AzH^2{}_4$, en aiguilles noires, à reflets verts.

9. La teinture au moyen de l'alizarine est fondée sur la production à la surface des fibres textiles de laques d'alizarine, diversement colorées, formées avec certains oxydes métalliques. La teinture sur coton dite *rouge turc*, *rouge d'Andrinople* ou *rouge des Indes*, se distingue par son éclat et sa solidité ; elle est obtenue en imprégnant les fibres d'acide oléique, fourni par une huile rancie ou par une huile préalablement traitée à l'acide sulfurique (*huile tournante*), puis en les mordançant à l'alun et au tannin, en les teignant dans un bain d'alizarine, et enfin en avivant la teinte par des bains de savon et de chlorure d'étain.

II. — *Isomères de l'alizarine.*

1. Isoalizarine. — Un premier isomère de l'alizarine accompagne celle-ci dans les produits extraits de la garance (Rochleder). Il ne teint pas les fibres mordancées. Il donne un composé rouge avec la baryte.

2. Purpuroxanthine, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1.3}$. — Un second isomère naturel, appelé aussi *xanthopurpurine* ou *dioxy* 1-3-*anthraquinone*, se sépare lors de la purification de la purpurine (voy. p. 747) extraite de la garance (Schützenberger). La purpuroxanthine se forme quand on réduit la *purpurine*, c'est-à-dire une trioxyanthraquinone, par le chlorure d'étain en liqueur alcaline, ou bien encore en combinant l'*anhydride phtalique* avec la *résorcine*, par une méthode analogue à celle qui fournit l'alizarine avec la pyrocatéchine (voy. p. 741).

La purpuroxanthine ressemble à l'alizarine. Elle forme des aiguilles jaunes, sublimables, fusibles à 263°. Sa solution dans la potasse absorbe à l'ébullition l'oxygène de l'air ; la purpuroxanthine est changée ainsi en une trioxyanthraquinone, la *purpurine*, par fixation de O.

3. Quinizarine, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1.4}$. — Cette *dioxy* 1-4-*anthraquinone* résulte de l'action de l'*anhydride phtalique* sur l'*hydroquinone* (M. Grimm), action analogue aux précédentes qui donnent l'alizarine et la purpuroxanthine avec les isomères de l'hydroquinone. Elle forme dans l'alcool des aiguilles rouges ; elle fond à 193° et se sublime. Ses solutions alcalines sont bleues, sa solution sulfurique rouge carmin.

4. Hystazarine, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{2.3}$. — L'hystazarine se forme, en même

temps que l'alizarine, dans l'action de la *pyrocatéchine* sur l'*anhydride phtalique*, en présence de l'acide sulfurique. Elle cristallise en fines aiguilles jaune orangé, fond à 260°, se dissout dans les alcalis avec coloration bleu clair.

Son *éther monométhylique* existe dans la racine d'*Oldenlandia umbellata* ; il cristallise en aiguilles fusibles à 232° (MM. Perkin et Hummel).

5. Anthrarufine, OH_5-C^6H^3=$(CO)^2$=C^6H^3-OH_1. — Cette dioxyanthraquinone se forme, en même temps que la dioxyanthraquinone-1-7 et l'acide anthraflavique, ses isomères, dans l'action de la chaleur sur l'*acide métaoxybenzoïque*, en présence de l'acide sulfurique (MM. Schunck et Rœmer) :

$$\underset{\text{Ac. métaoxybenzoïque}}{OH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H} + \underset{\text{Ac. métaoxybenzoïque}}{CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}OH} = 2\,H^2O + \underset{\text{Anthrarufine}}{OH\text{-}C^6H^3\text{=}(CO)^2\text{=}C^6H^3\text{-}OH}.$$

Elle résulte aussi de l'action de la potasse fondante sur l'*acide anthraquinone-disulfonique* δ (voy. p. 534).

L'anthrarufine forme des lamelles jaune clair; elle est fusible à 280° et sublimable facilement. Elle ne teint pas les fibres mordancées. Oxydée par la potasse fondante, elle produit une trioxyanthraquinone, l'*oxyanthrarufine*, par fixation de O.

6. Chrysazine, OH_6-C^6H^3=$(CO)^2$=C^6H^3-OH_1. — Elle se produit dans la fusion potassique de l'*acide anthraquinone-disulfonique* γ (voy. p. 534). Elle cristallise en aiguilles rouge brun, fusibles à 191°. La *tétranitrochrysazine* prend naissance dans l'action de l'acide nitrique bouillant sur la *barbaloïne*, principe cristallisable de l'aloès des Barbades ; elle forme des prismes rhomboïdaux jaunes, à peine solubles dans l'eau bouillante. Oxydée par la potasse en fusion, elle donne une trioxyanthraquinone, l'*oxychrysazine* (voy. p. 748).

7. Dioxy 1-7-anthraquinone, OH_7-C^6H^3=$(CO)^2$=C^6H^3-OH_1. — Cet isomère résulte, avec l'anthrarufine et l'acide anthraflavique, de la condensation de l'*acide métaoxybenzoïque* (voy. ci-dessus). Il cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles anhydres, jaunes; il fond à 292° et s'altère en se sublimant. Il ne teint pas les fibres mordancées.

8. Acide anthraflavique, OH_6-C^6H^3=$(CO)^2$=C^6H^3-OH_2. — Il constitue l'un des produits de la condensation, avec élimination d'eau, de l'*acide métaoxybenzoïque* (voy. ci-dessus). Il résulte aussi de l'action de la potasse fondante sur l'*acide anthraquinone-disulfonique* α (voy. p. 534); il se trouve dans l'alizarine artificielle. Il forme des aiguilles jaunes, fond vers 330°, s'altère en se sublimant. Il se dissout dans les alcalis en produisant une liqueur jaune rougeâtre. Il ne teint pas les fibres mordancées. Oxydé par la potasse en fusion, il donne une trioxyanthraquinone, la *flavopurpurine* (voy. p. 748).

9. Acide isoanthraflavique, OH_7-C^6H^3=$(CO)^2$=C^6H^3-OH_2. — On l'obtient en traitant l'*acide anthraquinone-disulfonique* β par la potasse fondante (voy. p. 534). Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles jaunes, contenant H^2O de cristallisation qu'il perd à 150°. Il fond vers 330° et se sublime. Il est soluble dans l'eau de baryte froide qui ne dissout pas l'acide anthraflavique.

10. Isochrysazine. — On a donné ce nom à un isomère produit dans une réaction complexe opérée sur une *dinitroanthraquinone*.

§ 12. — Homologues des dioxyanthraquinones.

1. Soit en appliquant aux méthylanthracènes les méthodes qui transforment l'anthracène en dioxyanthraquinones, soit en se servant de méthodes synthétiques diverses, analogues à celles citées plus haut comme productrices des dioxyanthraquinones, soit enfin par extraction des végétaux, on a obtenu de nombreux dérivés méthylés des dioxyanthraquinones. Le suivant présente quelque intérêt.

2. Acide chrysophanique, $C^{15}H^{10}O^4$ ou $CH^3\text{-}C^6H^3{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2$. — On désigne ainsi, mais irrégulièrement, un dioxy-diacétone dérivé d'un *méthyl-anthracène*, $CH^3\text{-}C^6H^3{=}C^2H^2{=}C^6H^4$. Il a été isolé dans des végétaux variés ; trouvé d'abord par Thompson dans certains lichens jaunes (*Squamaria elegans*), il existe plus abondamment dans les racines de *Rumex obtusifolius*, de rhubarbe (*Rheum palmatum*) et de différents *Rumex* et *Rheum*, ainsi que dans les feuilles du séné et de plusieurs *Cassia*. Ces origines diverses lui ont fait donner des noms variés : *rhéine*, *jaune de rhubarbe*, *acide rhéique*, *acide pariétique*, *rumicine*.

3. On peut le retirer de la rhubarbe, préalablement épuisée à l'eau froide ; on la traite par l'eau chargée d'un peu de potasse caustique, on acidule la liqueur claire par l'acide acétique, on lave à l'eau le précipité formé, on le sèche et on le fait cristalliser dans la benzine ou le pétrole léger.

On l'obtient plus abondamment en oxydant un principe naturel, la *chrysarobine* dont il sera parlé plus loin (MM. Liebermann et Seidler) :

$$\underset{\text{(Chrysarobine)}}{C^{30}H^{26}O^7} + 4\,O = 3\,H^2O + 2\,\underset{\text{(Ac. chrysophanique)}}{C^{15}H^{10}O^4}.$$

On met la chrysarobine en suspension dans l'eau chargée de potasse et on fait passer dans la masse un courant d'air rapide, jusqu'à dissolution complète. On acidule ensuite la liqueur rouge par l'acide chlorhydrique ; l'acide chrysophanique se précipite. On le purifie comme il a été dit.

4. L'acide chrysophanique cristallise en tables rhomboïdales ou en lamelles jaune d'or. Il fond à 190° et se sublime par la chaleur en s'altérant un peu. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans 224 parties d'alcool à 86 centièmes bouillant, dans 31 parties de chloroforme et dans 71 parties de benzine. L'acide sulfurique le dissout avec coloration rouge foncé. Il se dissout dans la potasse en formant une liqueur rouge sombre ; il se dissout peu dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins.

L'acide nitrique dilué ne l'oxyde pas ; le même acide concentré le change en dérivés de substitution.

Au rouge, le zinc en poussière le change en un *méthylanthracène*.

5. La *chrysarobine*, $C^{30}H^{26}O^7$ ou $O{=}[\text{-}CH\langle^{C^6H^3(OH)}_{C^6H^2(CH^3)(OH)}\rangle CH\text{-}OH]^2$, constitue pour la plus grande partie la *poudre de Goa* ou *poudre d'Arraroba* ; celle-ci est une matière pulvérulente jaune, qui s'accumule dans les cavités du bois d'une légumineuse du Brésil, l'*Andira Araroba*. On extrait la chrysarobine de la poudre de Goa par dissolution et cristallisation dans la benzine bouillante. Elle constitue des lamelles ou aiguilles jaunes ; elle fond vers 175°. L'eau ne la dissout pas ; l'acide sulfurique la dissout avec coloration jaune. Elle se dissout dans la potasse concentrée, en donnant une liqueur jaune, à fluorescence verte.

L'acide nitrique concentré la change en un *acide chrysophanique tétranitré*. Comme l'acide chrysophanique, elle est employée contre certaines affections cutanées.

§ 13. — Trioxyanthraquinones.

$C^{14}H^8O^5$. $(CO)^2{\equiv}C^{12}H^5{\equiv}(OH)^3$.

On connaît six trioxyanthraquinones ou *penta-oxyanthracènes*. Les plus importantes se forment en même temps que l'alizarine, par une oxydation plus avancée.

I. — *Purpurine.*

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C^6H{\equiv}(OH)^3{}_{1.2.4}.$$

1. La purpurine accompagne l'alizarine dans la garance où elle a été découverte par Robiquet et Colin. Elle s'y trouve probablement à l'état de glucoside ; celui-ci serait encore plus instable que l'acide rubérythrique (voy. p. 719).

2. Production. — Elle se forme :

1° Quand on traite par la potasse fondante l'*anthraquinone tribromée* correspondante (M. Diehl) :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C^6HBr^3{}_{1.2.4} + 3\,KOH = 3\,KBr + C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C^6H{\equiv}(OH)^3{}_{1.2.4}.$$

2° Lorsqu'on oxyde l'*alizarine* ou son isomère, la *quinizarine* (voy. p. 744), par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, à 160° (MM. de Lalande, Baeyer et Caro).

3° En faisant agir l'air sur une solution potassique bouillante de *purpuroxanthine* (voy. p. 744) : cette dioxyanthraquinone est changée en trioxyanthraquinone.

4° Lorsqu'on décompose par l'acide azoteux un alcali correspondant, l'*aminoalizarine*, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H(OH)^2{}_{1.2}{-}AzH^2{}_4$ (M. Brasch).

5° En décomposant par la chaleur la *pseudopurpurine* ou *acide purpurinecarbonique*, $(CO)^2{\equiv}C^{12}H^4(OH)^3{-}CO^2H$, qui accompagne l'alizarine et la purpurine dans les couleurs fournies par la racine de garance.

L'industrie la fabrique en oxydant l'alizarine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

3. Propriétés. — La purpurine cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles orangées, contenant 1 molécule d'eau ; dans l'alcool absolu en petites aiguilles anhydres, rouge foncé. Elle perd son eau à 100° et se sublime dès 150° ; elle fond à 256°. Elle se dissout dans l'eau qu'elle colore en jaune foncé. L'éther, le sulfure de carbone ou, mieux encore, la benzine et l'acide acétique bouillants, la dissolvent.

4. La purpurine se dissout dans les alcalis avec coloration rouge foncé.

Oxydée par l'acide nitrique ou par le ferricyanure de potassium, elle forme de l'*acide orthophtalique*, $C^6H^4{=}(CO^2H)^2{}_{1.2}$.

Traitée au rouge par le zinc en poussière, elle produit de l'*anthracène* (MM. Graebe et Liebermann). Réduite par le protoxyde d'étain en liqueur alcaline, elle se change en *purpuroxanthine*, une dioxyanthraquinone (voy. p. 744).

Elle teint le coton mordancé à l'alumine en rouge foncé ou en écarlate, celui mordancé au chrome en rouge brun.

II. — *Isomères de la purpurine.*

1. Anthragallol, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H{\equiv}(OH)^3{}_{1\cdot2\cdot3}$. — Cette trioxyanthraquinone résulte de l'action de l'*acide gallique* sur l'*acide benzoïque* en présence de l'acide sulfurique à 125° (M. Seuberlich) :

$$\underset{\text{Ac. benzoïque}}{C^6H^5{-}CO^2H} + \underset{\text{Ac. gallique}}{CO^2H{-}C^6H^2{\equiv}(OH)^3} = \underset{\text{Anthragallol}}{C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H{\equiv}(OH)^3} + 2\,H^2O.$$

L'anthragallol prend encore naissance dans l'action du *pyrogallol* sur l'*anhydride phtalique* en présence de l'acide sulfurique (M. Seuberlich) :

$$\underset{\text{Anhyd. phtalique}}{C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O} + \underset{\text{Pyrogallol}}{C^6H^3{\equiv}(OH)^3} = \underset{\text{Anthragallol}}{C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C^6H{\equiv}(OH)^3} + H^2O.$$

L'anthragallol se sublime vers 290° en aiguilles jaune orange ; il fond à 310°. Il est presque insoluble dans l'eau. Les alcalis le dissolvent en formant une liqueur verte. Il teint en brun sur mordant d'alumine.

2. Trois *éthers diméthyliques* de l'anthragallol, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H(OH){=}(O\text{-}CH^3)^2$, existent dans la racine d'*Oldenlandia umbellata* (MM. Perkin et Hummel).

3. Oxychrysazine, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6H{\equiv}(OH)^3{}_{1\cdot2\cdot5}$. — Cet acétone-phénol, appelé aussi *oxyanthrarufine*, se produit quand on oxyde par la potasse fondante la *chrysazine* ou l'*anthrarufine* (voy. p. 745) ; il résulte aussi du traitement, par un excès d'hydrate alcalin en fusion, des acides *anthraquinone-disulfoniques* δ et γ, générateurs de ces deux dioxyanthraquinones.

L'oxychrysazine cristallise en petites aiguilles rougeâtres. Sa solution potassique est bleue.

4. Flavopurpurine, $OH_6\text{-}C^6H^5{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1\cdot2}$. — Elle résulte de l'action prolongée de la soude fondante sur l'*acide anthraquinone-disulfonique* β (voy. p. 534). Elle cristallise en aiguilles jaunes d'or, fond au-dessus de 330°, et bout à 459°.

5. Anthrapurpurine, $OH_7\text{-}C^6H^3{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1\cdot2}$. — Cet isomère est appelé aussi *isopurpurine* et *acide oxy-iso-anthraflavique* ; il existe dans l'alizarine artificielle ; il se produit quand on traite par la soude en fusion l'*acide anthraquinone-disulfonique* β. L'anthrapurpurine forme de longues aiguilles orangées, fusibles vers 330° ; elle bout à 462°. Ses solutions alcalines sont violettes. Elle donne par oxydation de l'acide oxalique, mais pas d'acide phtalique.

L'anthrapurpurine et la flavopurpurine abondent dans le produit commercial utilisé par les teinturiers sous le nom d'*alizarine à nuance jaune*.

§ 14. — Homologues des trioxyanthraquinones.

1. Émodine, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6(CH^3){=}(OH)^3$. — Ce principe, qui accompagne l'acide chrysophanique dans la rhubarbe (MM. de la Rue et Müller), est une *trioxy-méthylanthraquinone*. Il se rencontre aussi dans l'écorce de *Rhamnus frangula*.

L'émodine prend naissance, en même temps qu'une matière sucrée, quand on hydrolyse par l'acide chlorhydrique, en liqueur alcoolique bouillante, la *polygonine* (voy. p. 701), glucoside extrait de la racine de *Polygonum cuspidatum* (M. Perkin).

Elle se forme également par l'hydrolyse, au moyen de l'acide chlorhydrique, de

la *franguline* (voy. p. 701), qui l'accompagne dans l'écorce de *Rhamnus frangula* : la franguline se dédouble en émodine et rhamnose.

L'émodine constitue des prismes rhomboïdaux orangés ; elle fond à 254°. Chauffée avec le zinc en poussière, elle fournit un *méthylanthracène*, $C^6H^4\text{-}C^2H^2\text{-}C^6H^3\text{-}CH^3$.

2. Morindon, $CH^3\text{-}C^6H^3{=}(CO)^2{=}C^6H{\equiv}(OH)^3$. — Isomère de l'émodine, le morindon résulte de l'hydrolyse de la *morindine*, glucoside du *Morinda citrifolia* (voy. p. 718). Il avait d'abord été confondu avec l'alizarine à laquelle il ressemble. Il fond à 272°. Il donne un *méthylanthracène* quand on le chauffe avec la poussière de zinc.

§ 15. — Tétraoxyanthraquinones.

$C^{14}H^8O^6$. $(CO)^2{\equiv}C^{12}H^4{\equiv}(OH)^4$.

1. Oxypurpurine, $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C^6{\equiv}(OH)^4$. — L'oxypurpurine résulte de l'oxydation de la *purpurine* par la soude en fusion (M. Diehl). Elle forme des petites aiguilles rouge foncé, fusibles à 290°. Elle teint peu les fibres mordancées. Elle existe dans la purpurine commerciale.

2. Rufiopine, $(OH)^2{=}C^6H^2{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2$. — On nomme ainsi la tétraoxyanthraquinone qui prend naissance quand on chauffe à 180° l'*acide opianique* avec l'acide sulfurique concentré (MM. Liebermann et Chojnacki) :

$$2\,\underset{\text{Ac. opianique}}{\begin{matrix}CH^3\text{–}O\\CH^3\text{–}O\end{matrix}\!\!\diagdown\!C^6H^2\!\!\diagup\!\begin{matrix}CO^2H\\COH\end{matrix}} + 6\,SO^4H^2 = \underset{\text{Rufiopine}}{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!\diagdown\!C^6H^2\!\!\diagup\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!\diagdown\!C^6H^2\!\!\diagup\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} + \underset{\text{Ac. méthylsulfurique}}{4\,CH^3\text{–}SO^4H} + 2\,CO^2 + 2\,SO^2 + 4\,H^2O.$$

La rufiopine cristallise en croûtes rougeâtres ; elle est sublimable en s'altérant. Elle donne au rouge, avec le zinc en poussière, de l'anthracène. Elle teint sur mordant d'alumine en rouge foncé.

3. Quinalizarine, $(OH)^2{}_{5\cdot8}{=}C^6H^2{=}(CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2{}_{1\cdot2}$. — Cet *anthraquinonetétrol*, appelé aussi *alizarine-bordeaux*, résulte de l'oxydation de l'*alizarine* par l'intermédiaire d'un dérivé sulfoné, qu'on traite par un hydrate alcalin en fusion. Il constitue des aiguilles rouge foncé, à reflets métalliques verts. Il donne en teinture des tons semblables à ceux de la cochenille.

§ 16. — Hexaoxyanthraquinones.

$C^{14}H^8O^8$. $(CO)^2{\equiv}C^{12}H^2(OH)^6$.

1. Acide rufigallique, $(OH)^3{\equiv}C^6H{=}(CO)^2{=}C^6H{\equiv}(OH)^3$. — L'une des hexaoxyanthraquinones a été décrite autrefois par Robiquet sous le nom d'acide rufigallique ; elle avait été obtenue par l'action de la chaleur sur un mélange d'*acide gallique* et d'acide sulfurique :

$$\underset{\text{Ac. gallique}}{(OH)^3{\equiv}C^6H^2\text{–}CO^2H} + \underset{\text{Ac. gallique}}{CO^2H\text{–}C^6H^2{\equiv}(OH)^3} = \underset{\text{Ac. rufigallique}}{(OH)^3{\equiv}C^6H{=}(CO)^2{=}C^6H{\equiv}(OH)^3} + 2\,H^2O.$$

2. L'acide rufigallique forme de petits cristaux rouges, sublimables ; il est insoluble dans l'eau froide. La potasse diluée le dissout avec coloration violette.

Réduit par l'amalgame de sodium et l'eau, il donne de l'*alizarine* (M. Widmann). Chauffé au rouge avec la poussière de zinc, il produit de l'*anthracène* (M. Jaffé). Oxydé par l'acide nitrique, il fournit de l'acide oxalique et du gaz carbonique.

ERRATA

DU PREMIER VOLUME

Page 5, dernière équation. — *Au lieu de :* $= 2\,C^2O^6O$; *lisez :* $= 2\,C^2H^6O$.

Page 12, 3e équation. — *Au lieu de :* $+ O^2$; *lisez :* $+ O$.

Page 31, 4e ligne en montant. — *Au lieu de :* $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}$ Az ; *lisez :* $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}$ Az.

Page 37, 3e ligne en descendant. — *Au lieu de :*... du pseudo-composé présente... ; *lisez :*... d'un pseudo-composé tel que le précédent présente...

Page 37, 8e ligne en montant. — *Au lieu de :* $\frac{P}{\alpha}(n^2 - 1)$; *lisez :* $\frac{P}{d}(n^2 - 1)$.

Page 50, 24e ligne en descendant. — *Au lieu de :* C^2H^3–CO^2H, C^2H^2Cl–CO^2H ; *lisez :* CH^3–CO^2H, CH^2Cl–CO^2H.

Page 51, titres du tableau du milieu. — *Au lieu de :* Série paire, Différences. Série impaire ; *lisez :* Série impaire, Différences. Série paire.

Page 55, 5e ligne. — *Au lieu de :* + 157,5 Calories ; *lisez :* + 157,6 Calories.

Page 57, formule isolée du milieu. — *Au lieu de :* C^6H^7- ; *lisez :* C^3H^7-.

Page 106, 20e ligne en descendant. — *Au lieu de :* l'azotate d'argent ; *lisez :* l'azotite d'argent.

Page 118, 32e ligne en descendant. — *Au lieu de :* ne dissout pas l'amylène γ ni l'amylène α ; *lisez :* ne dissout pas l'amylène α.

Page 118, 33e ligne en descendant. — *Au lieu de :* il dissout l'amylène ordinaire en formant un éther amylsulfurique ; *lisez :* il dissout l'amylène ordinaire et l'amylène γ en formant un seul et même éther amylsulfurique.

Page 124, 11e et 13e lignes en montant. — *Au lieu de :* CHBr=CH–CH^2Br ; *lisez :* CH^2=CBr–CH^2Br.

Page 126, 1re ligne d'en haut. — *Au lieu de :* camphène inactif ; *lisez :* terpilène.

Page 164, 7e ligne en montant. — *Au lieu de : géraniol*, $C^{10}H^{16}$–OH, alcool... ; *lisez : géranial*, C^9H^{15}–COH, aldéhyde...

Page 164, 5e ligne en montant. — *Au lieu de :* (voy. *Géraniol*) ; *lisez :* (voy. *Géranial*).

Page 174, 20e ligne en descendant. — *Au lieu de :* H–C≡C–C=C–H ; *lisez :* H–C≡C–C≡C–H.

Page 183, 16e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^{12}H^{10}$,OH–C^6H^3≡$(AzO^2)^3$; *lisez :* $C^{12}H^{10}$,OH–C^6H^2≡$(AzO^2)^3$.

Page 201, 24e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^{20}H^{16}$; *lisez :* $C^{10}H^{16}$.

Page 208, 13e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^{10}H^{16}$≡$(OH)^2$; *lisez :* $C^{10}H^{18}$≡$(OH)^2$.

Page 294, 1re ligne d'en haut. — *Au lieu de :* (voy. p. 000) ; *lisez :* (voy. p. 274).

Page 311, 8e ligne en montant. — *Au lieu de :* [*diméthyl* 2.6–*octadiè* 2.6–*nol* 8] ; *lisez :* [*diméthyl* 2.6–*octandié* 2.6–*nol* 8].

Page 336, 20e ligne en descendant. — *Au lieu de :* Br–CH–CH–Br ; *lisez :* Br–CH^2–CH^2–Br.

Page 348, 6e ligne en descendant. — *Au lieu de :* l'oxyde terpilène ; *lisez :* l'oxyde de terpilène.

Page 350, 12e et 14e lignes en descendant. — *Au lieu de:* (voy. p. 353) ; *lisez :* (voy. p. 337).

Page 352, 2e ligne en descendant. — *Au lieu de :* C^6H^3≡$(OH)^3$; *lisez :* C^3H^3≡$(OH)^3$.

Page 352, dans l'équation de la 33e ligne en descendant. — *Au lieu de :* C^6H^5, deux fois ; *lisez deux fois :* C^3H^5.

Page 354, dans l'équation de la 22e ligne en descendant. — *Au lieu de :* C^6H^5, trois fois ; *lisez trois fois :* C^3H^5.

Page 359, dans l'équation de la 8e ligne en montant. — *Au lieu de :* C^6H^5, deux fois *lisez deux fois :* C^3H^5.

Page 360, dans l'équation de la 4e ligne en descendant. — *Au lieu de :* C^6H^5, deux fois ; *lisez deux fois :* C^3H^5.

Page 407, dans l'équation de la 21e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $\ldots = Az + SO^4H^2$; *lisez :* $\ldots = Az + SO^4H^2 + C^6H^5\text{–}OH$.

Page 421, 10e ligne. — *Au lieu de : phénicienne; lisez: phénicine.*

Page 459, dernière équation. — *Ajouter au second membre :* $+ 2H^2O$.

Page 464, en bas, dans la formule de la benzoquinone. — *Au lieu de :* $\overset{\diagdown\ \diagup}{\underset{\|}{C}}\underset{H}{}$; *lisez :* $\overset{\diagdown\ \diagup}{\underset{\|}{C}}\underset{O}{}$.

Page 488, 18e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $(CCl^3\text{–}CH\text{–}OH)^2{=}S$; *lisez :* $[CCl^3\text{–}CH(OH)]^2{=}S$.

Page 501, 16e ligne en descendant. — *Au lieu de :* on neutralise le mélange par du carbonate de chaux pulvérulent et on évapore à 250 centimètres cubes. On traite la liqueur par l'acétate de plomb... ; *lisez :* on évapore à sec au bain-marie, on reprend par 250 centimètres cubes d'eau et on neutralise par du carbonate de chaux pulvérulent. On traite la liqueur par l'acétate basique de plomb...

Page 508, 15e ligne en montant. — *Au lieu de :* Éthylidène-diéthylsulfone ; *lisez :* Acétone-diéthylsulfone.

Page 512, 9e ligne en descendant. — *Supprimez :* Il est isomère de l'aldéhyde propionique.

Page 516, 16e ligne en descendant. — *Au lieu de : l'orthonitrophényllactique-méthyl-acétone ; lisez : l'orthonitrophénylhydracrylique-méthylacétone.*

Page 516, 22e ligne en descendant dans l'équation. — *Au lieu de :*

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown AzH\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown AzH\diagup\end{matrix}C^6H^4 \quad ; \quad \textit{lisez :} \quad C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown AzH\diagup\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown AzH\diagup\end{matrix}C^6H^4.$$

Page 516, 2e ligne en montant. — *Au lieu de :* $(CH^2)^2{=}C{=}(\text{–}SO^2\text{–}C^2H^5)^2$; *lisez :* $(CH^3)^2{=}C{=}(\text{–}SO^2\text{–}C^2H^5)^2$.

Page 520, 14e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $(C^6H^5)^2{=}CO{=}Az\text{–}OH$; *lisez :* $(C^6H^5)^2{=}C{=}Az\text{–}OH$.

Page 522, 21e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $CO^2H\text{–}CO\text{–}C{=}(CH^3)$; *lisez :* $CO^2H\text{–}CO\text{–}C{=}(CH^3)^3$.

Page 536, au milieu de la page. — *Effacer* le tanacétone de la liste des camphres de formule $C^{10}H^{18}O$ et *l'inscrire* parmi les camphres de formule $C^{10}H^{16}O$.

Page 537, 11e ligne en descendant. — *Au lieu de :* un carbure camphénique, $C^{10}H^{16}$; *lisez :* un carbure hydro-aromatique, $C^{10}H^{18}$.

Page 548, 15e ligne en montant. — *Au lieu de :* ce camphre dérive d'un hexahydrocymène ; *lisez :* ce camphre dérive d'un tétrahydrocymène.

Page 569, équation du bas. — *Au lieu de :* $\ldots + 2\,Br + \ldots$; *lisez :* $\ldots + 4\,Br + \ldots$

Page 694, 8e ligne en descendant. — *Au lieu de :* la *méthoxy-arbutine*, glucoside dérivé de la méthoxy-hydroquinone ; *lisez :* le glucoside dérivé de la méthyl-hydroquinone.

Page 694, 14e, 20e et 22e lignes en descendant. — *Au lieu de : méthoxy-hydroquinone ; lisez : méthyl-hydroquinone.*

Tours. — Imp. Deslis Frères, 6, rue Gambetta.

SUPPLÉMENT AUX ERRATA

Page 42, 7e ligne en montant. — *Au lieu de :* sel d'argent ; *lisez :* sels métalliques divers.

Page 94, 2e ligne en montant. — *Au lieu de :* C^2Cl^4 ; *lisez :* CCl^4.

Page 120, 4e ligne en descendant. — *Au lieu de :* caproylènes ; *lisez :* caprylènes.

Page 148, 20e ligne en descendant. — *Au lieu de :* transformable par oxygénation ultérieure en *acide succinique*, $C^4H^6O^4$; *lisez :* $C^4H^4O^4$.

Page 148, 7e ligne en montant. — *Au lieu de :* benzine trichlorée asymétrique ; *lisez :* benzine trichlorée symétrique.

Page 168, 10e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^{10}H^6O^4$; *lisez :* $C^{10}H^{16}O^4$.

Page 188, 6e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $CH{-}C^6H^2(CH^3)(C^6H^7)$; *lisez :*

$$\begin{matrix} & & CH{-}C^6H^2(CH^3)(C^3H^7). \\ & \| & \\ CH{-}C^6H^4 & & CH{-}C^6H^4 \end{matrix}$$

Page 221, 1re ligne en haut. — *Au lieu de :* dont on précède ; *lisez :* dont on accompagne.

Page 221, 24e ligne en descendant. — *Au lieu de :* méthylpropylcarbinol (secondaire normal) $CH^3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$; *lisez :* méthylisopropylcarbinol (secondaire non normal) $CH^3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}{-}CH^3$.

Page 225, 14e ligne en montant. — *Au lieu de :* $CH^3{=}CI{-}CH^3$; *lisez :* $(CH^3)^2{=}CI{-}CH^3$.

Page 265, 24e ligne en descendant. — *Au lieu de :* la plupart des sulfures ; *lisez :* la plupart des oxydes.

Page 266, 15e ligne en descendant. — *Au lieu de :* méthylsulfate ; *lisez :* éthylsulfate.

Page 266, 27e ligne en descendant. — *Au lieu de :* Les trois premières réactions ; *lisez :* Plusieurs de ces réactions.

Page 272, 26e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^2H^5{-}SO^3Na$; *lisez :* $C^2H^5{-}SO^3H$.

Page 293, 15e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^2H^3{-}AzO^3 + \ldots$; *lisez :* $CH^3{-}AzO^3 + \ldots$

Page 297, 18e ligne en descendant. — *Au lieu de :* l'alcool secondaire ; *lisez :* l'alcool isobutylique.

Page 298, 2e ligne en descendant. — *Au lieu de :* (*f*) — — — — ; *lisez :* (*f*) Alcool amylique secondaire non normal.

Page 298, 8e, 9e et 10e lignes en descendant. — *Au lieu de :* En réalité, on connaît... *jusqu'à* n'a pas été isolé. Cinq de ces alcools... ; *lisez :* On connaît ces huit alcools amyliques isomères. Six de ces alcools...

Page 298, 23e ligne en descendant. — *Au lieu de :* [*propanol* 3] ; *lisez :* [*pentanol* 3].

Page 298, ajoutez en bas. — **7. Alcool triméthyléthylique** (*h*), $(CH^3)^3{=}C{-}CH^2{-}OH$. — Ce [*diméthyl* 2-*propanol* 1] s'obtient (M. Tissier) par saponification de son éther chlorhydrique, le *tétraméthylméthane monochloré*, $(CH^3)^3{=}C{-}CH^2{-}Cl$. Il est cristallisé, fond à 53° et bout à 113°.

Page 301, 11e ligne en descendant. — *Au lieu de :* [*méthylol* 3-*butane*] ; *lisez :* [*méthyl* 2-*butanol*].

Page 301, 23e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $\alpha_D = +4°,38$; *lisez :* $\alpha_D = -4°,38$.

Page 307, 13e ligne en montant. — *Au lieu de:* (voy. ce mot) ; *lisez :*, analogue de l'épichlorhydrine (voy. p. 362).

Page 309, 9e ligne en montant. — *Au lieu de :* $\alpha_D = -59°;6$; *lisez :* $\alpha_D = -50°,1$.

Page 312, 14e ligne en descendant. — *Au lieu de :* linalool ; *lisez :* linalol.

Page 314, 3e ligne en montant. — *Au lieu de :* (voy. p. 204) ; *lisez :* (voy. p. 205).

Page 315, 3e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $2C^{10}H^{16} + \ldots$; *lisez :* $2C^{10}H^{16}O + \ldots$

Page 329, 10e ligne en descendant. — *Au lieu de :*... $= C^3H^7O^2\text{-}O\text{-}C^2H^3 + H^2O$; *lisez :*... $= C^3H^7O^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 + H^2O$.

Page 335, 12e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^nH^{2n+2}{\equiv}O^4$; *lisez :* $C^nH^{2n+2}O^4$.

Page 335, 18e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^nH^{2n}{\equiv}O^4$; *lisez :* $C^nH^{2n}O^4$.

Page 342, 13e ligne en descendant. — *Au lieu de :* ... $+ 2H^2O = \ldots$; *lisez :* ... $+ H^2O = \ldots$

Page 344, 13e ligne en montant. — *Au lieu de :* par oxydation ; *lisez :* par hydrogénation.

Page 347, 15e ligne en montant. — *Supprimez :* Il est fusible à 39°.

Page 350, 12e ligne en descendant. — *Au lieu de :* (voy. p. 353) ; *lisez :* (voy. p. 337).

Page 350, 15e ligne en descendant. — *Au lieu de :* (voy. p. 353) ; *lisez :* (voy. p. 344).

Page 352, 12e ligne en montant. — *Deux fois au lieu de :* $C^6H^5{\equiv}\ldots$; *lisez :* $C^3H^5{\equiv}\ldots$

Page 354, 1re ligne. — *Au lieu de :* même à 20° ; *lisez :* même à — 20°.

Page 381, 19e ligne en montant. — *Au lieu de :* $CH^3(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}\ldots$; *lisez :* $CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\ldots$

Page 385, 17e ligne en montant. — *Au lieu de :* deux carbones asymétriques ; *lisez :* quatre carbones asymétriques.

Page 386, 4e ligne en descendant. — *Au lieu de :* ...$\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)$; *lisez :* ...$\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}CH^2(OH)$.

Page 386, 5e ligne en descendant. — *Au lieu de :* Les 4 atomes de carbone médians étant asymétriques, il est ... ; *lisez :* les atomes de carbone asymétriques étant multipliés, il est ....

Page 386, 16e, 15e et 14e lignes en montant. — *Au lieu de :* est rattaché au premier ou au quatrième carbone asymétrique, cette désignation étant toujours basée sur des conventions et des relations semblables à celles indiquées plus haut ; *lisez :* est rattaché au deuxième ou au cinquième carbone.

Page 386, dernière ligne. — *Au lieu de :* — *l* indiquera ; *lisez :* — *l* ou — *g* indiquera.

Page 400, 14e ligne en descendant. — *Au lieu de :* soit + 3 Calories ; *lisez :* soit + 7,9 Calories.

Page 405, 11e ligne en montant. — *Au lieu de :* $C^nH^{2n-6}O^2$; *lisez :* $C^nH^{2n-6}O^3$.

Page 412, 24e ligne en descendant. — *Au lieu de :* A partir de 320° ; *lisez :* A 320°.

Page 415, 16e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $AzH^4O\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzH^3)^3$; *lisez :* $AzH^4O\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzO^2)^3$.

Page 415, 21e et 24e lignes en descendant. — *Au lieu de :* $OH\text{-}C^6H^3(AzO^2)$ ... ; *lisez :* $OH\text{-}C^6H^2(AzO^2)$ ...

Page 415, 26e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $OH\text{-}C^6H^3{\equiv}(AzH^2)^3$; *lisez :* $OH\text{-}C^6H^2{\equiv}(AzH^2)^3$.

Page 425, 22e ligne en descendant. — *Au lieu de :*... $= (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}C\overset{\diagup\cdots}{\diagdown\ldots}$; *lisez :*

... $= (CH^3)^2{=}CH\text{-}C\overset{\diagup\cdots}{\diagdown\ldots}$

Page 433, 10e ligne en montant. — *Au lieu de :* ses isomères ; *lisez :* la pyrocatéchine et la phloroglucine.

Page 433, 9e ligne en montant. — *Au lieu de :* par la potasse ; *lisez :* par la soude.

Page 435, 3e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $O=C^6H^3\begin{matrix}\swarrow\\\searrow\end{matrix}\begin{matrix}Az\\AzO\end{matrix}\begin{matrix}\searrow\\\swarrow\end{matrix}C^6H^3\text{–}OH$ *et de :* $O=C^6H^3(AzO)=C^6H^3\text{–}OH$; *lisez :* $O=C^6H^3\begin{matrix}\swarrow\\\searrow\end{matrix}\begin{matrix}O\\AzO\end{matrix}\begin{matrix}\searrow\\\swarrow\end{matrix}C^6H^3\text{–}OH$, *et :* $O=C^6H^3\begin{matrix}\swarrow\\\searrow\end{matrix}\begin{matrix}O\\Az\end{matrix}\begin{matrix}\searrow\\\swarrow\end{matrix}C^6H^3\text{–}OH$.

Page 435, 7e ligne en montant. — *Au lieu de :* décomposition du *para-aminophénol ; lisez :* décomposition par l'acide nitreux du *para-aminophénol.*

Page 435, 6e ligne en montant. — *Au lieu de :* par l'acide nitreux ; *lisez :* par l'eau.

Page 447, 5e et 6e lignes en descendant. — *Au lieu de :* par la potasse fondante ; *lisez :* par la soude fondante.

Page 457, 11e ligne en montant. — *Au lieu de :* $(CH^3\text{–}C^6H^4)^2=CH\text{–}C^6H^5$; *lisez :* $(CH^3\text{–}C^6H^4)^2=C(OH)\text{–}C^6H^5$.

Page 466, 26e ligne en descendant. — *Au lieu de :* les *acides* par ; *lisez :* les *acides* à même nombre d'atomes de carbone par.

Page 468, 25e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $CH(OH)\text{–}CH(OH)$; *lisez :* $CH^2(OH)\text{–}CH^2(OH)$.

Page 468, 27e ligne en descendant. — *Au lieu de :* Éther diméthylméthylénique ; *lisez :* Éther diéthylméthylénique.

Page 470, 8e et 4e lignes en montant. — *Au lieu de :* $CH(OH)\text{–}CH(OH)$; *lisez :* $CH^2(OH)\text{–}CH^2(OH)$.

Page 475, 24e ligne en descendant. — *Après :* lui-même, *ajoutez :* par aldolisation ou même par un mécanisme différent de l'aldolisation.

Page 476, 15e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $\ldots + C^6H^5\text{–}Az=(CH^3)^2 = \ldots$; *lisez :* $\ldots + 2C^6H^5\text{–}Az=(CH^3)^2 = \ldots$.

Page 489, 17e ligne en montant. — *Au lieu de :* $CHCl^2\text{–}CHCl\text{–}CH^2\text{–}COH$; *lisez :* $CH^3\text{–}CHCl\text{–}CCl^2\text{–}COH$.

Page 491, 3e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $\ldots = CH^3Cl\text{–}CH^2\text{–}COH$; *lisez :* $\ldots = CH^2Cl\text{–}CH^2\text{–}COH$.

Page 496, 10e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^6H^7\text{–}CH=Az\text{–}OH$; *lisez :* $C^6H^5\text{–}CH=Az\text{–}OH$.

Page 501, 6e ligne en descendant. — *Au lieu de :* $C^8H^6O^8$; *lisez :* $C^4H^6O^8$.

Page 508, 16e ligne en montant. — *Au lieu de :* $(CH^3)^2=C=(S\text{–}C^2H^5) + \ldots$; *lisez :* $(CH^3)^2=C=(S\text{–}C^2H^5)^2 + \ldots$

Page 526, 7e et 8e lignes en descendant. — *Au lieu de :* $\ldots + CH^3\text{–}C - CO\text{–}CH$; *lisez :* $\begin{matrix}CH\text{–}CO\text{–}C\text{–}CH^3\\\|\\C\end{matrix}$ $\ldots + CH^3\text{–}C - CO\text{–}CH$. $\begin{matrix}CH\text{–}CO\text{–}C\text{–}CH^3\\\|\\C\end{matrix}$.

Page 531, 3e ligne en montant. — *Au lieu de :* $AzH^2{}_2\text{–}C^{10}H^8\text{–}OH_1$; *lisez :* $AzH^2{}_2\text{–}C^{10}H^6\text{–}OH_1$.

Page 542, 1re ligne en haut. — *Au lieu de :* (voy. p. 359) ; *lisez :* (voy. p. 539).

Page 548, 20e ligne en montant. — *Au lieu de :* menthol gauche ; *lisez :* menthone gauche.

Page 556, 18e ligne en montant. — *Au lieu de : hexahydroquinone ; lisez : hexahydrohydroquinone.*

Page 558, 19e ligne en montant. — *Au lieu de :* de la dihydrorésorcine ; *lisez :* du *dicétohexaméthylène.*

Page 587, 9e ligne, en descendant. — *Au lieu de :* racémique non dédoublable ; *lisez :* racémique dédoublable.

Page 590, 12e ligne en montant. — *Au lieu de :* hexoses ; *lisez :* aldohexoses.

Page 590, 9e ligne en montant *à supprimer.*

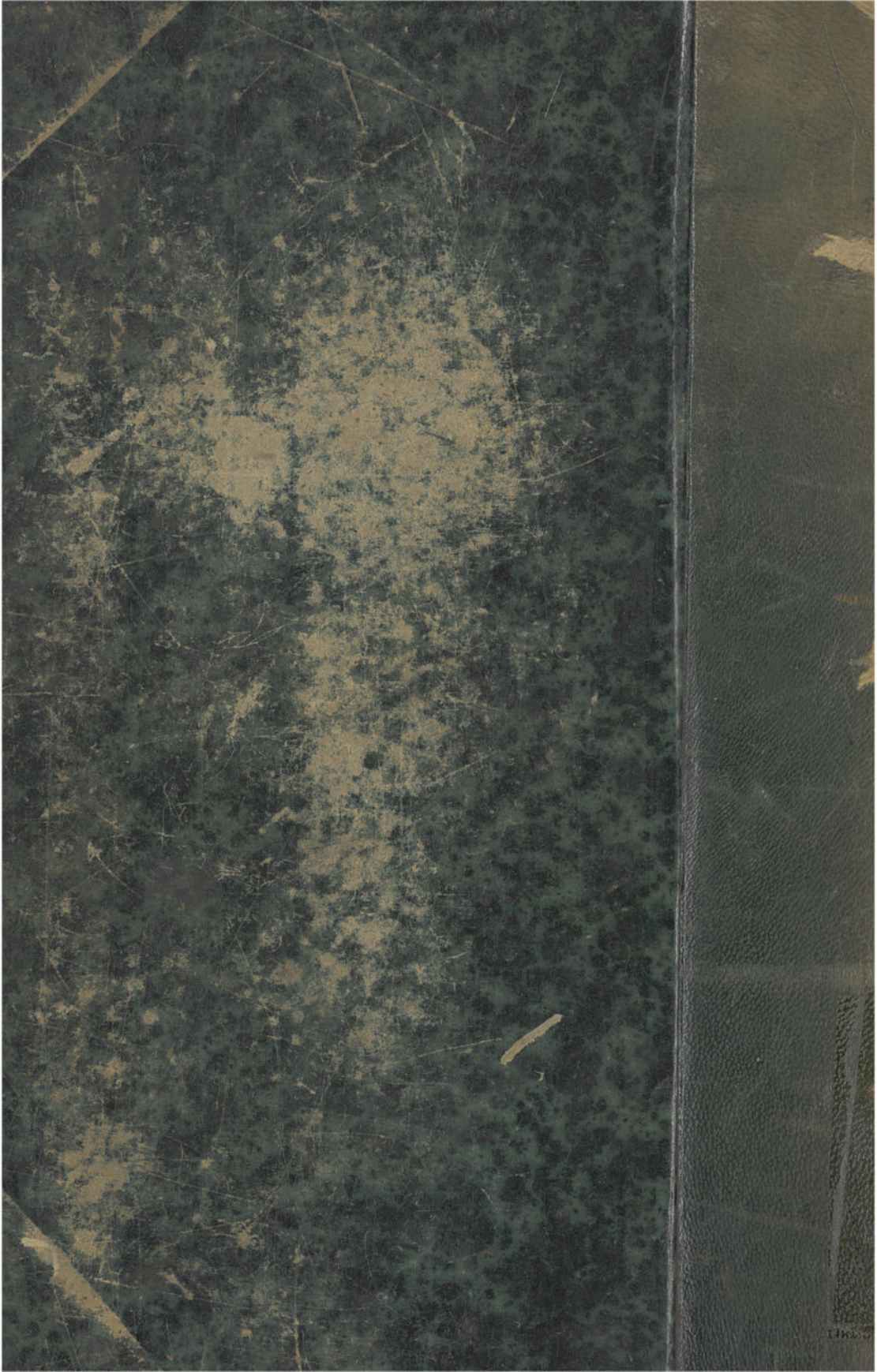
Page 708, 7e, 14e et 17e lignes en descendant. — *Au lieu de : Strophantus glaber ; lisez : Strophantus kombe.*

Page 708, 8e, 12e et 31e lignes en descendant. — *Au lieu de : Strophantus kombe ; lisez : Strophantus glaber.*

Page 708, 3e ligne en montant. — *Au lieu de :* glucose ; *lisez :* rhamnose.

Page 740, 9e ligne en descendant. — *Au lieu de : anthraquinone orthobromée ; lisez : anthraquinone bromée* β.

Page 740, 21e ligne en descendant. — *Au lieu de : anthraquinone métabromée ; lisez : anthraquinone bromée* α.

10434

BIBLIOTHÈQUE LILLE UNIVERSITAIRE