

Q. 11403

Q ~~5129~~
11403

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PUBLIÉS PAR

L'ASSOCIATION AMICALE

DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

COURS

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PROFESSÉ PENDANT LE DEUXIÈME SEMESTRE 1884-1885 PAR

M^r FRIEDEL

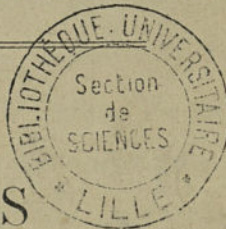
Membre de l'Institut.



*Exclu
du 2^e mit*

PREMIÈRE PARTIE :

SÉRIE GRASSE



PARIS

BIBLIOTHÈQUE DE L'USTL	
Cote	547
Niv.	3
Salle	MAG
In.	Q11403

AU SIÈGE SOCIAL DE L'ASSOCIATION, A LA SORBONNE

1886

26
une

COURS DE LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PARIS 1885

L'ASSOCIATION AMICALE

DES ELÈVES ET ANCIENS ELÈVES

DE LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

COURS

CHIMIE ORGANIQUE

PROFESSEUR PENDANT LE DEUXIÈME SEMESTRE 1884-1885 PAR

M. FRIEDEL

ÉDITEUR: M. FRIEDEL



PREMIÈRE PARTIE

SÉRIE GRASSE

PARIS

LE SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE L'ASSOCIATION, A. LE ROY

1885

Cours professé à la Faculté des Sciences

par M^r Friedel,
2^e Semestre 1885.

Chimie organique.

1^{ère} Leçon.

Préliminaires — On désignait autrefois sous le nom de Chimie organique, l'étude des principes immédiats, — c'est à dire de composés définis, jouissant de propriétés connues, — des organismes végétaux et animaux, desquels on les retirait par des procédés simples, par exemple, par l'emploi de dissolvants ou par distillation. On en dérivait toute espèce de corps au moyen des différents réactifs. On allait du composé au simple.

Il n'y a pas longtemps que l'on procède autrement.

Quel est le caractère commun de tous ces composés, et de leurs dérivés? C'est que tous contiennent, parmi leurs éléments, du carbone. Ce carbone se trouve associé, soit à l'hydrogène seul, soit à l'hydrogène et l'oxygène, soit à l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

On a cru pendant longtemps que les principes immédiats s'étaient formés sous l'influence de la vie; on estimait impossible leur reproduction de toutes pièces, précisément parce que l'on n'est pas maître de cette sorte d'agent vital.

Wofler Mais, en 1828, Wöhler faisant agir de l'acide cyanique sur l'ammoniaque obtint l'urée. Cette première synthèse d'un composé organique fut le point de départ d'une infinité d'autres synthèses: les unes totales, faites en partant des éléments ou de composés simples de ces éléments, — par exemple, la synthèse de l'acétylène en partant du carbone et de l'hydrogène; celle de l'acide formique en partant de la potasse et de l'oxyde de carbone (ce qui donne le formiate de potasse); — les autres partielles, dans lesquelles on part de groupements d'une certaine complexité, pour arriver à des groupements plus compliqués. A la suite de travaux de ce genre, personne ne pense plus qu'il existe quelque chose de spécial dans les composés organiques (nous ne disons pas dans les corps organisés). Ces composés suivent les lois générales de la chimie.

Définition de la chimie organique — Nous définirons la chimie organique: la chimie des hydrocarbures et de leurs dérivés; ou mieux: la chimie de tous les composés du carbone. — Elle a pris un tel développement, qu'il est impossible de la considérer comme

une annexe à l'étude des métalloïdes.

Mais alors, puisqu'il n'y a pas de lois essentielles différentes dans les deux chimies, pourquoi le carbone seul peut-il donner naissance à un si grand nombre de composés? — L'explication en a été donnée en 1858 seulement par M^r Kekulé et par Couper: le carbone est un élément quadrivalent, et il peut se combiner à lui-même. tot. —

De la valence — On sait que les atomes des différents corps simples n'ont pas tous la même valeur de combinaison ou de substitution.

Éléments univalents — C'est un fait d'expérience que l'hydrogène et le chlore se combinent de telle façon qu'on ne peut enlever à l'acide chlorhydrique l'un de ses éléments qu'en totalité; on exprime ce fait en disant que l'hydrogène et le chlore se combinent atome à atome. L'un et l'autre ont une valeur de combinaison qu'on peut désigner par 1.

Il en sera de même avec le brome, l'iode, le potassium, le sodium, l'argent, etc. Ces corps sont dits univalents.

Éléments bivalents — Un atome d'oxygène ne se combine point à un atome d'hydrogène, mais à deux atomes; on représente le produit de la combinaison par le symbole: H-O-H, en abrégé H^2O . Dans l'eau, en effet, l'hydrogène est remplaçable par moitié; on peut lui substituer un atome de potassium, ce qui donne la potasse K-O-H, ou deux atomes du même métal, ce qui donne l'oxyde de potassium: K-O-K ou K^2O .

On sait d'ailleurs comment se font ces substitutions.

On peut remplacer l'hydrogène dans l'eau, non-seulement par des corps simples, mais par des groupements. Prenons, par exemple un corps appelé iodure de méthyle, pour lequel nous admettons la formule $(CH^3)I$, et que nous apprendrions à préparer; si on le fait réagir sur la potasse, il se forme en quelque sorte une double décomposition; l'iode et le potassium se combinent; les restes des molécules s'unissent et donnent un composé, l'alcool méthylique, dont la formule sera: CH^3-O-H ce n'est autre chose que de l'eau où un H a été remplacé par le groupement CH^3 .

On peut dissoudre du sodium dans cet alcool; on voit un dégagement d'hydrogène et on a le méthylate de soude CH^3-O-Na . En traitant enfin ce dernier corps par l'iodure de méthyle, l'atome de sodium sera enlevé à la molécule et remplacé par le groupe CH^3 , ce que l'on obtient s'appelle l'éther méthylique dont la formule est: CH^3-O-CH^3 . En la comparant à celle de l'eau on voit que l'hydrogène a été remplacé successivement, et par moitié, par des éléments de même valence que lui. La valeur de combinaison de l'atome d'oxygène est donc représentée par 2; on dit en abrégé que l'atome d'oxygène est bivalent. Il en est de même des atomes de soufre, de sélénium, de baryum, de calcium, etc...

Éléments trivalents — C'est par des raisonnements analogues que l'on se rendra compte que l'atome d'azote est trivalent; en effet, dans l'ammoniaque, l'hydrogène est remplaçable par tiers. En particulier, si on le remplace par des groupements carbonés on a une série de corps appelés amines, que nous étudierons plus tard; par exemple en substituant le groupe méthyle, on a:

la méthylamine $Az H^2 (CH^3)$

la diméthylamine $Az H (CH^3)^2$

la triméthylamine $Az (CH^3)^3$

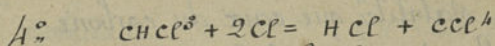
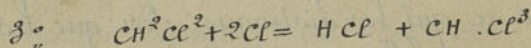
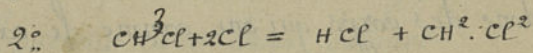
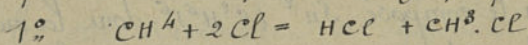
Les trois composés principaux HCl , H^2O , H^3Az ont fourni à Gerhardt les types auxquels il rapportait tous les composés de la chimie organique; il n'est pas allé plus loin, c'est M. Kekulé qui a créé le 4^e type.

Quadrivalence du carbone — Un atome de carbone se combine à quatre atomes d'hydrogène pour former le gaz des marais (appelé aussi formène, méthane, hydrure de méthyle). On donne à ce gaz la formule CH^4 parce que l'hydrogène qu'il contient peut être remplacé par quarts et pas par une fraction moindre. Comme H est le symbole d'une partie chimiquement indivisible, ou d'un atome il faut bien écrire H^4 .

Si l'on expose à la lumière diffusée un mélange de gaz et de chlore, on voit se former HCl et un autre gaz, le chlorure de méthyle, dans lequel l'hydrogène est remplaçable par tiers; c'est donc le méthane où un atome de chlore a pris la place d'un atome d'hydrogène.

En continuant l'action du chlore, on obtient d'abord un liquide, le chlorure de méthylène qui contient deux atomes d'hydrogène et deux de chlore, ensuite le chloroforme qui ne contient plus qu'un atome d'hydrogène avec 3 de chlore; enfin le tétrachlorure de carbone qui ne se compose que de carbone et de chlore.

Les réactions qui précèdent se représentent graphiquement de la façon suivante:



L'oxygène et le soufre, éléments bivalents, donnent des composés qui rentrent dans le même type: l'acide carbonique CO^2 ; le sulfure de carbone CS^2 ; l'intermédiaire CS qui est l'oxysulfure de carbone.

Le carbone est donc bien quadrivalent. Dès lors, rien d'étonnant à ce qu'il donne des composés plus nombreux et plus compliqués que les éléments uni-, bi-, trivalents.

Hypothèse de M^r Kekulé — Mais il faut ajouter une remarque qui a un côté hypothétique, il est vrai : c'est que le carbone a la propriété particulière de se combiner à lui-même.

Prenez, par exemple, de l'iodure de méthyle $\text{C}\text{H}^3\text{I}$ et mettons-le avec du sodium dans un tube de verre résistant; puis chauffons pendant 2 heures à une température de 115° à 120° au bout de ce temps, le liquide aura disparu; l'excès du sodium sera recouvert d'une croûte blanche; le tube renfermera un gaz sous pression. Le sodium s'est emparé de l'iode; il reste le groupement CH^3 , qui n'est pas saturé, car une atomicité du carbone n'est pas satisfaite, et qui ne peut donc pas exister ainsi. Comme cependant il y a un gaz, l'éthane, produit de la réaction, on explique aisément sa formation en supposant que deux groupements CH^3 se sont saturés réciproquement par l'atomicité libre que chacun possède du côté du carbone, et ont formé une molécule complète: $\text{H}^3\text{C}-\text{CH}^3$.

Il y a du reste une vérification: il s'agit de voir si, dans l'éthane, l'hydrogène est remplaçable par sixièmes et pas par une fraction moindre; il en est ainsi réellement.

Nous apprendrons à faire des composés dont la molécule résultera de l'union de groupements carbonés ayant plus d'une valence libre, et qui se satureront réciproquement; la molécule de l'éthylène C^2H^4 est la réunion des deux groupements $\text{C}\text{H}^2 = \text{C}\text{H}^2$ qui échangent leurs deux atomicités libres.

Remarque — Cette propriété de se souder à lui-même n'appartient pas qu'au carbone: le silicium et l'étain la possèdent également. Si par exemple on fait réagir de l'argent sur de l'iodure de silicium SiI^4 , on enlève un atome d'iode à chaque molécule; le reste SiI^3 d'une molécule s'unit au reste d'une autre molécule par l'atomicité libre du silicium.

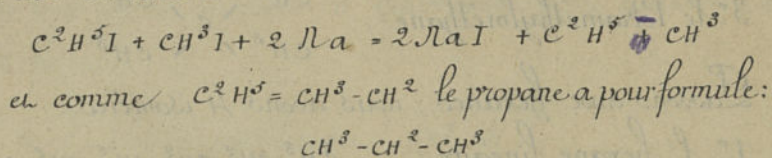
De même en chauffant avec de l'iodure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ un mélange d'étain et de sodium, on a le composé $\text{Sn}^2 (\text{C}^2\text{H}^5)^6$ dont la molécule est: $(\text{C}^2\text{H}^5)^3 \text{Sn} - \text{Sn} (\text{C}^2\text{H}^5)^3$.

Voici donc des corps qui ont comme le carbone, la propriété de se souder à eux-mêmes; mais ce qui les distingue, c'est que les composés que l'on obtient avec eux n'ont pas la même stabilité que ceux du carbone. Tandis qu'une simple élévation de température peut les détruire, il faut, pour provoquer un dédoublement dans ceux du carbone recourir à des actions oxydantes énergiques.

Préparation des hydrocarbures saturés — Examinons en premier lieu les combinaisons du carbone avec les éléments univalents, et en particulier avec l'hydrogène. Nous venons de voir comment, avec du méthane, on fait de l'éthane. On passe de

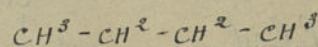
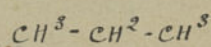
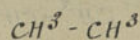
5

l'éthane au propane par un procédé semblable : chauffons ensemble, avec du sodium de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle ; l'atome d'iode sera arraché par le sodium, et les deux restes des molécules, c'est-à-dire les groupes méthyle et éthyle, s'uniront par l'atomicité libre de leur carbone :



On passe de même du propane au butane, etc..

On forme ainsi la série d'hydrocarbures saturés :

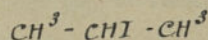
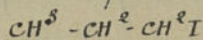


.....

donc la formule générale est $C^n H^{2n+2}$.

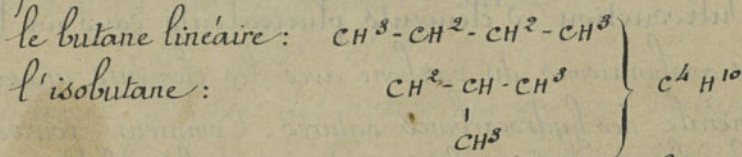
On appelle ces corps hydrocarbures saturés ou limités, parce que ce sont eux qui renferment la plus forte proportion d'hydrogène pour un poids donné de carbone.

Des Isomères — Ce n'est pas tout. Les trois premiers hydrocarbures sont uniques ; ils n'ont pas d'isomères. Mais le propane peut être modifié par substitution de deux manières différentes ; par exemple, on a deux iodures



parfaitement déterminés et distincts ; le premier est appelé iodure de propyle, l'autre iodure d'isopropyle.

Prenez-les successivement et chauffons-les avec du sodium et de l'iodure de méthyle ; nous formerons ainsi deux butanes :



Ce ne sont pas que des jeux de formules ; on obtient bien réellement deux corps différents, distincts par leurs propriétés physiques et chimiques ; ils sont isomères. On verra de la même manière qu'il y a 3 pentanes isomères :

1 ^o le pentane linéaire	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$	bou a + 37°
2 ^o l'isopentane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	bou a + 30°
3 ^o le tétraméthylméthane	$\text{CH}_3 \diagdown \text{C} \diagup \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \diagup \quad \diagdown \text{CH}_3$	bou a + 9°5'
Passons aux hexanes ; nous avons 4 isomères :		
1 ^o l'hexane linéaire	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	bou a + 69°
2 ^o l'isohexane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	bou a 62°
3 ^o le méthyl-diéthylméthane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{cases}$	bou a 58°
4 ^o le triméthyl-éthylméthane	$\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	bou a 45°

A ces arrangements de formules correspondent des composés différents ; on n'en a pas trouvé plus que la théorie n'en indique. Le nombre des isomères croît rapidement avec le nombre des atomes de carbone qui entrent dans l'hydrocarbure : ainsi on a 9 heptanes isomères et il peut exister 799 isomères de formule $\text{C}^{18}\text{H}^{28}$.

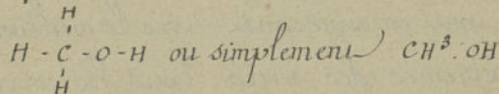
Enfin ajoutons que ces formules sont symboliques au point de vue de la saturation seulement ; il faut se garder de les prendre pour des formules représentatives de la constitution des molécules.

2^e Leçon.

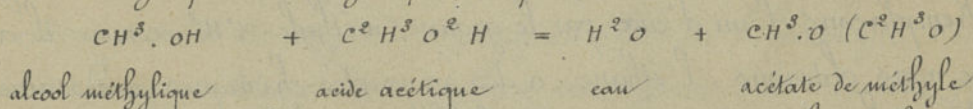
Introduction d'éléments plurivalents dans un hydrocarbure — Nous avons vu les combinaisons du carbone avec les éléments univalents, et spécialement la formation générale des hydrocarbures saturés. Comment pourrions-nous, dans ces groupements, introduire les éléments plurivalents, et en particulier l'oxygène et l'azote ?

Cas de l'oxygène — Prenons de l'iodure de méthyle ; enfermons le avec une solution de potasse dans un appareil à reflux de sorte que les vapeurs retombent constamment. Il se formera un composé nouveau, combustible comme l'iodure de méthyle, mais sans dépôt d'iode ; on l'appelle alcool méthylique, et on lui assigne la formule : CH_3O .

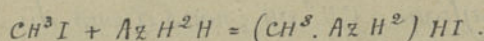
Comment peut-il se faire qu'il renferme un atome d'oxygène en plus de quatre atomes d'hydrogène qui, à eux seuls, suffisent pour saturer l'atome de carbone? Il y a là une contradiction avec la quadrivalence du carbone; mais elle n'est qu'apparente, car l'oxygène sert ici de lien entre l'atome d'hydrogène et le carbone; on peut le représenter graphiquement de cette façon:



Cet atome d'hydrogène lié au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène est appelé en abrégé: l'hydrogène de l'oxyhydrate OH. Il n'agit pas de la même manière que les trois autres atomes d'hydrogène; il est remplaçable par un élément univalent, le sodium par exemple, ou bien par un groupement jouant le même rôle qu'un élément univalent, le groupement acétyle par exemple:



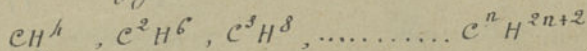
Cas de l'azote. — Il est aisé d'introduire Az dans un groupement hydrocarboné; en mélangeant comme l'a fait Hofmann, de l'iodeure de méthyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque, l'atome d'iode de CH^3I est remplacé par le groupe AzH^2 , et on a la méthylamine. Elle fixe l'acide iodhydrique qui se forme parce que l'azote est un élément quintivalent ou trivalent; la réaction se présente ainsi qu'il suit:



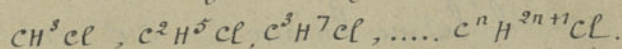
Dans la même réaction il se forme: la diméthylamine $\text{AzH}(\text{CH}^3)^2$ par l'action de la méthylamine qui se produit sur l'iodeure de méthyle; la triméthylamine $\text{Az}(\text{CH}^3)^3$ par l'action de la diméthylamine sur l'iodeure de méthyle.

De l'homologie. — Le nombre des composés organiques est tellement grand que leur étude serait inabordable, s'il n'existait pas entre eux une relation importante que nous allons voir, et qui permet de n'étudier complètement que quelques types seulement.

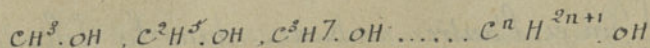
Considérons d'abord les hydrocarbures saturés:



Leurs formules ne diffèrent les unes des autres que par un multiple de CH^2 . La même relation existe entre leurs divers chlorures (ou bromures, ou iodures):

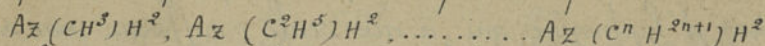


Voyons maintenant les alcools que nous savons dériver des chlorures (ou des iodures); leurs formules sont:



Ici encore, deux termes quelconques ne diffèrent que par un multiple de CH^2 ;

enfin la même loi se présente pour les ammoniaques composés.

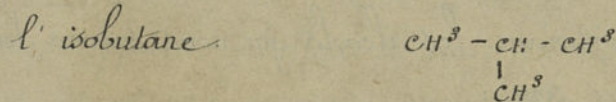
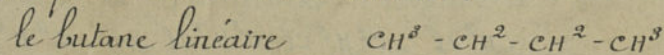


Mais cette loi n'est pas seulement une loi d'écriture; de même qu'il y a gradation dans les formules, il y a gradation dans les propriétés physiques des corps leurs propriétés chimiques sont encore, nous le verrons, plus étroitement liées. Les points d'ébullition, par exemple, vont en croissant avec le multiple de CH^2 et d'une façon régulière pour les termes non extrêmes des séries. Tous les corps, donc, les formules différenciées entre elles par des multiples de CH^2 , forment des séries homologues.

Hydrocarbures saturés homologues — Considérons le méthane; c'est le premier terme de la série des hydrocarbures saturés; les 4 atomes d'hydrogène qu'il y a dans sa molécule ne se distinguent point les uns des autres; ils jouent le même rôle. Remplaçons l'un d'eux par le groupe méthyle CH^3 , comme il a déjà été fait; le corps que nous obtenons, l'éthane, a des propriétés chimiques nécessairement voisines de celles du méthane; — de même, dans l'éthane, remplaçons un atome d'hydrogène, qui ne jouit pas de propriétés plus remarquables que celles des cinq autres, par le groupe CH^3 ; le propane que nous obtenons n'a pas des propriétés chimiques bien distinctes de celles de son voisin; et ainsi de suite.

Remarques sur les différentes espèces d'homologie — Considérons maintenant l'alcool méthylique $CH^3 OH$; nous avons dit que l'hydrogène de l'oxydride se comportait différemment des 3 autres atomes. Remplaçons-le par le groupe CH^3 ; le composé obtenu aura des propriétés totalement différentes de celles de l'alcool méthylique. Mais si nous substituons CH^3 à l'un des atomes H liés au carbone qui sont pour ainsi dire passifs, nous aurons un corps qui est à l'éthane ce que le précédent est au méthane; ses propriétés chimiques seront voisines de celles de l'alcool méthylique au même titre que les propriétés chimiques de l'éthane sont voisines de celles du méthane; et ainsi de suite. Nous voyons apparaître ici des homologues différents.

Il y a aussi une distinction dans l'homologie des hydrocarbures saturés. Ainsi, nous avons vu qu'il existait deux butanes:



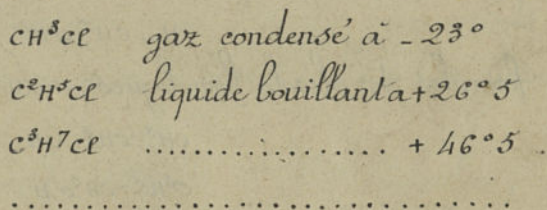
L'un et l'autre rentrent dans la définition des corps homologues: en effet leurs formules différenciées de celle du méthane par 3 CH^2 en plus

Mais ils ne sont pas homologues du méthane au même titre : le butane linéaire peut donner une acétone : $CH^3 - CH^2 - CO - CH^3$; l'isobutane ne le peut pas ; il donne toujours un composé alcoolique, ou aldéhydique, parce qu'il n'a pas de groupe CH^2 , qui puisse être remplacé par CO .

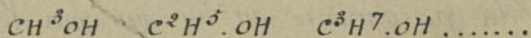
Autre distinction relative aux ammoniaques composés : les trois méthylamines rentrent dans la définition des corps homologues, mais elles ne sont pas homologues de la même manière, parce que le groupe CH^3 est substitué à l'hydrogène dans la partie active de la molécule, et non pas dans celle que nous avons appelée passive.

Autrement dit, la substitution est faite dans le groupement fonctionnel.

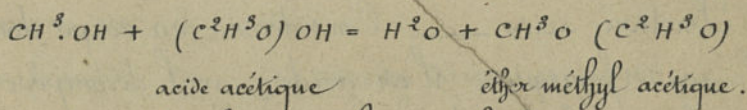
Des Fonctions chimiques. Groupements fonctionnels. — Nous allons voir ce qu'il faut entendre par groupements fonctionnels et par fonctions chimiques. Nous venons de citer des séries de composés organiques reliés par l'homologie, c'est-à-dire ayant des propriétés chimiques très-voisines, malgré des différences de propriétés physiques. Par exemple, la série des corps chlorés :



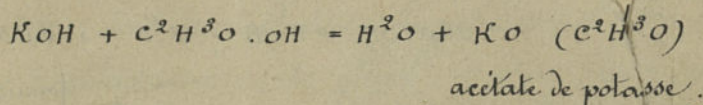
- Fonction alcool. — Tous ces corps mis en présence de la potasse, dans un matras scellé chauffé pendant 3 semaines, fixent l'oxydride OH à la place du chlore, et donnent la série homologue des alcools :



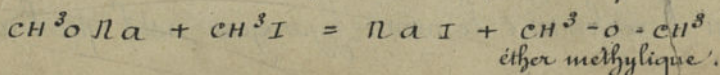
Ces alcools ont une propriété caractéristique commune : traités par les acides, ils donnent des éthers avec élimination d'eau. Nous avons vu déjà un exemple de cette réaction :



Ceci est du reste tout à fait analogue à la formation des sels en chimie minérale :



Les alcools sont encore caractérisés par la formation des éthers obtenus en faisant réagir l'alcool monosodé sur l'iodure correspondant ; par exemple :

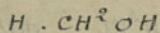


L'ensemble de ces propriétés communes s'appelle la fonction alcool.

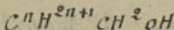
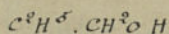
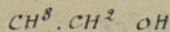
La notion de fonction chimique n'est point nouvelle; depuis longtemps on avait distingué et classé ensemble, les acides, les bases, les sels, les alcalis, qui ont des propriétés générales communes; ce sont autant de fonctions. L'existence de ces fonctions, de ces groupements de corps résulte des propriétés du carbone, des combinaisons possibles entre le carbone d'une part, et d'autre part l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, seuls ou réunis.

Groupement fonctionnel alcool. — Considérons l'alcool méthylique CH^3OH . L'atome d'hydrogène lié à l'oxygène, ou l'hydrogène de l'oxyhydrile, s'appelle l'hydrogène fonctionnel. C'est lui qui joue le principal rôle dans l'éthérification; par conséquent, il n'est pas étonnant que si on remplace l'un des autres atomes par un groupement passif, on arrive à un corps de propriétés chimiques très voisines, puisque l'on a conservé l'atome d'hydrogène dont la disparition ferait changer ces propriétés.

La substitution du groupement $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ à un H passif dans la molécule se fait aisément sur la formule; il suffit pour cela de l'écrire:



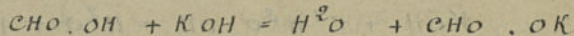
on en déduira les formules des alcools homologues ainsi qu'il suit:



De cette façon, nous dirons que la fonction alcool est caractérisée par la présence, dans la molécule, du groupement CH^2OH qui sera le groupement fonctionnel alcool; on l'appelle aussi carbinol.

Dans ce qui précède, il n'est question que des alcools dérivés des hydrocarbures saturés linéaires.

Fonction acide — Considérons un corps dont la formule brute est CH^2O^2 ; on l'appelle acide formique: il est acide, car il décompose le carbonate de potasse avec effervescence; il se combine aux oxydes métalliques pour donner des éthers. Il renferme un H actif; à sa place, avec la potasse, on a:



formiate de potasse.

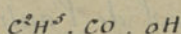
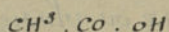
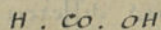
Mais si l'on substitue $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ à l'autre atome d'hydrogène, à celui qui est passif, le corps obtenu aura nécessairement les mêmes propriétés générales, il sera acide puisqu'il renfermera le même hydrogène actif que l'acide formique, par exemple:

pour $n=1$ on a l'acide acétique ;

..... $n=2$ propionique ;

..... $n=3$ butyrique ; etc ..

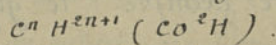
Groupement Fonctionnel acide. — Comme précédemment, la substitution se lit sur les formules quand on les écrit :



.....

Ce qui revient à dire que la fonction acide est caractérisée par la présence, dans la molécule, du groupe CO^2H , qui est le groupement fonctionnel acide.

Ainsi la formule générale des acides gras saturés est :



Autres fonctions. — Les exemples précédents suffisent pour montrer ce qu'il faut entendre par fonctions chimiques, et par groupements fonctionnels. Nous nous contenterons de citer les principales fonctions que nous aurons à étudier et les groupements qui les caractérisent ; ce sont :

la fonction aldéhyde $(CHO)'$ univalent ;

..... acétone $(CO)''$ bivalent ;

..... amine primaire $(CH^2-AZH^2)'$ univalent ;

..... nitrile $(C \equiv AZ)'$ univalent ;

..... amide (C^2-AZH^2) univalent ; etc

Ces fonctions correspondent à des groupements qui ont des propriétés plus frappantes que d'autres. A chaque arrangement particulier fait avec les éléments C, H, O, AZ , où C entre 2 fois au plus, correspond une fonction particulière, peut être voisine de fonctions analogues, mais qui en est cependant distincte.

Une même fonction peut être répétée dans un corps. — Il importe de remarquer que plusieurs groupements fonctionnels de même espèce peuvent être réunis dans le même corps ; supposons, par exemple, que l'on chauffe longtemps du bromure d'éthylène $CH^2Br - CH^2Br$ avec du carbonate de potasse ; il disparaîtra peu à peu, et l'on aura du bromure de potassium et du glycol : $CH^2.OH - CH^2.OH$. Il y a dans cette formule deux fois le groupe alcool primaire. En réalité, le glycol se conduit deux fois comme un alcool primaire : il subit deux étherifications distinctes. Dans l'une, un seul groupement est modifié, on a par exemple : le glycol acétique : $CH^2O (C^2H^3O) - CH^2OH$.

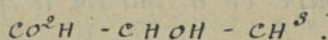
le 2^e groupe CH^2OH est encore susceptible d'être modifié; en prenant encore l'acide acétique, on a le glycol diacétique: $\text{CH}^2\text{O} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) - \text{CH}^2\text{O} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$.

L'acide oxalique $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ renferme deux fois le groupe fonctionnel acide: $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$. Et en effet, il peut faire deux fois de suite les réactions de l'acide formique; il peut être saturé à moitié par une base ou par un groupement alcoolique.

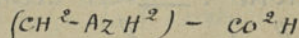
Coexistence de fonctions différentes dans le même corps. — Enfin il peut y avoir dans le même composé deux ou plusieurs fonctions différentes. L'acide glycolique, par exemple, est acide d'un côté, alcool de l'autre. Or sa formule brute $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^3$ peut s'écrire:



Son homologue le plus voisin, l'acide lactique, possède également deux fonctions: il est acide et alcool secondaire:



Prenez un autre exemple: le glycocolle est acide d'un côté, amine primaire de l'autre:



il donne avec l'acide chlorhydrique des composés salins à cause du groupe de gauche; des sels avec les oxydes métalliques à cause du groupe de droite.

Dans ces divers cas, les groupements fonctionnels coexistent sans action prépondérante de l'un sur les autres.

3^e Leçon.

Analyse organique élémentaire.

Définitions. — L'analyse élémentaire a pour but de fixer la composition des corps dont nous avons à nous occuper; elle diffère de l'analyse immédiate qui a pour but de séparer les principes immédiats qui sont mêlés dans un corps.

Il s'agit de doser dans les composés organiques: le carbone, — l'hydrogène, — l'oxygène, — l'azote, — le chlore, — le brome, — l'iode, — le phosphore, — et le soufre; c'est-à-dire un nombre restreint de corps simples; dans ce but on possède des méthodes générales précises.

Lavoisier avait eu le premier l'idée de déterminer la composition des matières organiques en les brûlant. Gay-Lussac et Thénard employaient à cet effet le chlorate

de potasse. C'est Liebig qui a donné les méthodes dont on se sert actuellement.

Procédé Liebig. — La matière comburante est l'oxyde de cuivre obtenu par le simple grillage de la tournure très pure, l'oxyde obtenu par la calcination de l'azotate de cuivre étant trop fin, celui obtenu par précipitation étant impur. L'oxyde de cuivre est préalablement chauffé au rouge, ce qui le maintient sec et exempt de matières organiques. On se sert d'un tube de verre peu fusible de 0^m 70 environ de longueur, étiré à l'une de ses extrémités en cou de cygne, et nettoyé avec du papier buvard. On y passe plusieurs fois de suite de l'oxyde de cuivre chaud, ce qui nettoie le tube et le dessèche entièrement, car l'oxyde de cuivre est très hygrométrique; puis on en laisse une colonne de 0^m 10.

Le reste de l'oxyde est mis à refroidir dans un matras préalablement desséché, et maintenu à l'abri de l'humidité. On introduit alors dans le tube un poids connu de la matière organique; si elle est liquide, et peu volatile on la place dans une ampoule de verre mince. On ajoute ensuite de l'oxyde de cuivre que l'on mélange à la substance au moyen d'une tringle de cuivre propre et sèche. L'extrémité effilée du tube étant fermée à la lampe, on bouche l'autre avec un bouchon de caoutchouc.

1^o. Dosage du charbon et de l'hydrogène. — La matière organique étant supposée ne contenir que du charbon et de l'hydrogène, donnera, en brûlant, de l'eau et de l'acide carbonique que l'on recueillera dans les appareils suivants:

1^o. Une boule de verre qui condense la majeure partie de l'eau;
2^o. Un tube en U; la première branche contient, sur un tampon d'amiante, du chlorure de calcium neutre; le fond est occupé par une spirale de cuivre; la seconde branche contient, sur un autre tampon d'amiante, de la ponce sulfurique; les deux branches sont fermées par des bouchons cachetés à la cire.

3^o. Un appareil à boules de Liebig contenant de la potasse concentrée pour absorber l'acide carbonique;

4^o. Un petit tube en U dont une branche contient de la ponce potassée pour absorber le reste de l'acide carbonique, et l'autre de la potasse fondue pour dessécher complètement.

La communication étant établie entre ces appareils et le tube à analyse, on entoure celui-ci d'une feuille de clinquant, et on le place sur la grille. On chauffe graduellement, à partir de l'extrémité voisine du bouchon, 20° environ du tube, puis on chauffe à partir de l'extrémité effilée jusqu'à l'autre, en élevant à mesure la température: on distille ainsi la substance de proche en proche, de façon que le dégagement de gaz soit tel qu'on puisse compter les bulles.

Quand la combustion est terminée, l'acide carbonique qui emplit l'appareil, étant absorbé par la potasse, il se fait un vide et la boule du tube de Liebig se remplit de liquide si on a eu soin de l'incliner un peu vers la sortie.

A ce moment, on met la pointe effilée en communication avec un réservoir d'oxygène par l'intermédiaire de tubes absorbants l'humidité et l'acide carbonique. On fait passer le courant d'oxygène qui achève la combustion si elle n'a pas été complète, oxyde le cuivre réduit, et chasse l'acide carbonique qui reste.

On maintient le courant d'oxygène jusqu'à ce qu'on puisse, à la sortie, rallumer une allumette ne présentant que quelques points en ignition. A ce moment, on arrête le courant de gaz, on laisse l'appareil se refroidir, puis on aspire l'oxygène pour le remplacer par de l'air afin d'effectuer les pesées dans les mêmes conditions que les premières, car la densité de l'oxygène pourrait induire en erreur.

Connaissant les poids d'eau et d'acide carbonique, on en déduira par de simples proportions la composition centésimale de la matière.

2^e. Dosage du charbon de l'hydrogène et de l'oxygène. — Si la substance contient du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, on opère par le même procédé et on détermine la quantité d'oxygène par différence, car il n'existe pas de bonne méthode qui en donne le poids directement.

Remarque. — Quand on opère sur une substance très volatile, on emploie un petit tube thermométrique recourbé, à gros réservoir, et effilé à ses deux extrémités: on peut le peser vide et rempli du liquide. On le fait communiquer avec le tube à combustion, en ayant soin de le maintenir à une température assez basse pour que tout le liquide reste condensé dans le réservoir. On brise l'extrémité dans le tube à combustion, on enlève le mélange refroidissant, et c'est par l'autre extrémité qu'on fera arriver l'oxygène.

Reconnaître la présence de l'azote. — Comment reconnaîtra-t-on la présence de l'azote? Dans la plupart des cas, très facilement de la façon suivante: on broie la substance avec de la chaux sodée, on met le tout dans un tube, et on chauffe; il y a un dégagement d'ammoniaque mis aisément en évidence. On peut également chauffer la matière avec un peu de sodium métallique, de manière à la décomposer: il se formera du cyanure de sodium, on le transformera en ferrocyanure caractérisé par le précipité bleu de prusse qu'il donne avec les sels ferriques.

3^e. Dosage de l'azote. — Le dosage de l'azote se fait par deux procédés: le procédé Dumas, et le procédé de M. Varentzapp

Dosage en volume; procédé Dumas. — Le procédé Dumas est un

dosage en volume ; il est tout-à-fait général ; voici en quoi il consiste : on prend un tube à combustion de 0^m 90 environ desséché comme il a été dit précédemment. On en garnit le fond avec du bicarbonate de soude ; c'est un sel qui, chauffé, donnera l'acide carbonique nécessaire pour entraîner l'azote, et qui, en se refroidissant, réabsorbera tout cet acide carbonique de façon à produire un vide presque complet dans l'appareil ; il faudra donc que le dernier tube à dégagement qui amènera le gaz sous le mercure soit un tube barométrique.

Au dessus du sel de soude on met de l'oxyde de cuivre pur, puis la matière azotée mélangée à l'oxyde, une autre colonne d'oxyde, et enfin, sur une longueur de 0^m 10 à 0^m 15, de la tournure de cuivre découpée dans l'acide formique qui réduit parfaitement l'oxyde. La tournure de cuivre a pour effet de décuivre à chaud les composés oxygénés de l'azote qui peuvent prendre naissance.

L'azote recueilli sur une dissolution de potasse caustique qui a absorbé l'acide carbonique, est transvasé sous l'eau dans une éprouvette graduée ; il se sature de vapeur d'eau donc la tension est f à la température t de l'expérience, son poids est donc :

$$P = \frac{V(H-f)}{760(1+0,00360t)} \times 0,0012562.$$

Dosage par la chaux sodée, procédé Varrentrapp — Le second procédé est dit : dosage par la chaux sodée. Dans un tube à combustion on met un mélange de chaux sodée et de la matière organique, et on remplit de chaux sodée. Le tube communique avec un appareil à boules contenant de l'acide chlorhydrique. On le chauffe graduellement, il y a un dégagement de gaz ammoniac qui est absorbé complètement par l'acide. Quand le dégagement cesse, on fait passer un courant d'air qui entraîne toutes les vapeurs ammoniacales.

On met ensuite dans une capsule de porcelaine la dissolution de chlorhydrate d'ammoniac, et les eaux de lavage de l'appareil à boules ; on ajoute un grand excès de bichlorure de platine, et on évapore à siccité au bain-marie.

On reprend le résidu par de l'alcool fortement étheré, on le lave, on le recueille sur un filtre, et on le calcine : le résidu est du platine que l'on peut peser ; or on sait qu'à Pt = 197,5 correspond Az² = 28 dans le chloroplatinate d'ammoniac.

Reconnaître la présence du chlore, du brome, de l'iode. — On reconnaît la présence du chlore, du brome, ou de l'iode en brûlant une petite quantité de la substance sur une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre : le chlore donne une coloration verte ; le brome une mélangée de vert et de bleu ; l'iode une bleue.

4^e. Dosage du chlore, du brome, de l'iode. Procédé par la chaux — Pour

les doser, on emploie encore un tube à combustion, en se servant, non plus d'oxyde de cuivre, mais de chaux vive; on chauffe graduellement le tube, et on le maintient au rouge pendant quelque temps; le chlore, le brome, ou l'iode est complètement retenu par la chaux. On laisse refroidir, puis on vide le tube dans un ballon contenant de l'acide azotique très étendu; on ajoute les eaux de lavage. Toute la matière se dissout. On filtre, en versant dans la liqueur du nitrate d'argent, on précipite le chlore, le brome ou l'iode complètement à l'état de sel d'argent dont on connaît la composition.

Procédé de Carius. — Mais si la substance est facilement décomposable il est préférable d'employer le procédé de Carius: la substance placée dans une petite ampoule en verre mince fermée est introduite avec de l'acide azotique et un léger excès d'azotate d'argent dans un tube épais en verre vert dont on effile ensuite l'ouverture. On chasse l'air complètement en chauffant le tube; on le ferme à la lampe; on l'agite de manière à casser l'ampoule. La matière organique est oxydée; le chlore, le brome, l'iode se précipitent en sels d'argent qu'il faudra recueillir avec soin et peser.

Reconnaître la présence du soufre. — On reconnaît la présence du soufre en chauffant la matière avec un fragment de sodium; il se forme du sulfure de sodium; on le met en évidence en versant un peu d'acide chlorhydrique, et introduisant un papier imprégné d'acétate de plomb, il noircira.

5°. Dosage du soufre. — On dose toujours le soufre à l'état de sulfate de baryte; il faut donc oxyder la matière. Si elle n'est pas volatile, on la projettera dans un creuset avec du nitre; on maintiendra la masse en fusion jusqu'à ce qu'elle devienne blanche. Alors on la reprendra par l'eau légèrement acidulée, et dans la dissolution on versera du chlorure de baryum.

Si la matière est volatile, on l'oxydera par l'acide azotique dans un tube de Carius; le soufre passera à l'état d'acide sulfurique qui sera précipité par un sel de baryte.

6°. Dosage du phosphore. — On reconnaît la présence du phosphore en oxydant la matière; il se formera de l'acide phosphorique que l'on reconnaîtra par ses réactifs ordinaires. Si l'oxydation est faite par le procédé de Carius, on dosera le phosphore à l'état d'acide phosphorique dans le liquide.

Établir la formule d'une matière analysée. — Il s'agit maintenant de connaître la composition centésimale d'un composé organique d'en établir la formule:

1°. Supposons que l'on ait trouvé dans un carbure d'hydrogène

$$\begin{cases} C = 83,85 \\ H = 16,21 \end{cases}$$

On aura des quotients dont le rapport sera celui du nombre des atomes de carbone et d'hydrogène, en divisant ces nombres par les poids atomiques

$$\frac{83,85}{12} = 6,987 \text{ ou sensiblement } 7$$

$$\frac{16,21}{1} = 16,21 \quad \text{ou} \quad 16$$

La formule la plus simple est C^7H^{16} pour laquelle on a :

$$C = 84 \quad H = 16$$

2^e supposons que l'on ait trouvé :

$$\begin{cases} C = 39,83 \\ H = 6,80 \\ O = 53,37 \text{ (par différence)} \end{cases}$$

Nous aurons pour les rapports des poids centésimaux aux poids atomiques.

$$C \dots\dots \frac{39,83}{12} = 3,32$$

$$H \dots\dots \frac{6,80}{1} = 6,80$$

$$O \dots\dots \frac{53,37}{16} = 3,33$$

Les rapports de ces nombres sont sensiblement : 1 ; 2 ; 1 ;

La formule la plus simple est donc CH^2O .

Discussion de la formule. — Mais est-ce bien la formule réelle ?

- Nous savons que ce corps est un acide ; avec l'oxyde d'argent il donne un sel que nous analysons, et qui a la composition suivante :

$$\begin{cases} C = 14,23 \\ H = 1,90 \\ Ag = 64,65 \\ O = 19,22 \text{ (par différence)} \end{cases}$$

Cherchons les rapports des poids centésimaux aux poids atomiques.

$$C \dots\dots \frac{14,23}{12} = 1,19$$

$$H \dots\dots \frac{1,90}{1} = 1,90$$

$$Ag \dots\dots \frac{64,65}{108} = 0,598$$

$$O \dots\dots \frac{19,22}{16} = 1,20$$

Les rapports sont sensiblement : 2 ; 3 ; 1 ; 2 .

C'est l'argent qui entre pour le moindre nombre d'atomes ; nous devons admettre qu'il y a au moins un atome d'argent, ce qui donnera au sel la formule $C^2H^3AgO^2$ et par suite à l'acide la formule $C^2H^4O^2$ ou le double de CH^2O .

On aurait pu substituer un atome de chlore à un d'hydrogène dans cet acide ; on aurait eu l'acide chloracétique pour lequel on aurait trouvé la formule :

Chimie organique. N^o 3 .

$C^2H^3ClO^2$; par suite $C^2H^4O^2$ pour l'acide donné.

Emploi des lois de l'atonicité. — Il y a des cas nombreux dans lesquels l'analyse élémentaire ne donne pas la formule avec sûreté, même la formule la plus simple.

Ainsi on peut avoir $C = 84,95$ $H = 15,04$ pour la formule simple $C^{16}H^{34}$. Mais d'autre part on a l'homologue $C^{17}H^{36}$ pour lequel $C = 85$ $H = 15$. Les différences avec les nombres trouvés sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'analyse.

A quelle formule faut-il s'arrêter? Pour trancher la question, il faut analyser des composés monochlorés pour lesquels les différences entre les nombres sont plus considérables et ne dépassent pas les erreurs d'analyse :

$$C^{16}H^{34}Cl \quad \begin{cases} C = 73,70 \\ H = 12,66 \\ Cl = 13,62 \end{cases} \quad C^{17}H^{35}Cl \quad \begin{cases} C = 74,81 \\ H = 12,75 \\ Cl = 12,93 \end{cases}$$

Mais on doit surtout se laisser guider par les lois de l'atonicité; on ne mettra jamais un nombre impair d'atomes d'hydrogène dans la formule d'un hydrocarbure. Voici un exemple: on avait trouvé un corps auquel on avait assigné la formule: $SiCl^3S$. Le silicium étant quadrivalent, ce corps ne serait pas saturé; il y avait certainement un élément univalent qui était resté inaperçu; on a en effet retrouvé un atome d'hydrogène; la formule était donc: $SiCl^3HS$.

4^e Leçon.

Poids moléculaires.

Fixation des poids moléculaires. Densité des vapeurs. — Nous avons supposé jusqu'à présent qu'il existait des particules chimiquement indivisibles, nommées atomes; nous avons établi les formules par cette condition que les molécules isolées d'un composé renfermassent au moins un atome de chaque composant.

Nous avons vu qu'il fallait adopter pour l'éthane la formule C^2H^6 et non la formule plus simple CH^3 — indépendamment de toute considération sur la quadrivalence du carbone, — parce qu'en faisant agir le chlore sur ce gaz, on a un composé dont la formule la plus simple est C^2H^5Cl .

Dans d'autres cas, par exemple pour l'éthylène, nous avons pris la formule C^2H^4 et non celle CH^2 , parce qu'en faisant agir le chlore, on obtient un composé

($C^2H^4Cl^2$) qui, traité par la potasse, donne HCl et l'éthylène monochloré dont la formule non simplifiable est C^2H^3Cl .

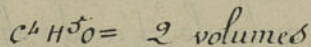
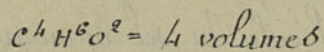
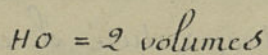
En somme, c'est par des considérations chimiques que nous avons déterminé les poids moléculaires. Mais il existe une méthode qui permet presque toujours de déterminer à coup sûr le poids moléculaire des composés.

L'immense majorité des corps que nous avons vus sont tels que les formules que nous avons écrites correspondent à un même volume de vapeur. La même remarque s'applique à la plupart des composés minéraux; elle a tout l'aspect d'une loi générale.

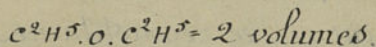
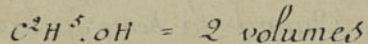
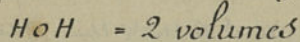
Hypothèse d'Avogadro. — Avogadro le premier, émit l'hypothèse que sous un même volume les molécules de tous les corps sont en même nombre, de telle sorte que si tous les corps correspondaient à un même volume de vapeur les densités de vapeur seraient précisément les poids moléculaires.

Abandonnée pendant quelque temps, cette hypothèse fut reprise par Ampère qui distinguait deux sortes de particules: il appelait molécule ce que nous appelons maintenant atome, et particule notre molécule actuelle, c'est-à-dire la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre.

Mais c'est Gerhardt qui a fait faire à cette hypothèse le plus de progrès; à cette époque, on écrivait:



Nous avons vu que par des raisons chimiques on devait écrire:



Toutes ces quantités correspondent au même volume de vapeur:

Règle du calcul d'un poids moléculaire. — Pour comparer réellement les corps, tirer toutes les analogies possibles, il faut les comparer sous un même volume de vapeur; les analogies disparaissent si on les rapporte à des volumes de vapeur différents. Puisque nous rapportons à $H^2=2$ (ce qui veut dire que nous prenons comme unité de volume le volume occupé par un poids d'hydrogène égal à l'unité pondérale) $H=1$ un atome occupe 1 volume, $H^2=2$ une molécule occupe 2 volumes, nous aurons le poids moléculaire d'un corps en multipliant sa

densité de vapeur par deux fois l'inverse de la densité de l'hydrogène par rapport à l'air ou par $2 \times 14,44 = 28,88$.

Par exemple, Gay-Lussac a trouvé que la densité de vapeur de l'alcool est 1,613; en multipliant ce nombre par 28,88, on a 46,58. Or la formule C^2H^6 donne pour le poids moléculaire :

$$2 \times 12 + 6 + 16 = 46$$

Inversement le quotient $\frac{46}{28,88} = 1,592$ sera la densité théorique de l'alcool.

Influence de la dissociation dans la fixation du poids moléculaire
Il y a en réalité quelques exceptions, en nombre restreints; il est vrai, à cette règle on connaît des corps tels que leurs molécules occupent, à l'état de vapeur, non pas 2, mais 4 volumes, de telle sorte que le double de la densité de vapeur prise relativement à l'hydrogène donnerait un poids moléculaire moitié du poids réel. Mais on peut expliquer ces faits d'une manière plausible: les corps qui font exception à la loi d'Avogadro sont à l'état de dissociation à la température à laquelle on détermine la densité de vapeur; il en résulte que l'on opère non point sur la vapeur seule du composé, mais sur le mélange des vapeurs de ses composants.

1°. Chlorhydrate d'ammoniaque. — C'est le cas du chlorhydrate d'ammoniaque qui a donné lieu à de nombreuses discussions. Sa densité de vapeur ne peut être prise qu'à une température élevée; elle correspond à 4 volumes; mais à cette température la molécule du sel ammoniac n'est pas intacte; elle s'est dédoublée presque entièrement en une molécule d'acide chlorhydrique et une d'ammoniaque qui restent mélangées, chacune occupant 2 volumes. Du reste, à cette même température, les gaz composants ne s'unissent que très partiellement et avec un faible dégagement de chaleur. Quand la température s'abaisse ensuite, les deux molécules composantes se recombinent, et reconstituent intégralement la molécule du sel ammoniac, de sorte qu'il ne reste pas de trace de la décomposition qu'il a subie. Les expériences de M. Debal ont mis cette dissociation en évidence, mais sans pouvoir la mesurer.

2°. Bromhydrate d'amylène. — Le même phénomène se produit avec le bromhydrate d'amylène; c'est une combinaison liquide de l'hydrocarbure amylin et de l'acide bromhydrique. Prise entre 150° et 180° , c'est à dire à une température peu supérieure au point d'ébullition, la densité de vapeur, égale à 5,2, correspond à 2 volumes: elle est normale. La vapeur est intacte à cette température. Si on la

chauffe, elle va subir une décomposition graduelle en ses éléments; sa vapeur se trouvera mélangée avec des quantités de plus en plus grandes des produits de la décomposition. Or on constate qu'à partir de 180° la densité de vapeur décroît. Enfin, à une certaine température, la décomposition sera totale; on n'aura plus affaire qu'à un mélange des composants et, en effet, la densité de vapeur qui allait en décroissant depuis 180° atteint une valeur constante à 360° , valeur qui est exactement la moitié de la densité appelée normale. Il n'en faut pas conclure que ce corps a deux densités de vapeur; il est naturel de penser que la vraie densité de vapeur est celle qui a été déterminée à une température assez basse où la molécule est encore complète.

3^e Perchlorure de phosphore. — Considérons le perchlorure de phosphore PCl_5 ; donc la densité théorique est 7,22. Or M. Cahours a montré que la densité de vapeur décroît quand la température s'élève:

à 182°	elle est égale à	5,07
.. 200°	..	4,84
.. 250°	..	3,98
.. 300°	..	3,62
.. 336°	..	3,59

Vers 300° cette densité est la moitié de la densité théorique; tout se passe comme si l'on avait des vapeurs de chlore et de trichlorure de phosphore mélangées d'abord aux vapeurs de perchlorure, puis seules en présence l'une de l'autre sans qu'il y ait combinaison entre elles. D'ailleurs, la vapeur du perchlorure, d'abord incolore, prend quand la température s'élève une coloration jaune due à du chlore libre, ce qui est l'indice de la dissociation. On peut empêcher cette dissociation en opérant en présence d'un excès de l'un des composants; car il se produit une réaction inverse qui maintient l'état d'équilibre des tensions. En opérant de cette façon, et à des températures inférieures à celles que nous venons d'indiquer; M. Würtz a obtenu des nombres se rapprochant de la densité théorique; en particulier, entre 165° et 173° il a obtenu 7,20.

4^e Hydrate de Chloral. — La densité de vapeur de l'hydrate de chloral correspond à 4 volumes, parce que ce corps est partiellement dissocié; on s'en rend compte a priori: le chloral anhydre (aldéhyde trichlorée) bouillit à 97° et l'eau à 100° ; or l'hydrate bouillit vers 100° également; ce n'est donc pas un composé stable, sans quoi, il ne bouillirait pas à la même température que ses composants.

La dissociation d'ailleurs, peut être mise en évidence; mais il n'y a pas de méthode qui indique la quantité de la dissociation. — Enfin, dernier argument, la

vapeur de chloral anhydre et la vapeur d'eau se rencontrant à 103° ou 104° , on n'observe ni dégagement, ni absorption de chaleur; on en conclut qu'il n'y a pas combinaison.

Enfin l'oxalate de potasse qui perd de son eau de cristallisation dans une atmosphère sèche, n'en cède pas à la vapeur d'hydrate de chloral quand celle-ci renferme l'eau à une tension supérieure à celle de la dissociation du sel de potasse hydraté. Cette expérience permet jusqu'à un certain point de mesurer le degré de la dissociation de la vapeur d'hydrate de chloral.

Citons encore quelques exceptions du même genre. Les amines se comportent comme le chlorhydrate d'ammoniaque; leurs densités de vapeur correspondent à 4 vol.; mais il y a dissociation complète.

La densité de vapeur de l'acide sulfurique correspond à 4 volumes; mais on sait que ce corps se dissocie partiellement à partir de 300° .

Le sulfhydrate d'ammoniaque n'existe pas à l'état de vapeur non dissociée.

Il en est de même pour le carbonate d'ammoniaque CO_2 , 2AZH^3 dont la densité de vapeur correspond à 6 volumes: 2 volumes pour CO_2 , et deux fois 2 volumes pour AZH^3 .

Remarque. — Pour avoir une densité de vapeur correcte, il faut que la vapeur sur laquelle on opère ait un coefficient de dilatation ou de compression égal à celui de l'air; il faut donc opérer à une température supérieure de 40° à 50° environ à la température d'ébullition. Par exemple l'acide acétique bouillit à 119° ; à 125° sa densité de vapeur est 3,2 tandis que la densité normale, obtenue vers 200° est 2,08. Pour expliquer cette anomalie, on a admis qu'à l'état liquide certains corps ont des groupements formés de plusieurs molécules; il peut arriver que certains de ces groupements persistent dans la vapeur qui vient de se former, et entraînent d'erreurs les résultats; mais ceci n'est qu'une hypothèse.

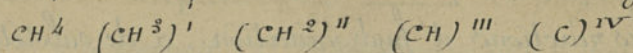
Après ce qui vient d'être dit, on comprend toute l'importance qu'il y a à déterminer exactement les densités de vapeurs; les nombreux procédés indiqués pour résoudre ce problème sont assez connus pour que nous n'en parlions pas ici.

5^e Leçon.

Hydrocarbures saturés.

Propriétés générales. — Nous avons à faire l'étude des hydrocarbures

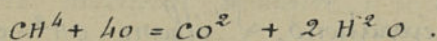
saturés, c'est à dire de la fonction que l'on trouve dans l'un des groupements suivants:



Ces fonctions paraissent différentes, mais elles ont cependant des propriétés communes; elles sont caractérisées par la grande difficulté avec laquelle les corps formés par ces groupements réagissent sur les principaux réactifs (on appelle aussi ces hydrocarbures: paraffines, parum affinis) Ils sont seulement attaqués un peu vivement par le chlore, plus lentement par le brome, en donnant des produits de substitution. Mais ce sont les hydrocarbures fondamentaux desquels dérivent tous les corps gras.

Du Méthane. — Le premier est le méthane: CH^4 , appelé aussi hydrure de méthyle, formène, gaz des marais, ou encore hydrogène proto-carboné. Il existe abondamment dans la nature: dans la vase des marais, dans les puits de mine où il occasionne les coups de grisou, enfin partout où il y a des sources de pétrole. Le gaz provenant de la distillation du bois et de la houille en renferme d'assez grandes quantités.

Propriétés physiques. — Incolore, inodore, il n'est pas délétère et brûle facilement avec une flamme peu éclairante; il exige 4 atomes d'oxygène pour sa combustion totale:



Presque insoluble dans l'eau, il est un peu plus soluble dans l'alcool, et alors son coefficient de solubilité varie avec la température d'après la loi suivante:

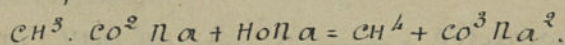
$$c = 0,522586 - 0,002865 t + 0,000142 t^2$$

Quoique faible cette solubilité suffit pour séparer le méthane de l'hydrogène (M^r Berthelot).

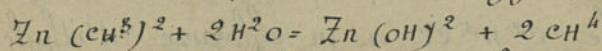
Il bouillit à 11° sous la pression de 180 atmosphères.

Préparations. — On le prépare par l'un des procédés suivants:

1°. On chauffe un mélange intime d'acétate de soude et de chaux sodée. On a toujours un peu d'hydrogène et d'éthylène; on enlève ce dernier en agitant avec du brome (il y a combinaison), ou en faisant passer le gaz sur de la ponce sulfurique (il y a absorption). L'hydrogène ne peut pas être séparé aisément, à moins qu'on ne fasse la solution alcoolique. L'équation est:



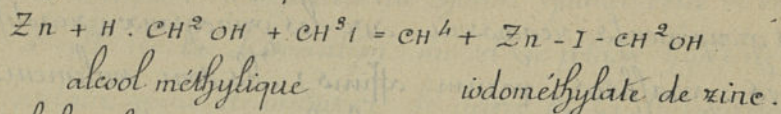
2°. Il est préférable de décomposer le zinc méthyle par l'eau.



3°. On traite l'iodure de méthyle par le couple zinc-cuivre (Gladstone);

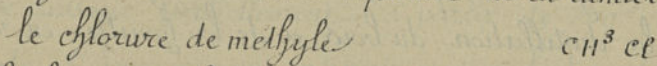
Chimie organique. 3.

c'est du zinc sur lequel se dépose le métal d'une solution à 2% de sulfate de cuivre, et qui sert pour les réactions d'hydrogénation, et de substitution inverse surtout. — On lave le couple à l'alcool absolu, puis on le mélange avec de l'alcool absolu et de l'iodure de méthyle et on chauffe légèrement. L'équation est :

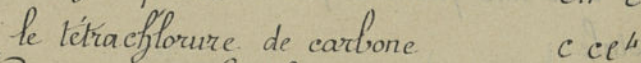
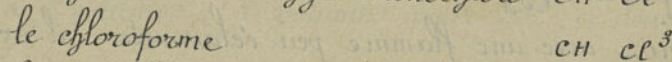
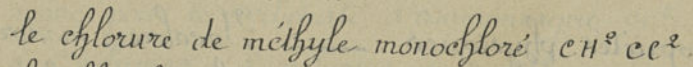


4. M. Berthelot fait passer un courant d'hydrogène sulfuré saturé de vapeurs de sulfure de carbone sur du cuivre porté au rouge dans un tube de porcelaine; mais le gaz renferme une forte proportion d'hydrogène; pour l'en débarrasser, il faut faire la solution alcoolique.

Propriétés chimiques. — Comme il a été dit il n'y a à peu près que le chlore qui attaque le méthane sous la seule influence de la lumière. À la lumière diffuse on a :



l'action se continue à la lumière solaire, on a :



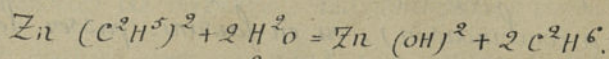
De l'éthane. Préparations. L'éthane $\text{CH}^3 - \text{CH}^3$ ou C^2H^6 existe dissous dans le pétrole brut. On peut l'obtenir par le procédé général que nous avons vu :

1. Action du sodium sur l'iodure de méthyle.

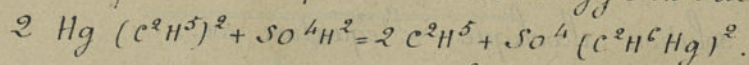
2. On le prépare pur par l'action du potassium sur l'acétonitrile CH^3CN ce qui donne du cyanure de potassium.

3. Par l'électrolyse de l'acétate de potasse, ou même de l'acide acétique au moyen d'un appareil simple; au pôle positif on a de l'hydrogène; au pôle négatif, un mélange d'éthane et d'acide carbonique qu'on absorbe par la potasse.

4. Par l'action de l'eau sur le zinc éthylique (procédé général); mais la réaction est très-vive :



Elle est moins vive quand on emploie le mercure éthylique et l'acide sulfurique.



Propriétés. — C'est un gaz incolore et inodore. L'alcool en dissout son volume à la température ordinaire; le chlore le transforme en chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ et en chlorure d'éthyle chloré CH^3CHCl^2 (différent de la liqueur des Hollandais $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Cl}$).

Du propane. Préparations. — Le propane a pour formule $\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$; on a à la fois le groupement CH^3 et le groupement CH^2 . Ce corps existe aussi en dissolution dans le pétrole brut

1^o. On l'obtient par l'action du zinc et de l'acide sulfurique très étendu sur l'iodure de propyle qui est réduit par l'hydrogène naissant.

2^o. Par l'action de l'acide iodhydrique sur tous les corps en C^3 ; l'acide leur enlève tous les Cl , Br , I , O , etc qui peuvent s'y trouver, par exemple:

l'iodure d'allyle non saturé — $\text{CH}^2\text{I} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

le cyanure d'éthyle — $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CAz}$.

l'acétone — $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$.

la glycérine — $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$.

Propriétés. — C'est un gaz qui brûle avec une flamme assez éclairante, mais il n'est pas entièrement pur. Peu soluble dans l'eau, mais l'alcool en dissout 6 fois son volume. Le chlore l'attaque à la lumière diffuse, on a deux produits monosubstitués:

le chlorure de propyle $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$

le chlorure d'isopropyle $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CH}^3$.

Le premier donne un alcool primaire; le second un alcool secondaire, il y a donc une différence entre ces deux groupements.

Des butanes. 1^o. Butane normal. — Il existe deux butanes.

Le butane normal ou linéaire: $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ existe dans le pétrole.

On l'obtient:

1^o par l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle; le zinc enlève l'iode à deux molécules $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{I}$ $\text{I} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ les restes des deux molécules se soudent (Frankland). La réaction a lieu à 150° ; le gaz est mélangé d'un peu d'éthane.

2^o En chauffant avec l'acide iodhydrique.

soit de l'acide butyrique $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$

soit de l'acide succinique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$

O^2H est remplacé par H^2 (M^r. Berthelot)

L'alcool à 14° en dissout 18 volumes. Il bouillit à $+1^\circ$. Le chlore l'attaque en donnant des produits de substitution.

2^o. Isobutane. — L'isobutane a pour formule $(\text{CH}^3)^3\text{CH}$ (triméthylméthane) On a ici le nouveau groupement CH .

On l'obtient par l'action du zinc et de l'eau sur l'iodure de butyle tertiaire $(\text{CH}^3)^3\text{CI}$ ou bien sur l'iodure de butyle $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{I}$ obtenu lui-même par

Chimie organique. A.

l'action de l'alcool butylique de fermentation sur l'iodure de phosphore.

C'est un gaz incolore, liquéfiable à -18° ; son isomère l'est à $+1^{\circ}$. Le chlore se substitue de préférence à l'hydrogène qui se trouve seul; il se forme le chlorure de l'alcool d'où on est parti. C'est là une propriété générale.

Des pentanes. 1.° Pentane normal. — On connaît les trois pentanes qu'indique la théorie. Le pentane normal ou linéaire: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ est liquide; il bout de 37 à 39° et brûle avec une flamme éclairante. Le chlore attaque le groupe CH_3 et le groupe CH_2 ; il donne les chlorures d'alcool primaire ou secondaire.

2.° Isopentane. — L'isopentane $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ donne un alcool;

c'est l'alcool amylique de fermentation $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$. L'isopentane est un liquide incolore, d'odeur étherée; bout à $+30^{\circ}$.

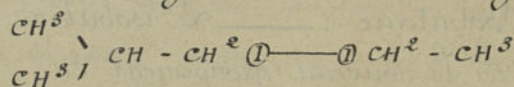
3.° Tétraméthylméthane. — Le tétraméthylméthane $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ s'obtient par l'action du zinc méthyle sur l'iodure de butyle tertiaire $(\text{CH}_3)_3\text{C-I}$ où l'iode est remplacé par CH_3 . C'est un liquide mobile qui bout à $+9^{\circ}$, et qui cristallise à -20 en lamelles; les deux autres isomères n'ont pas été solidifiés. Il ne peut donner qu'un seul dérivé monochloré.

Des hexanes. 1.° Hexane normal. — Il y a cinq hexanes. Le hexane normal $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ se trouve dans la distillation fractionnée des pétroles d'Amérique. On l'obtient quand on chauffe l'acide subérique $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ avec la baryte; il se forme du carbonate de baryte, et il reste C_6H_{14} .

On peut aussi chauffer l'acide iodhydrique et l'iodure d'hexyle secondaire $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHI} - \text{CH}_3$ qui s'obtient par l'action de HI sur la mannite $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$. On réduira cet iodure soit par HI, soit par le zinc et l'acide sulfurique soit par le couple zinc-cuivre.

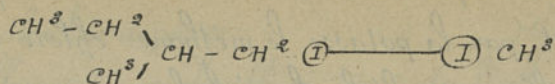
C'est un liquide insipide, d'odeur faible, qui bout à 69° . Le chlore donne deux chlorures; mais le brome ne donne qu'un bromure secondaire.

2.° Isohexane. — L'isohexane, découvert par M.° Wurtz, s'obtient par l'action du sodium sur le mélange d'iodure d'isobutyle et d'iodure d'éthyle

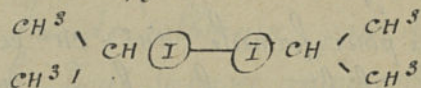


3.° Méthyl-diéthylméthane. — Le méthyl-diéthylméthane s'obtient par l'action du sodium sur le mélange d'iodure d'amyne inactif et d'iodure

de méthyle :



4^o: Tétraméthyléthane. — Le tétraméthyléthane, par l'action du sodium sur deux molécules d'iodure d'isopropyle :



5^o: Triméthyléthylméthane. — Le dernier est le triméthyléthylméthane : $(\text{CH}^3)_3\text{C} - \text{C}^2\text{H}^5$.

Appareils à distillations fractionnées. — Les hydrocarbures suivants n'ont pas d'importance spéciale ; on peut les obtenir par le procédé général, et ils existent dans le pétrole jusqu'à $\text{C}^{16}\text{H}^{34}$.

On les retire du pétrole par la distillation fractionnée. — Würtz a eu le premier l'idée de remplacer la cornue de distillation par un ballon dans lequel on introduit un tube à boules où se condense la majeure partie de la vapeur du liquide.

Cet appareil a été notablement perfectionné ; au tube de Würtz on a ajouté un grand nombre de boules, chacune étant fermée par une petite toile en platine laissant la vapeur monter et empêchant le liquide, résultat de la condensation, de retomber. Ces boules communiquent latéralement par des tubes capillaires.

6^e Leçon.

Hydrocarbures bivalents.

Loi de la déshydrogénation des hydrocarbures saturés. — Nous venons d'étudier les principaux hydrocarbures saturés dont la formule générale est $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. Si on enlève à ces corps un certain nombre d'atomes d'hydrogène, on obtient des composés qui ont la propriété de reprendre cet hydrogène, ou bien d'autres éléments univalents quand on les place dans des conditions convenables. Nous allons étudier ceux de ces composés obtenus en enlevant deux atomes d'hydrogène aux paraffines ; on les appelle oléfines ; leur formule générale est C^nH^{2n} .

L'expérience montre que le méthane CH_4 ne donne pas d'hydrocarbure CH_2 ;

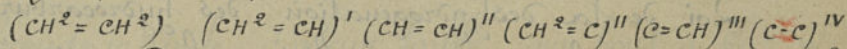
Chimie organique H.

ce corps n'existe pas. Quand on essaie de l'obtenir par les procédés généraux, c'est-à-dire en traitant par la potasse le méthane chloré ou iodé, ou bien en chauffant avec de l'acide sulfurique l'alcool méthylique, on n'obtient pas le méthylène CH^2 , mais des polymères et des composés différents.

Mais à l'éthane C^2H^6 on peut enlever deux H : le corps C^2H^4 existe à l'état de liberté ; il a pour formule $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$ et n'a pas d'isomère ; on l'appelle éthylène. Il n'existe qu'un seul éthylène à formule symétrique $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$. C'en est à dire que l'on n'a jamais pu obtenir un éthylène dont la formule fut $\text{CH}^3 - \text{CH}$ malgré toutes les tentatives faites : par exemple en traitant par le sodium le chlorure d'éthylidène $\text{CH}^3 - \text{CHCl}^2$ on a l'éthylène symétrique $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$; ou bien en faisant réagir sur l'éthylène $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$ l'acide hypochloreux HOCl , on obtient le composé $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2\text{Cl}$ alcool et chlorure ; le chlore s'est fixé sur un des atomes de carbone et l'oxygène sur l'autre ; et c'est bien ce corps, car par l'oxydation on arrive à l'acide monochloracétique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2\text{Cl}$. Donc il n'y a qu'un seul éthylène symétrique $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$.

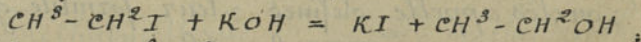
Dans l'éthylène, le carbone paraît trivalent : chaque atome de carbone est lié à deux atomes d'hydrogène et à l'autre atome de carbone. Comme le corps existe à l'état libre, il est naturel de penser que sa molécule est saturée. On a admis, pour représenter les faits simplement, et dans un but de généralisation évident, qu'il y a une sorte de saturation supplémentaire entre les deux atomes de carbone, cette saturation ayant une grande tendance à disparaître pour faire place à une saturation ordinaire. On écrit donc sur la formule que les deux atomes de carbone échangent deux atomicités : $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$.

Toutes les fois qu'un hydrocarbure saturé perd deux atomes H, c'est toujours deux atomes liés à deux C voisins, et non point deux atomes liés au même C. Tous les hydrocarbures non saturés bivalents sont des éthylènes substitués ; on a les groupements fonctionnels suivants :

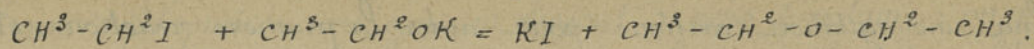


De l'Éthylène. Préparations. — L'éthylène, hydrocarbure générateur s'obtient :

1°. En traitant par la potasse l'iodure d'éthyle $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{I}$; on enlève I et H aux deux groupements carbonés ; les restes s'unissent. Si la potasse est aqueuse, il y a en même temps production d'alcool :



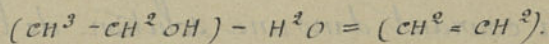
si la potasse est en solution alcoolique, il y a production d'éther ; on a en effet :



alcoolate de potasse

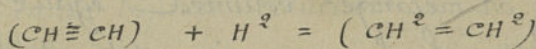
éther ordinaire

2° Habituellement, on chauffe à 170° de l'alcool avec deux fois son poids d'acide sulfurique. La réaction est tumultueuse; il faut avoir soin de mettre au fond du ballon du sable ou de la vaseline. On emploie des flacons lavés à l'eau et potasse, car il se dégage de l'acide sulfureux; puis des flacons à acide sulfurique pour retenir l'éther et l'alcool. Tout se passe comme si l'alcool était simplement déshydraté:

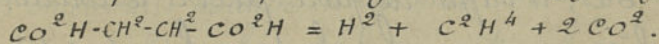


3° On peut traiter par le couple zinc-cuivre, le chlorure ou le bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$; le brome est enlevé; il reste l'éthylène.

4° On peut fixer de l'hydrogène sur l'acétylène en chauffant les deux gaz au rouge sombre:



5° Enfin l'électrolyse de l'acide succinique donne au pôle positif de l'éthylène et de l'acide carbonique: au pôle négatif, de l'hydrogène:



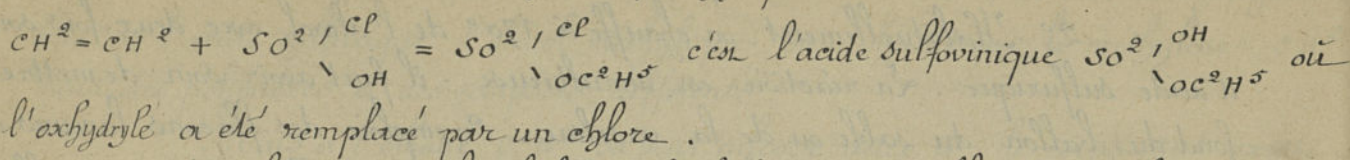
Propriétés. — L'éthylène est un gaz incolore à odeur légèrement suffocante qui brûle avec une flamme éclairante. Il se forme dans la distillation sèche d'un grand nombre de corps; le gaz d'éclairage en contient une forte proportion. L'eau ne le dissout pas; l'alcool en dissout 3,5 volumes. Il est liquéfiable à -110° et sous une forte pression; on l'emploie alors pour liquéfier les gaz permanents.

Combinaisons avec les acides. — L'acide azotique fumant et le permanganate de potasse le transforment en acide oxalique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$. Si on emploie comme oxydant l'acide chromique, on a l'aldéhyde $\text{CH}^3 - \text{COH}$ dont la formation doit avoir été précédée par celle de l'alcool $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{OH}$ résultant d'une simple hydratation, puis l'acide acétique $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$.

Avec l'anhydride sulfurique, l'éthylène donne l'anhydride éthionique $\text{C}^2\text{H}^4 (\text{SO}^3)^2$ que l'eau transforme en acide éthionique $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{SO}^3\text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{SO}^3\text{H} \end{matrix}$.

L'acide sulfurique fumant donne l'acide iséthionique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{SO}^3\text{H}$; c'est un isomère d'un autre acide obtenu avec l'acide sulfurique simplement concentré, non fumant, qu'on appelle acide sulfovinique: $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{SO}^3\text{H}$; ce dernier distillé avec de l'eau se dédouble en alcool ordinaire et acide sulfurique;

il faut une agitation continue pour aider la première réaction. Avec l'acide chlorosulfurique, on obtient l'acide chlorosulfatéthylrique :



Sous l'action de la chaleur, l'éthylène se dédouble en acétylène et hydrogène; la décomposition est limitée par la réaction inverse. L'éthylène se combine aisément avec les radicaux bivalents, ou avec deux radicaux univalents: si on en fait passer un courant dans une solution de bromure ferreux Fe Br^2 , on obtient des cristaux verts déliquescents ayant pour composition $\text{C}^2\text{H}^4 \text{Fe Br}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$; on a un composé analogue, en poudre verdâtre, avec le protochlorure de platine $\text{C}^2\text{H}^4 \text{Pt Cl}^2$.

Combinaisons chlorées, bromées, iodées. — Il se combine facilement avec le chlore; si on mélange volumes égaux des deux gaz, on a une condensation en gouttelettes huileuses qui constituent la liqueur des Hollandais $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Cl}$. De même avec le brome on a le bromure d'éthylène huileuse $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$; il suffit de faire passer le courant gazeux dans le brome qui absorbe l'éthylène, mais non les hydrocarbures saturés, propriété utilisée dans l'analyse des gaz. L'action de l'iode est plus lente; elle donne des cristaux blancs, fondant à 80° . On aide l'action en prenant une bouillie d'alcool et d'iode.

Citons encore le chloriodure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{I}$ que l'on obtient de la façon suivante: on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'iode en suspension; quand l'iode a disparu complètement, on remplace le courant de chlore par un d'éthylène.

Enfin, l'éthylène donne avec les hydracides les éthanes chlorés, bromés, etc.

Du propylène. — Préparations. — Le propylène, ou méthyléthylène, a pour formule: $\text{CH}^3 - (\text{CH} = \text{CH}^2)$. On l'obtient dans la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur rouge; mais il n'est jamais pur.

On peut faire réagir le zinc et l'acide chlorhydrique étendu sur l'iodure d'allyle qui n'est autre chose que le propylène iodé $\text{CH}^2\text{I} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Il se forme encore du propylène: dans la déshydratation de l'alcool isopropyle ^{que} $\text{CH}^3 - \text{CH OH} - \text{CH}^3$ par le chlorure de zinc fondu; dans la préparation de l'iodure d'allyle au moyen de l'iodure de phosphore et de la glycérine; on l'isole en le faisant absorber par le brome.

Propriétés. — C'est un gaz incolore à odeur alliée, qui brûle

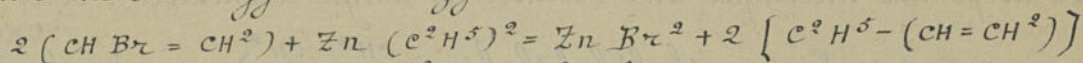
avec une flamme fuligineuse. L'eau en dissout à zéro $\frac{1}{2}$ volume; on peut le recueillir sur l'eau salée; l'alcool en dissout 12 volumes. L'acide sulfurique concentré en dissout 200 volumes, ce qui distingue le propylène de l'éthylène; on obtient ainsi l'acide isopropylsulfurique $\text{SO}_2 - \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OC}^2\text{H}_7 \end{matrix}$ correspondant à l'acide sulfovinique. Cet acide, distillé avec l'eau, donne l'alcool isopropylique.

Le propylène se combine facilement au chlore, au brome, à l'iode.

On ne lui connaît pas d'isomère bien certain.

Des butylènes — On connaît trois butylènes; il n'y a que deux butanes.

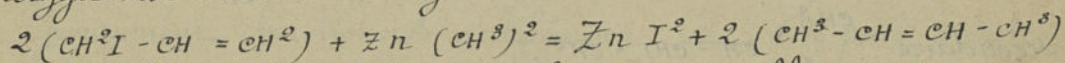
1^o L'éthyléthylène a pour formule: $\text{C}^2\text{H}^5 - (\text{CH} = \text{CH}^2)$. On l'obtient par l'action du zinc éthyle sur l'éthylène bromé:



c'est un gaz qui se condense en un liquide bouillant à -5° .

2^o Le diméthyléthylène symétrique a pour formule $\text{CH}^3 - (\text{CH} = \text{CH}) - \text{CH}^3$. En chauffant avec du sodium de l'iodure d'allyle et de l'iodure de méthyle:

$(\text{CH}^3\text{I} + \text{CH}^2\text{I} - \text{CH} = \text{CH}^2)$ on devrait obtenir le carbure: $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ ou le premier butylène, tandis que l'on obtient le second: la réaction est très-vive, il y a transposition moléculaire. Le même fait se produit dans la réaction du zinc méthyle sur l'iodure d'allyle:



Enfin on a ce butylène et le suivant dans l'action du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique de fermentation.

3^o Le diméthyléthylène dissymétrique, ou isodiméthyléthylène a pour formule $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}^2 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$. On l'obtient en chauffant avec la potasse alcoolique

l'iodure d'isobutyle $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}^2\text{I} \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ ou bien l'iodure de butyle tertiaire:

$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CI} - \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$; on enlève un H et un I à deux c voisins.

C'est le seul des trois butylènes qui se combine à froid à l'acide chlorhydrique, il bout à -6° .

Des amylènes. — Il existe cinq amylènes ou pentylènes C^5H^{10} .

1^o Le propyléthylène: $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ s'obtient par l'action du zinc éthyle sur l'iodure d'allyle, ou propylène iodé (Würtz).

Chimie organique. 11

Il bout à 40°.

2° L'isopropyléthylène $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ se produit par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de l'alcool amylique de fermentation inactif dont la formule est $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{CH} - \text{CH}^2 = \text{CH}^2 \text{OI}$

Il bout à 21°.

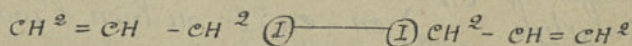
On obtient les trois autres amyliènes en chauffant l'alcool amylique de fermentation avec du chlorure de zinc qui est un déshydratant;

3° Le méthyléthyléthylène $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyli secondaire; bout à 39°.

4° L'isométhyléthyléthylène $\begin{matrix} \text{CH}^3 - \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{C} = \text{CH}^2$ obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de l'alcool amylique de fermentation actif; bout à 32°.

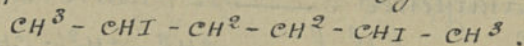
5° Le triméthyléthylène $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^3$ obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure tertiaire $\begin{matrix} \text{CH}^3 - \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{CI} - \text{CH}^3$ ou sur l'iodure secondaire $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{CH} - \text{CHI} - \text{CH}^3$.

Diallyle, deux fois la fonction éthylénique. — Nous placerons ici le diallyle, bien que ce soit un hydrocarbure quadrivalent, parce que sa molécule est la réunion de deux molécules de propylène. En chauffant un alliage d'étain et de sodium avec de l'iodure d'allyle l'atome d'iode est enlevé et les restes de deux molécules se soudent:



La molécule comprend deux fois le groupe éthylénique; c'est donc un exemple d'un composé où la même fonction entre plus d'une fois.

Le diallyle est un carbure étheré; il s'allie avec le chlore ou le brome. Il est susceptible de fixer une fois HI, ou deux fois lorsqu'il y a excès de cet acide, auquel cas on a le diiodhydrate de diallyle:



7^e Leçon

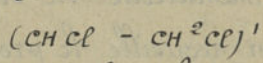
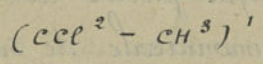
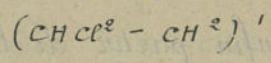
Hydrocarbures quadrivalents

Préparation générale de ces hydrocarbures. — Nous avons vu qu'en faisant réagir la potasse alcoolique sur des corps ayant pour formule générale : $C^n H^{2n+1} Cl$, $C^n H^{2n+1} Br$, ou $C^n H^{2n+1} I$ on peut enlever l'atome de chlore, de brome ou d'iode, et un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone voisin ; on arrive ainsi à un hydrocarbure bivalent. Cette réaction est tout-à-fait générale. On peut même partir d'un iodure de composition $C^n H^{2n} I^2$, et enlever les deux I par le sodium ou l'argent.

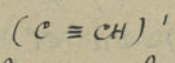
Si l'on opère sur un composé contenant deux atomes de Cl de Br, ou de I, on peut enlever, par une action suffisamment prolongée de la potasse alcoolique, ces deux atomes, et aussi deux atomes H liés à des atomes de carbone voisins. On arrive, ainsi à un hydrocarbure non saturé quadrivalent, dont la formule générale est $C^n H^{2n-2}$.

Ces composés ont reçu le nom de carbures acétyléniques parce que le premier terme de la série s'appelle acétylène.

Groupement fonctionnel acétylénique. — On peut prendre comme point de départ un composé contenant l'un des trois groupements qui suivent :



En poussant suffisamment loin l'action de la potasse alcoolique, on enlève les deux Cl, et deux H ; on arrive au même groupement :



qui a reçu le nom de groupement fonctionnel acétylénique. Nous verrons plus loin que l'atome d'hydrogène qui y figure possède une propriété spéciale, qui caractérise tous les hydrocarbures quadrivalents dont la molécule contient ce groupement.

On peut admettre qu'il y a dans ce groupement fonctionnel, entre les deux atomes de carbone, une triple liaison, de même que nous avons admis une double liaison dans le groupement éthylénique.

Chimie Organique 5.

De l'acétylène, Synthèse. — Le premier terme de la série, l'acétylène, a pour formule brute : C^2H^2 . — On peut l'écrire : $CH \equiv CH$ ou mieux : $H - (C \equiv CH)$.

M^r. Berthelot a indiqué la formation synthétique de ce corps en partant des éléments, le charbon et l'hydrogène : on fait éclater l'arc voltaïque dans une atmosphère d'hydrogène ; les deux charbons forment des tubes servant à amener l'hydrogène et à laisser dégager les gaz. La formation de l'acétylène est mise en évidence par un réactif sensible : c'est le précipité rouge d'acétylure cuivreux que l'on obtient en faisant passer un courant d'acétylène dans une solution de sous-chlorure de cuivre ammoniacal.

Préparations. — Il se produit de l'acétylène par l'action de l'étincelle sur tous les mélanges gazeux renfermant du carbone et de l'hydrogène par exemple sur un mélange de cyanogène et d'hydrogène : $C^2Az^2 + H^2 = C^2H^2 + Az^2$.

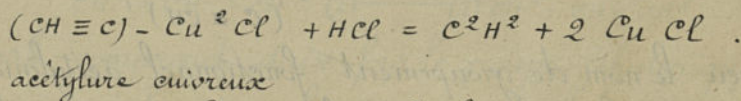
Il se produit également dans la combustion incomplète de la plupart des matières organiques.

On prépare l'acétylène par l'un des procédés suivants :

1^o (Procédé général). On traite le bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ par la potasse alcoolique ; on enlève ainsi les deux Br et deux H. Il reste C^2H^2 ;

2^o On peut faire passer des vapeurs de chloroforme dans un tube plein de cuivre chauffé au rouge ; le chlore se combine au cuivre ; si l'on prend deux molécules : $2 CHCl^3$, le chlore disparaissant, il reste C^2H^2 ;

3^o On peut enfin partir de l'acétylure cuivreux ; on le fait en aspirant à travers la solution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre, du gaz d'éclairage incomplètement brûlé ; on recueille le précipité, on le lave à l'eau bouillie, et on le chauffe dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique ; l'acétylène se dégage. La réaction se représente de cette façon :



Propriétés. — L'acétylène brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, et produit un abondant dépôt de charbon. Son odeur, qui appartient à tous les composés acétyléniques est spéciale et très désagréable. L'eau dissout son volume de ce gaz ; l'alcool six volumes.

Nous avons vu précédemment que l'acétylène se combine au rouge sombre à l'hydrogène, et donne l'éthylène, si l'hydrogène est en excès, on peut

même remonter à l'éthane ; mais la combinaison est beaucoup plus facile avec l'hydrogène naissant ; par exemple, une solution ammoniacale de sulfate de protoxyde de chrome, qui absorbe l'acétylène s'oxyde au dépens des éléments de l'eau ; l'hydrogène naissant se fixe sur l'acétylène, et on a un dégagement d'éthylène.

L'acétylène maintenu longtemps au contact de l'air en présence d'une solution de potasse, s'oxyde lentement se transforme en acide acétique qui se combine à la potasse. On a aussi de l'acide acétique si l'on emploie l'acide chromique comme oxydant. Mais l'oxydation se fait plus rapidement et plus complètement avec le permanganate de potasse ; on a alors l'acide oxalique.

L'acétylène fixe l'azote sous l'action de l'étincelle électrique, et donne de l'acide cyanhydrique.

Avec le chlore, il y a réaction très-vive à la lumière diffuse ; aussi il est préférable d'employer le chlore faiblement combiné, comme par exemple dans le perchlorure d'antimoine $SbCl^5$ ou celui de phosphore PCl^5 , où deux atomes de chlore abandonnent facilement la molécule. Faisons passer le courant d'acétylène dans du perchlorure d'antimoine ; nous aurons d'abord le composé $SbCl^5.C^2H^2$ en le distillant, nous obtiendrons le composé éthylénique $CHCl = CHCl$, liquide mobile qui bout à 55° , et se décompose au rouge sombre : $C^2H^2Cl^2 = C^2 + 2HCl$.

En le chauffant à 100° avec de la potasse alcoolique, on a de l'acétate.

Si l'on emploie un excès de perchlorure d'antimoine, on obtient un tétrachlorure $CHCl^2 - CHCl^2$, liquide bouillant à 147° ; par l'action de la potasse alcoolique, on a d'abord l'éthylène trichloré $CCl^2 = CHCl$, et ensuite l'acide glycolique $CO^2H - CH^2OH$.

Combinaisons métalliques des carbures acétyléniques. — La propriété la plus caractéristique de l'acétylène et des hydrocarbures acétyléniques, est de pouvoir échanger un atome d'hydrogène contre une valence métallique. — Ainsi, nous avons vu la formation du précipité rouille d'acétylure cuivreux : $(C \equiv CH) - Cu^2Cl$. — On a avec l'argent une combinaison de formule plus simple : $CH \equiv CAg$; il suffit de faire passer le courant d'acétylène dans une dissolution concentrée d'azotate d'argent ammoniacal. — Si l'on chauffe, dans une cloche courbe de l'acétylène avec du potassium ou du sodium, il y a une vive incandescence qui indique la formation d'acétylures C^2KH ou C^2K^2 composés qui se détruisent au contact de l'eau et régénèrent l'acétylène.

Les acétylènes chloré, bromé, iodé, sont spontanément inflammables, et ne peuvent pas s'obtenir directement.

Chimie organique 5.

Polymérisation — L'acétylène, comme les autres carbures non-saturés, possède la propriété de se polymériser facilement par la simple action de la chaleur; on arrive ainsi à un composé important, la benzine C^6H^6 ou triacétylène; on reconnaît cette benzine, en la traitant par l'acide azotique fumant, ce qui donne la nitrobenzine; on chauffe ensuite dans une cornue ^{avec} de l'acide acétique de la limaille de fer, ce qui réduit la benzine et donne l'aniline, coloration violette caractéristique avec le chlorure de chaux. Mais la benzine, quoique polymère de l'acétylène, n'est pas un carbure acétylénique; ses propriétés sont absolument distinctes.

De l'allylène. Préparations. — Le second terme de la série est l'allylène, ou méthylacétylène, qui a pour formule: $CH^3 - (C \equiv CH)$. Ce n'est autre chose que l'acétylène où l'atome d'hydrogène lié au groupement fonctionnel est remplacé par le groupe méthyle CH^3 . Mais il y a encore l'hydrogène fonctionnel et il est encore ici remplaçable par une valence métallique.

On obtient l'allylène par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de propylène: $CH^3 - CHBr - CH^2Br$: on enlève d'abord un H et un Br, ce qui conduit à l'un des deux composés: $CH^3 - CBr = CH^2$ ou $CH^3 - CH = CHBr$; en poussant plus loin l'action de la potasse, il y a encore élimination de HBr, et on arrive à l'allylène. On peut du reste obtenir ce corps en partant de l'acétone, par un procédé général que nous allons voir.

L'allylène est un gaz, d'odeur alliagée, qui brûle avec une flamme plus éclatante et plus fuligineuse que celle de l'acétylène. L'alcool en dissout 30 fois son volume. Le permanganate de potasse l'oxyde à froid, ce qui donne naissance à trois acides: l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide malonique.

Le précipité avec le sous-chlorure de cuivre ammoniacal est jaune et a pour formule $(CH^3 - C \equiv C)^2 Cu^2$; avec l'azotate d'argent ammoniacal on a un précipité blanc $CH^3 - C \equiv C Ag$.

L'acide sulfurique concentré dissout l'allylène; la solution bouillie avec l'eau donne l'acétone. On obtient la combinaison sodique $CH^3 - C \equiv C Na$ en faisant passer le courant gazeux dans de l'éther, et ajoutant peu à peu du sodium; il se forme en même temps du propane. La réaction se représente de la façon suivante: $5 C^3H^4 + 4 Na = 4 C^3H^3 Na + C^3H^8$. Cette combinaison sodique fixe l'acide carbonique, ce qui donne le tétrolate de soude: $CH^3 - C \equiv C CO^2 Na$.

Les hydrocarbures suivants sont liquides; pour les préparer, on part de l'acétone, par exemple de $CH^3 - CH^2 - CO - CH^3$; on la traite par le perchlorure

de phosphore, ce qui substitue Cl^2 à O ; on enlève ensuite 2HCl par la potasse alcoolique, ce qui donne l'éthylacétylène: $\text{C}^2\text{H}^2 - (\text{C} \equiv \text{CH})$.

Hydrocarbures quadrivalents non acétyléniques. — Mais il existe des hydrocarbures quadrivalents non acétyléniques; nous en avons vu un exemple dans le diallyle qui est deux fois éthylénique; un autre composé éthylénique est un dérivé du butane normal $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ qui se produit dans l'action de l'acide formique sur l'érythrite.

Le crotonylène $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$ est de l'acétylène dont les deux H sont remplacés par des méthyles CH^3 ; il n'y a donc pas de combinaison possible avec les métaux, puisqu'il n'y a plus l'hydrogène acétylénique.

Il en est de même du valérylène obtenu par M. Reboil par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'amylène.

Carbure diacétylénique. — Mais la fonction acétylénique peut se rencontrer deux fois sur le même corps; tel est le dipropargyle: $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$. C'est un hydrocarbure octovalent que l'on obtient en distillant le tribromure d'allyle avec un excès de potasse alcoolique; on a ainsi un diallylène bibromé que l'on traite encore par la potasse sèche. C'est un isomère de la benzine, mais ses propriétés sont absolument distinctes de celles de la benzine; ainsi il peut fixer Cl^8 , la benzine ne fixe pas plus de Cl^6 .

Enfin, on peut trouver à la fois la fonction éthylène et la fonction acétylène, comme dans le valylène. C^5H^6 ou $(\text{CH}^2 = \text{CH}) - \text{CH}^2 - (\text{C} \equiv \text{CH})$ sexivalent.

8^e Leçon

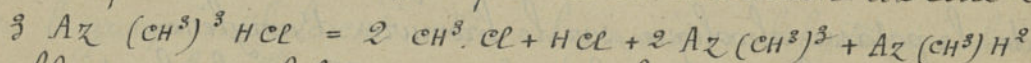
Chlorures, bromures, iodures primaires.

Grouperments fonctionnels. — Nous avons maintenant à étudier les fonctions: chlorures, bromures, et iodures primaires, caractérisées par les groupements: $(\text{CH}^2\text{Cl})'$ $(\text{CH}^2\text{Br})'$ $(\text{CH}^2\text{I})'$; ces fonctions correspondent à la fonction alcool primaire $(\text{CH}^2\text{OH})'$ par le remplacement de l'oxyhydrile par Cl , Br ou I .

Chlorure de méthyle. — Le premier terme de la série est le chlorure de méthyle, dont la formule est $\text{H} - \text{CH}^2\text{Cl}$ ou CH^3Cl . Nous avons

vu déjà que ce corps gazeux est le premier produit de l'action ménagée du chlore sur le gaz des marais. Il se forme dans l'action du sel marin et de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique; il est plus simple d'employer l'acide chlorhydrique tout formé, et, en excès, on a la réaction suivante: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. On recueille le chlorure de méthyle sur le mercure ou dans un récipient refroidi, dans lequel on le comprime; on facilite la réaction en ajoutant du chlorure de zinc; nous en verrons plus loin la raison.

On trouve du chlorure de méthyle dans le commerce où on le prépare en chauffant le chlorhydrate de triméthylamine; la molécule se détruit, et donne du chlorure de méthyle, de l'acide chlorhydrique, de la triméthylamine et de la monométhylamine qui se condensent; la formule de saturation est celle-ci:



Le chlorure de méthyle est un gaz incolore, à odeur éthérée, qui se condense à -23° ; on l'utilise comme réfrigérant car un courant d'air rapide passant à travers le liquide abaisse la température à -70° . Il est également utilisé dans la préparation des couleurs d'aniline.

Bromure de méthyle. — Le bromure de méthyle $\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$ n'offre aucun intérêt; Bunsen l'a obtenu pour la première fois en chauffant le bromure basique de cacodyle: $\text{As} (\text{CH}_3)^2 (\text{OH})^2 \text{Br}$.

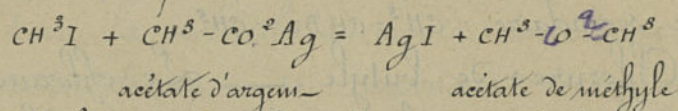
Iodure de méthyle. — L'iodure de méthyle $\text{H}-\text{CH}_2\text{I}$ est, au contraire fréquemment employé dans les laboratoires; c'est un moyen commode de transporter le méthyle CH_3 ; c'est un liquide incolore ou légèrement coloré en brun par l'action de la lumière, insoluble dans l'eau, dont la densité à zéro est 2,19, et qui bout à 44° .

Il a été obtenu par Dumas et Peligot par l'action de l'iodure de phosphore sur l'alcool méthylique; un ballon chauffé au bain-marie contient l'alcool et du phosphore amorphe; il est fermé par un bouchon que traverse une allonge remplie de verre pilé mélangé d'iode. Enfin cette allonge communique avec un tube qui peut être refroidi: les vapeurs d'alcool pénétrant dans l'allonge, dissolvent l'iode, se condensent, retombent dans le ballon, où l'iode s'unit au phosphore.

Quand il n'y a plus d'iode, ce qu'on reconnaît à la disparition de la couleur violette de l'allonge, on distille le liquide du ballon, et on a l'iodure.

Chauffé avec de l'eau à 100° , l'iodure de méthyle régénère l'alcool et

donne de l'acide iodhydrique. — Il réagit sur les sels d'argent solubles ; il y a double décomposition : formation d'iodure d'argent avec dégagement de chaleur, et production de l'éther correspondant à l'acide employé ; c'est un procédé général de préparation des éthers. Par exemple, on aura :



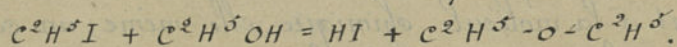
Chlorure d'éthyle. — Le chlorure d'éthyle $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{Cl}$ ou $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ se prépare en chauffant un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool ordinaire avec du chlorure de zinc ; on condense dans un récipient refroidi. Le chlorure de zinc paraît agir autrement que pour absorber l'eau qui résulte de la déshydratation de l'alcool : $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}^3\text{-CH}^2\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$. Le chlorure de zinc dédouble l'alcool, provoque la formation de l'hydrocarbure correspondant qui, à son tour, fixe HCl ; car en opérant avec l'alcool amylique, on recueille du chlorure d'amyle secondaire, et même tertiaire.

Le chlorure d'éthyle brûle avec une flamme bordée de vert ; il est peu soluble dans l'eau, et a pour densité 0,9214.

On obtient le bromure d'éthyle en faisant tomber, par petites portions, du brome sur un mélange d'alcool éthylique et de phosphore amorphe.

Iodure d'éthyle. — L'iodure d'éthyle est beaucoup plus important que les précédents. Il se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur l'alcool éthylique ; mais on le prépare par le procédé décrit à propos de l'iodure de méthyle.

C'est un liquide qui bout à 71° ; il est très réfringent. Sous l'action de la lumière, il se colore en brun par suite de dépôt d'iode ; il se forme alors du butane : $2 \text{C}^2\text{H}^5\text{I} - \text{I}^2 = \text{C}^4\text{H}^{10}$. On accélère la décomposition avec un peu de mercure qui se combine à l'iode. Insoluble dans l'eau, il est miscible à l'alcool et l'éther. Chauffé avec 15 fois son poids d'eau, il régénère l'alcool et donne HI ; c'est la réaction inverse de celle qui lui donne naissance ; mais s'il y a peu d'eau, on obtient de l'éther résultant de l'action de l'alcool qui vient de se former sur le reste de l'iodure ; la formule suivante en rend compte :



En versant de l'iodure d'éthyle dans une dissolution alcoolique d'un sel d'argent, on a un précipité d'iodure d'argent et la liqueur contient l'éther correspondant à l'acide du sel d'argent ; tout se passe comme avec l'iodure de méthyle.

Chimie organique 5.

Chlorure de Propyle. — On obtient le chlorure de propyle $C^2H^5 \cdot CH^2 \cdot Cl$ par l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool propylique, ou du chlore sur l'iodeure de propyle. De même le bromure et l'iodeure. Mais le bromure offre cette particularité que chauffé avec un peu de chlorure d'aluminium, il se transforme en bromure secondaire : $CH^3 \cdot CHBr \cdot CH^3$.

Chlorures de butyle. — Le chlorure de butyle normal : $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot Cl$ s'obtient en partant de l'alcool butylique normal ; c'est un liquide qui bout à $+77^\circ$.

Le chlorure d'isobutyle est encore primaire ; il est isomérique du précédent et a pour formule : $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CH^2 \cdot Cl$ on le prépare au moyen de l'alcool butylique de fermentation, ou alcool isobutylique $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CH^2 \cdot OH$.

Il en est de même des bromures et des iodeures.

Chlorures d'amyle. — On rencontre maintenant un nombre de plus en plus grand d'isomères ; mais le procédé de préparation reste le même. Par exemple, on a trois chlorures de pentyle, suivant que l'on part de l'alcool amylique normal qui conduit au chlorure normal $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot Cl$; de l'alcool amylique de fermentation inactif ; l'alcool de fermentation est un mélange de deux alcools dont l'un a pour formule $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH$ et conduit au chlorure d'isopentyle, ou chlorure d'amyle ordinaire inactif ; enfin, en partant de l'alcool amylique actif on a le chlorure d'amyle actif $\begin{matrix} CH^3 \cdot CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH^2 \cdot Cl$.

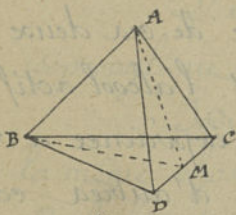
Du pouvoir rotatoire. — On dit qu'un alcool est actif quand il possède un pouvoir rotatoire.

On sait qu'il y a deux sortes de pouvoirs rotatoires :

1^o Le pouvoir rotatoire cristallin qui appartient au quartz, au cinabre au chlorate de sodium : il est dû à la structure cristalline de la substance, les molécules exercent des actions dissymétriques sur les vibrations lumineuses, en effet le chlorate de sodium une fois dissous ne possède plus la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière.

2^o Le pouvoir rotatoire moléculaire, dont la notion est due à Biot, appartient à la molécule chimique elle-même ; un corps qui le possède dévie le plan de polarisation de la lumière qu'il soit à l'état solide, à l'état liquide ou à l'état gazeux ; de plus, les dérivés de ce corps possèdent généralement aussi un pouvoir rotatoire.

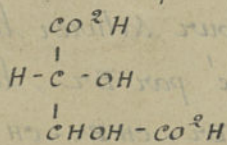
Hypothèse de Messieurs Le Bel et Van't Hof. — Pour expliquer la présence dit pouvoir rotatoire moléculaire dans un certain nombre de composés carbonés, M. M. Le Bel et Van't Hof l'attribuent à une dissymétrie de la molécule : pour tous les composés bien étudiés qui se trouvent dans ce cas, on remarque qu'il y a dans la molécule au moins un atome de carbone asymétrique. Voici l'explication de ce mot : convenons de représenter par un tétraèdre régulier $ABCD$ la molécule du méthane CH_4 ; on sait que les atomes d'hydrogène dans CH_4 jouent le même rôle chimique ; il n'y a pas de prépondérance de l'un sur les autres : ce fait est pour ainsi dire représenté géométriquement par la considération des plans de symétrie du tétraèdre régulier, car si nous figurons le plan passant par l'une quelconque des arêtes et le milieu de l'arête opposée, nous voyons que les 4 atomes d'hydrogène, représentés par les 4 sommets du tétraèdre, sont distribués symétriquement par rapport à ce plan.



Cela étant, remplaçons un atome de H, par exemple celui placé en A par un groupement quelconque ; il y aura encore symétrie des atomes d'hydrogène par rapport à 3 plans : ceux qui passent par les arêtes issues de A et les milieux des arêtes opposées ; le carbone sera dit encore symétrique. Il en sera de même si nous remplaçons un second atome d'hydrogène, par exemple celui placé en B, par un autre groupement quelconque, car il subsistera un plan de symétrie, et un seul : celui précisément qui passe par les deux groupements introduits, et le milieu M de CD.

Mais si nous remplaçons un 3^e atome d'hydrogène par un autre groupement différent des deux premiers, il n'y a plus de plan de symétrie possible ; le carbone est dit alors asymétrique.

Composés organiques actifs. — Considérons maintenant un composé organique de composition bien connue et possédant le pouvoir rotatoire, par exemple l'acide tartrique dont la formule de structure est : $CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$. La molécule présente deux carbones asymétriques qui sont ceux du milieu, on peut écrire en effet la formule de cette façon :



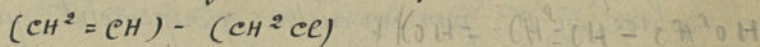
en se reportant au tétraèdre régulier, on dira que l'on a placé en A le groupe CO_2H ;

en B le groupe OH ; en C le groupe $\text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$ ou $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$; en D le quatrième H est resté ; l'atome de carbone est donc asymétrique .

L'acide lactique a pour formule : $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$ l'atome de carbone du milieu est donc asymétrique ; or l'acide lactique dévie le plan de polarisation de la lumière . — La même chose a lieu pour la glucose, etc .

Composés organiques inactifs par compensation . — Revenons aux alcools amyliques ; l'un d'eux a pour formule : $\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\overset{\text{CH}^3}{\text{C}}} - \text{CH}^2\text{OH}$ il y a un atome de C asymétrique ; cet alcool a le pouvoir rotatoire ; on l'appelle actif . Cependant, il y a deux autres alcools qui ont des pouvoirs rotatoires en sens contraire ; M^r Le Bel a supposé que c'était le mélange de ces deux alcools qui constituait l'alcool amylique inactif obtenu en traitant l'alcool actif par du sodium, et qui alors serait inactif par compensation ; l'expérience a vérifié cette hypothèse, qui, du reste, s'applique à un certain nombre d'autres composés organiques, en particulier à l'acide racémique ; on est arrivé effectivement à séparer l'alcool amylique inactif en deux autres actifs en sens contraire par l'action du penicillium glaucum qui détruit l'un en respectant l'autre .

Chlorure d'allyle . — La fonction chlorure primaire peut se trouver dans un même corps avec une autre fonction ; par exemple avec la fonction éthylénique comme dans le chlorure d'allyle, dont la formule de saturation est :



On obtient ce corps en faisant réagir le bichlorure de mercure sur l'iodure d'allyle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{I}$, l'atome d'iode est échangé contre un de chlore . Le chlorure d'allyle se combine à l'acide chlorhydrique et donne le chlorure de propylène $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$. Avec l'acide bromhydrique, on a soit : $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Cl}$; soit $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$ soit leur mélange .

Iodure d'allyle — L'iodure d'allyle se produit par l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine : $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$ dans l'appareil qui a été décrit ; un oxyhydrile est remplacé par I ; les deux autres s'éliminent ; il y a en même temps production de propylène . L'iodure d'allyle forme avec le mercure la combinaison : $\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{HgI}$ qui se décompose facilement si l'on ajoute assez d'iode pour saturer le mercure : $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{I} + \text{HgI}^2$. Avec le brome I est remplacé par Br, le côté éthylénique fonctionne aussi, et l'on a la tribromhydrine : $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$. Enfin l'iodure d'allyle chauffé avec 2 parties d'eau se dédouble en alcool allylique et HI .

Chlorures, bromures, iodures, secondaires et tertiaires.

1^o Les fonctions chlorure, bromure, iodure secondaires sont caractérisées par les groupements fonctionnels suivants : $(CH_2Cl)''$ $(CH_2Br)''$ $(CHI)''$ unis à deux atomes de carbone.

On ne peut donc les trouver qu'à partir de la série propylique en C^3 .

Chlorure d'isopropyle — Le chlorure d'isopropyle $CH^3-CHCl-CH^3$, s'obtient en faisant réagir le bichlorure de mercure sur l'iodure d'isopropyle; ou bien l'acide chlorhydrique sur l'alcool isopropylique $CH^3-CHOH-CH^3$ obtenu en soumettant l'acétone $CH^3-CO-CH^3$ à l'action de l'hydrogène naissant.

L'iodure d'isopropyle; par l'action de l'iodure de phosphore sur l'alcool isopropylique.

Iodure de butyle secondaire — L'iodure de butyle secondaire (c'est la même chose pour le chlorure et le bromure) a pour formule: $CH^3-CH^2-CHI-CH^3$. On l'obtient par l'action de l'iode et du phosphore sur l'érythrite; c'est un alcool tétraatomique qui a pour formule: $CH^2OH-CHOH-CHOH-CH^2OH$. — On l'obtient également en réduisant par l'acide iodhydrique le butylène préparé par la potasse alcoolique.

2^o Les fonctions chlorure, bromure, iodure tertiaires sont caractérisées par les groupements fonctionnels: $(CCl)'''$ $(CBr)'''$ $(CI)'''$ unis à trois atomes de carbone.

On ne peut donc en trouver qu'à partir de la série en C^4 .

Chlorure tertiaire. — Le chlorure de triméthyl carbyle $(CH^3)_3CCl$ a été obtenu en chlorant le carbure $(CH^3)_3C$, ou bien en fixant à 100° HCl sur l'isobutylène $(CH^3)_2=C=CH^2$. Chauffé à 100° avec un excès d'eau, il donne le triméthylecarbinol (alcool correspondant).

Les alcools tertiaires qui correspondent à ces fonctions s'obtiennent tous, comme nous le verrons, par l'action du zinc méthyle ou du zinc éthyle sur les chlorures d'acides; par exemple, on prépare le triméthylecarbinol par l'action du zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle CH^3-COCl .

9^e Leçon.

Fonction éthylénique et fonctions chlorées, bromées, iodées.

Les fonctions que nous avons étudiées dans la dernière leçon peuvent se répéter sur un même composé; ce composé donne alors lieu aux réactions générales de la fonction autant de fois que sa molécule contient de groupements fonctionnels. Nous en avons un exemple dans la série éthylénique.

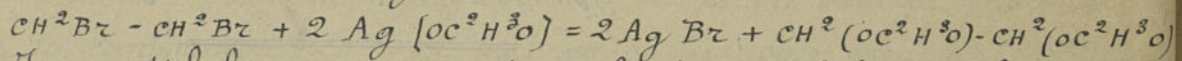
Chlorure d'éthylène. — Le premier terme de la série est le chlorure d'éthylène ou liqueur dea *Hollandia*, obtenu par action directe du chlore sur l'éthylène. Sa formule est $C^2H^4Cl^2$ ou $CH^2Cl - CH^2Cl$; ce corps est donc deux fois chlorure primaire, c'est-à-dire que l'on pourra faire deux fois de suite avec lui les réactions qui ne sont faites qu'une fois avec le chlorure de méthyle.

On prépare directement la liqueur dea *Hollandia* en faisant passer un courant d'éthylène dans un liquide susceptible de dégager du chlore, dans le perchlorure d'antimoine, par exemple, que l'on régénérera en même temps au moyen d'un courant de chlore. On a un liquide huileux bouillant à 84° .

Bromure d'éthylène — Le bromure d'éthylène $CH^2Br - CH^2Br$ est plus important que le chlorure; pour le préparer, il suffit de faire passer un courant d'éthylène dans du brome. — C'est un liquide incolore, solide à 9° bouillant à 131° . Il est insoluble dans l'eau; chauffé à 150° avec un grand excès d'eau il se transforme en glycol, par substitution de l'hydrogène au brome et dégagement d'acide bromhydrique: $CH^2OH - CH^2OH + 2HBr$.

La transformation se fait plus facilement quand on le fait bouillir avec une solution étendue de carbonate de potasse.

Le bromure d'éthylène réagit facilement sur l'acétate d'argent — et sur celui de potassium; il se forme par double décomposition le diacétate du glycol; et du bromure d'argent ou de K



Iodure d'éthylène — On prépare l'iodure d'éthylène en faisant passer un courant d'éthylène dans une solution alcoolique d'iode. C'est un corps solide cristallisé. Le bichlorure de mercure le transforme en iodochlorure d'éthylène $CH^2I - CH^2Cl$, et en chlorure d'éthylène si on pousse l'action suffisamment loin.

On connaît aussi un bromiodure d'éthylène cristallisable.

Chlorures et bromures de propylène. — Le chlorure de propylène normal, ou chlorure de triméthylène qui a pour formule : $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$ s'obtient par l'action du bichlorure de mercure sur le bromure normal : $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$. Celui-ci s'obtient en saturant à -16° ou -19° le bromure d'allyle $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH}^2$ par l'acide bromhydrique et en faisant digérer à 35° ou 40° . Si l'acide est aqueux et étendu, on a le bromure $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^3$ que nous verrons plus loin.

Le chlorure de propylène ordinaire est une fois primaire, et une fois secondaire; il a pour formule : $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$. Il se produit dans l'action du chlore sur le propylène et dans celle du trichlorure d'iode sur le chlorure d'isopropyle $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CH}^3$. Chauffé avec 20 fois son volume d'eau à 220° , on a l'aldéhyde propylique $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHO}$ et l'acétone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$. On lui enlève HCl par le moyen de la potasse alcoolique, ce qui conduit à deux propylènes chlorés isomériques : $\text{CH}^3 - \text{CCl} = \text{CH}^2$ ou bien : $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CHCl}$.

Le bromure de propylène est aussi une fois primaire et une fois secondaire : $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^3$. Nous avons vu, qu'il se produisait dans la saturation du bromure d'allyle par l'acide bromhydrique aqueux et étendu. On peut également faire agir le tribromure d'iode sur le bromure d'isopropyle. Il donne aussi deux propylènes bromés isomériques : $\text{CH}^3 - \text{CBr} = \text{CH}^2$ ou $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CHBr}$.

L'iodeure de propylène se forme par l'action de l'iode sur le propylène à la lumière solaire; par la potasse alcoolique il régénère le propylène.

Bromures de butylène. — Les chlorures de butylène ne sont pas connus. — Il y a trois bromures qui correspondent aux trois butylènes; ce sont:

1^o le bromure normal $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ obtenu par la simple action du brome sur le butylène $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$;

2^o le bromure de diméthyléthylène symétrique : $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CH}^3$ qui se produit par fixation du brome sur le butylène obtenu, par l'action de la potasse sur l'iodeure secondaire $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHI} - \text{CH}^3$;

3^o le bromure d'isobutylène $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix} \text{CBr} - \text{CH}^3\text{Br}$ obtenu par fixation du brome sur l'isobutylène.

Trichlorhydrine de la glycérine. — La trichlorhydrine de la glycérine est deux fois chlorure primaire et une fois chlorure secondaire :

$\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$; pour l'avoir, on remplace dans la dichlorhydrine : $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$, OH par Cl au moyen du perchlorure de phosphore. Pour

régénérer la glycérine, il faut la traiter par un excès d'eau à 160° ; le procédé par les sels d'argent ne réussit pas.

Il n'en est pas de même avec un composé analogue, la tribromhydrine $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ que l'on prépare en faisant réagir le brome sur l'iodure d'allyle $\text{CH}^2\text{I} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Fonctions chlorée, bromée, iodée correspondant aux aldéhydes.

De même que les fonctions $(\text{CH}^2\text{Cl})'$ $(\text{CH}^2\text{Br})'$ $(\text{CH}^2\text{I})'$ correspondent à la fonction alcool primaire $(\text{CH}^2\text{OH})'$ par remplacement de OH par Cl, Br, I, de même les fonctions chlorées, bromées, iodées caractérisées par les groupements $(\text{CCl}^2\text{H})'$ $(\text{CBr}^2\text{H})'$ $(\text{CI}^2\text{H})'$ correspondent à la fonction oxygénée $(\text{COH})'$, ou fonction aldéhyde par le remplacement de Cl^2 , Br^2 , I^2 par O.

Chlorure de méthylène. — Le composé le plus simple a pour formule $\text{H} - \text{CHCl}^2$; on l'appelle chlorure de méthylène; on l'obtient par l'action ménagée du chlore sur le chlorure de méthyle CH^3Cl ; ou bien en traitant l'iodure de méthylène CH^2I^2 par le chlore en présence de l'eau, il y a substitution de Cl à I.

Cet iodure CH^2I^2 se produit dans l'action de la potasse alcoolique sur l'iodoforme.

Le bromure de méthylène résulte soit de l'action directe du brome sur le bromure de méthyle, soit de la substitution du brome à l'iode de l'iodure CH^2I^2 en présence de l'eau.

Chlorure d'éthylidène. — Le chlorure d'éthylidène a pour formule $\text{CH}^3 - \text{CHCl}^2$; on le dérive de l'aldéhyde correspondante $\text{CH}^3 - \text{CHO}$ en remplaçant O par Cl^2 au moyen du perchlorure de phosphore; il se forme aussi par l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle. Le premier procédé est général: on place le perchlorure de phosphore dans un ballon refroidi, et on laisse tomber l'aldéhyde par petites portions; l'oxygène enlevé à l'aldéhyde s'unit au trichlorure de phosphore; la combinaison s'appelle oxychlorure de phosphore; il suffit de la traiter par l'eau pour la décomposer tandis que le chlorure d'éthylidène est insoluble dans l'eau.

On obtient le bromure d'éthylidène par le même procédé, mais en employant naturellement le perbromure de phosphore.

On dérive l'iodure du chlorure en remplaçant Cl par I au moyen de l'iodure d'aluminium.

Fonctions multiples. — Ces fonctions peuvent se répéter dans le même composé; par exemple le tétrachlorure d'acétylène a pour formule: $\text{CHCl}^2\text{CHCl}^2$

Il dérive encore d'une aldéhyde, par le moyen du perchlorure de phosphore, mais d'une aldéhyde bichlorée: $\text{CHCl}^2 - \text{CHO}$. Tous les carbures acétyléniques donnent des composés pareils à celui-ci.

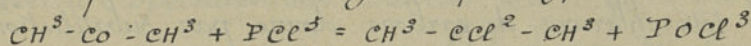
Fonctions mixtes. — Elles existent enfin conjointement avec d'autres fonctions; citons comme exemple le chlorure de propylène chloré: $\text{CHCl}^2 - \text{CHCl} - \text{CH}^3$ qui dérive du chlorure de propylène $\text{CH}^3\text{Cl}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ par fixation directe de Cl .

L'aldéhyde propylique chloré $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{COH}$ traité par le perchlorure de phosphore donne un isomère du précédent, isomère aussi, de la trichlorhydrine.

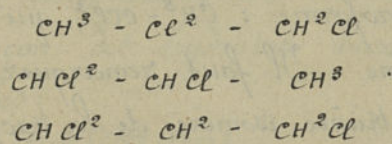
Fonctions chlorée, bromée, iodée, correspondant aux acétones.

À la fonction acétone $(\text{CO})''$ correspondent les fonctions dont les groupements sont: $(\text{CCl}^2)''$, $(\text{CBr}^2)''$, $(\text{CI}^2)''$; on n'en trouve qu'à partir des termes en C^3 . On passe de l'acétone aux autres fonctions au moyen du perchlorure de phosphore, ou du perbromure.

Par exemple, l'acétone symétrique type donne le méthylechloracétol:



le composé traité par 8 volumes d'eau à 160° ou 180° se retransforme en acétone. Si on le traite par le trichlorure d'iode, ou simplement par le chlore, on obtient encore un isomère de la trichlorhydrine. La théorie indique qu'il ne peut y avoir que 4 isomères de la trichlorhydrine $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$ celle formant le cinquième. Nous en avons déjà rencontré trois:



Le quatrième $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{Cl}^3$ n'a pas encore été préparé.

Fonctions chlorée, etc... correspondant aux acides.

À la fonction oxygénée acide $(\text{CO}^2\text{H})'$ correspondent les fonctions qui ont pour groupements caractéristiques: $(\text{CCl}^3)'$, $(\text{CBr}^3)'$ et $(\text{CI}^3)'$.

Du chloroforme. — Le terme le plus simple a pour formule: $\text{H} - \text{CCl}^3$ ou CHCl^3 . On l'appelle chloroforme parce qu'il se dédouble par oxydation en acide formique et acide chlorhydrique. Nous avons vu déjà un mode de formation. Pour le préparer, on fait réagir le chlorure de chaux sur l'alcool ordinaire; avec l'alcool méthylique il ne se produit rien. Si on le veut absolument pur, il faut décomposer par les alcalis le chloral, ou aldéhyde

trichloré, $\text{CCl}_3 - \text{CHO}$. Les réducteurs transforment le chloroforme en chlorure de méthylène et méthane; l'oxydation par l'acide chromique donne l'oxychlorure de carbone COCl_2 .

Bromoforme — Le bromoforme CHBr_3 s'obtient par l'action du brome sur une solution alcoolique de potasse. Il bout à 151° en se décomposant partiellement.

Iodoforme. — On obtient de la même manière l'iodoforme CHI_3 qui est solide, en paillettes hexagonales jaune d'or. Il fond à 119° et ne bout pas sans décomposition. Avec le perchlorure de phosphore, il donne le chloroforme.

Tétrachlorure de carbone. — Nous devons placer ici le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Il n'a pas d'homologue, puisqu'il ne contient pas d'hydrogène remplaçable. Nous avons vu qu'il résultait de l'action du chlore sur le chloroforme. On le prépare en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone; il se produit en même temps du chlorure de soufre. En faisant bouillir avec de la potasse caustique, on enlève l'excès de sulfure de carbone.

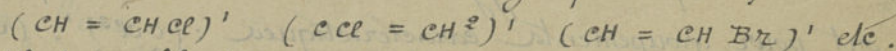
Le tétrachlorure de carbone donne par substitution inverse: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl et CH_4 . Chauffé au rouge, il donne du chlore et du sesquichlorure de carbone $2 \text{CCl}_4 = \text{CCl}_3 - \text{CCl}_3 + \text{Cl}_2$.

Le tétrabromure de carbone se forme dans l'action du brome sur le bromoforme; si on le faisait agir sur le chloroforme, on aurait CCl_3Br .

On ne connaît avec certitude qu'un seul homologue du chloroforme c'est le méthylchloroforme: $\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$ qui résulte de l'action du chlore sur le chlorure d'éthylidène. Il faut remarquer que l'homologue supérieur en C^3 serait précisément le quatrième isomère de la trichlorhydrine.

Fonctions éthyléniques et acétyléniques chlorées, etc.

Il nous reste à dire quelques mots des fonctions éthyléniques et acétyléniques chlorées, bromées, iodées. Les groupements fonctionnels sont:



L'éthylène chloré $\text{H} - \text{CH} = \text{CHCl}$ s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylène.

L'éthylène bromé s'obtient de la même manière, ou encore par l'action de l'acide bromhydrique sur l'acétylène.

On a deux propylènes monochlorés, le propylène (α) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CHCl}$ dérive du chlorure de propylène $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHCl}_2$, et bout à 35° ;

Le propylène (B) $\text{CH}_2 = \text{CCl} = \text{CH}_2$ bouit à 23° et dérive du méthylchloracétol.

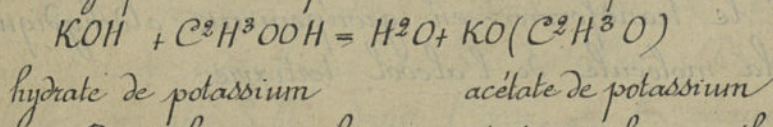
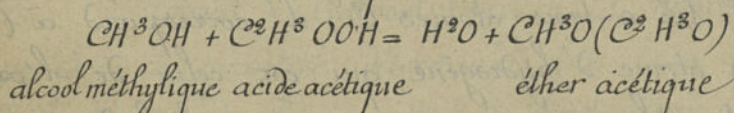
Les fonctions bichlorées $(\text{CH} = \text{CCl}_2)'$ et $(\text{CHCl} = \text{CCl})'$ se trouvent dans l'éthylène chloré dissymétrique $\text{H} - (\text{CH} = \text{CCl}_2)$ ou $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$, et dans le composé symétrique $\text{H} - (\text{CCl} = \text{CHCl})$ ou $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ qui est le bichlorure d'acétylène.

Signalons la fonction acétylénique chlorée ou bromée: $(\text{C} = \text{CCl})'$. Elles donnent naissance à des gaz spontanément inflammables, et qui ne sont pas encore étudiés.

10^e Leçon

Fonction alcool.

Généralités — Nous arrivons à l'étude des fonctions correspondantes à des groupements fonctionnels renfermant un élément bivalent ϕ ; nous nous occuperons spécialement du cas très important où cet élément est de l'oxygène, et nous commencerons l'histoire des fonctions oxygénées par la fonction alcool. Nous avons dit dans la 2^{me} leçon que ce mot: fonction alcool, rappelaient à l'esprit un ensemble de propriétés chimiques communes à une série de composés organiques; la plus importante de ces propriétés consiste en ce que ces corps donnent des éthers, c'est-à-dire qu'ils se comportent vis à vis des acides, soit minéraux, soit organiques, à la façon des hydrates basiques minéraux; rappelons les deux réactions parallèles:



Dans l'une et l'autre réaction il y a élimination d'eau; on donne aux éthers ainsi obtenus le nom d'éthers. Cela pour rappeler précisément la similitude des deux réactions; l'hydrogène de l'oxydyle a été dans les deux cas remplacé par le radical univalent acétyle. Nous verrons plus tard la formation d'autres éthers, appelés éthers oxydés, qui dérivent des alcools par ce fait que l'hydrogène de l'oxydyle sera remplacé par un

Chimie organique 7.

autre groupement univalent, tel que le groupe méthyle par exemple.

La fonction alcool n'est pas unique; elle se divise en trois autres appelées primaire, secondaire, tertiaire, qui correspondent aux chlorures, bromures ou iodures primaires, secondaires tertiaires.

Fonction alcool primaire — La fonction alcool primaire a pour groupement fonctionnel $(\text{CH}_2\text{OH})'$ correspondant aux groupements $(\text{CH}_2\text{Cl})'$, $(\text{CH}_2\text{Br})'$, $(\text{CH}_2\text{I})'$. Les alcools primaires ont la propriété de s'oxyder et de donner ainsi des aldéhydes et des acides ayant dans leurs molécules le même nombre d'atomes de carbone qu'en contient la molécule de l'alcool. Une oxydation pas trop énergique enlève H_2 au groupement CH_2OH , ce qui en fait le groupement fonctionnel aldéhydrique $(\text{COH})'$; ce groupement a la propriété de fixer un atome d'oxygène, quelquefois par la seule action de l'air, ce qui en fait le groupement fonctionnel acide $(\text{CO}_2\text{H})'$. Le nombre des atomes C n'a pas varié.

Fonction alcool secondaire — Les alcools secondaires ont pour groupement fonctionnel $(\text{CHOH})''$ uni à deux atomes de carbone, correspondant donc à $(\text{CHCl})''$. L'oxydation enlève encore deux H au groupement; elle transforme donc l'alcool secondaire en acétone: $(\text{CO})''$ non point en aldéhyde; l'oxydation poussée plus loin brise forcément la molécule, et ne conduit pas qu'à un seul acide, comme dans le cas précédents. Il est impossible d'obtenir avec un alcool secondaire un acide renfermant O_2 et ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Fonction alcool tertiaire — Enfin, le groupement fonctionnel des alcools tertiaires est $(\text{COH})'''$ lié à trois atomes C; il correspond à $(\text{CCl})'''$, $(\text{CBr})'''$, $(\text{CI})'''$. Il ne renferme qu'un atome d'hydrogène qui est celui de l'oxyhydrile; on ne peut donc pas le transformer en groupement aldéhydrique, ou acétone, ou acide, sans briser la molécule de l'alcool tertiaire.

Fonction alcool primaire

De l'alcool méthylique ... Fabrication — Le premier terme de la série a pour formule de saturation: $\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$; c'est l'alcool méthylique, appelé communément esprit de bois parce qu'il se trouve dans les produits de la distillation du bois. Il existe aussi dans la distillation

des produits de fermentation des mélasses de betteraves.

La distillation du bois donne du goudron et un liquide qui contient, avec l'alcool méthylique, de l'acide acétique, de l'acide propionique, un grand nombre de carbures, etc. On distille ce liquide sur la chaux qui retient les acides; ensuite on le rectifie sur la chaux. Mais il renferme encore beaucoup de substances étrangères: aldéhyde, méthylacétal, alcool allylique, acétone, pyridine, triméthylamine, etc. qui lui donnent une mauvaise odeur. M. Scheurer Kestner parvient, par un long traitement, fait avec soin sur la chaux, à l'avoir presque pur et doué d'une bonne odeur.

Purification. — Pour avoir l'alcool méthylique pur, on a recours à la transformation en différents éthers; par exemple en le distillant avec de l'acide oxalique et un peu d'acide sulfurique, on obtient de l'oxalate de méthyle que l'on purifie par cristallisation. L'eau seule suffit alors pour le décomposer en acide oxalique et alcool méthylique pur. Il est plus avantageux de passer par le formiate de méthyle; à cet effet, on mélange l'alcool à l'acide chlorhydrique, on fait tomber ce mélange dans une cornue qui contient du formiate de potassium ou de sodium; on refroidit d'abord, puis on chauffe jusqu'à ce que l'eau du réfrigérant atteigne la température de 35° ; à ce moment l'opération est terminée.

Enfin, l'aldéhyde formique que l'on obtient dans la distillation sèche du formiate de chaux (c'est le procédé général de préparation des aldéhydes) fixe l'hydrogène: CH^2O donne CH^4O ou l'alcool méthylique.

Essai de l'alcool brut. — Pour essayer l'alcool brut, on en prend une quantité déterminée que l'on transforme en iodure: il suffit de la laisser tomber goutte à goutte sur de l'iodure de phosphore, d'ajouter de l'acide iodhydrique et de distiller. Nous savons que l'iodure de méthyle est insoluble dans l'eau; on le recueillera dans des tubes gradués; connaissant sa densité, on en déduira le poids; il faudra faire une correction, inhérente à l'appareil et à l'observateur, qui sera déterminée une fois pour toutes par une opération faite avec de l'alcool pur.

Si l'alcool ne contient que de l'acétone, ce qui constitue un mélange de liquides bouillants presque à la même température, difficiles à séparer, on traitera par la potasse ou l'iode; l'acétone donnera des

l'iodeforme facile à séparer et à peser.

Propriétés — L'alcool méthylique bouit à une température variant suivant les observateurs de $55^{\circ}, 1$ à $66^{\circ}, 7$, sa densité à zéro est $0,8142$. Ses propriétés chimiques sont analogues à celles de l'alcool ordinaire que nous allons voir; il dissout les matières grasses, les résines. Distillé sur du zinc en poudre, il donne de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, et un peu de méthane. L'électrolyse d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool méthylique étendu donne le méthylal: $\text{CH}_2^{\text{OH}}\text{CH}_2^{\text{OH}}$.

Le sodium se dissout dans cet alcool (c'est un fait général pour les alcools); il y a dégagement d'hydrogène; c'est l'hydrogène de l'oxydyle qui est remplacé par le sodium; le méthylate de sodium CH_3ONa , étant peu soluble dans l'alcool, se dépose en cristaux blancs. Les méthylates alcalins servent à introduire le groupement oxyméthyle CH_2O dans une molécule; nous avons vu en effet qu'en traitant l'iodeure de méthyle CH_3I par le méthylate de sodium CH_3ONa , on obtenait l'éther $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_3$. C'est un éther oxyde. Ce procédé de préparation d'un éther oxyde est général.

De l'alcool éthylique. Préparation — L'alcool éthylique ou ordinaire a pour formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; on l'appelle aussi alcool vinique ou esprit de vin.

On le dérive de l'éthylène de la façon suivante: l'action de l'acide sulfurique SO_2^{OH} sur l'éthylène donne l'acide sulfovinique $\text{SO}_2^{\text{OH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ qui se décompose en présence de l'eau bouillante en acide sulfurique et alcool. On le prépare en faisant fermenter de la glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ avec de la levûre de bière; la glucose se dédouble en acide carbonique et alcool éthylique; mais il y a en même temps production d'alcools homologues, de glycol, de glycérine, d'acide succinique; la levûre de bière se développe et vit aux dépens de la glucose.

Industriellement l'alcool ordinaire se retire soit du vin, soit du produit de la fermentation du jus de betteraves, ou du produit de fermentation de la glucose obtenue par la saccharification de l'amidon, du riz. On soumet ces liquides à la distillation dans des appareils disposés de façon que les éléments les moins volatils retombent sans cesse dans

la chaudière, on obtient par une seule opération, de l'alcool à 90° ou 95°.

Purification — L'alcool de betteraves, celui de grains, renferment des produits accessoires, surtout de l'aldéhyde, qui lui donnent mauvais goût. Aussi avant la distillation, on fait passer les liqueurs dans des vases contenant de grandes lames de couple zinc-cuivre; l'aldéhyde fixe l'hydrogène naissant, et régénère l'alcool. Si cela ne suffit pas, on les électrolyse en les faisant passer d'une manière continue dans de grands voltamètres; dans cette action, il y a surtout oxydation qui enlève le mauvais goût.

Alcool absolu — Il est impossible d'avoir par simple distillation de l'alcool absolu; on ne va pas au-delà de 97° de concentration. On enlève le reste de l'eau en faisant digérer pendant 24 heures avec de la chaux, ou de la baryte, ou un mélange des deux; on distille ensuite; en répétant plusieurs fois l'opération on a l'alcool absolu. On reconnaît que l'alcool est absolu lorsqu'il dissout complètement la baryte anhydre, ou ne se trouble pas par addition d'une solution alcoolique de baryte; l'alcoolate de baryte qui se forme ne peut pas exister en présence de l'eau: si on verse de l'alcool étendu, il se produit un trouble abondant d'hydrate de baryte. — On peut employer le sodium pour concentrer l'alcool, mais non pour l'avoir absolu; il y a nécessairement une limite puisqu'il se produit avec la soude de l'alcoolate et de l'eau:

$$C^2H^5OH + NaOH \cdot H^2O + C^2H^5ONa.$$

Propriétés — L'alcool bout à 77°; il brûle avec une flamme peu éclairante, en donnant de l'acide carbonique et de l'eau. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions; la solubilité se fait avec une contraction notable.

Il sert de dissolvant aux huiles éthérées, aux alcaloïdes, aux résines. Il dissout quelques sels: le chlorure de calcium avec lequel il forme une combinaison cristallisée, le chlorure de zinc. Mais le carbonate de potasse y est insoluble, et comme il est soluble dans l'eau, on a un moyen de séparer l'eau de l'alcool.

Chimie organique 7.

En oxydant l'alcool par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique on obtient l'aldéhyde; l'oxydation est beaucoup plus rapide par le noir de platine, on a alors l'acide acétique. L'acide chromique se réduit en enflammant l'alcool. Enfin des vapeurs d'alcool rencontrant une lame de platine chauffée au rouge s'oxydent et donnent l'aldéhyde (lampe sans flamme).

Le chlore, le brome agissent comme oxydants; ils commencent à enlever H^2 du groupe fonctionnel, ce qui donne l'aldéhyde $CH^3 \cdot CHO$, puis se substituent aux H passifs, de sorte que l'on arrive à l'aldéhyde trichlorée (chloral), tribromée. L'alcool s'oxyde lentement par l'acide azotique, et se transforme en différents produits; le principal est le glyoxal, c'est l'aldéhyde correspondant à l'acide oxalique; pour l'obtenir on verse dans une éprouvette à pied de l'acide nitrique fumant, une couche d'eau, puis de l'alcool à 80° ; il y a pénétration lente des liquides, et oxydation successive du carbinol $CH^2 \cdot OH$, puis du méthyle CH^3 . Le glyoxal a pour formule: $CHO \cdot CHO$, l'acide glycolique: $CH^2 \cdot OH \cdot CO^2H$, l'acide glyoxylique: $CHO \cdot CO^2H$. L'oxydation poussée plus loin donnerait l'acide oxalique $CO^2H \cdot CO^2H$.

La vapeur d'alcool se décompose au rouge en hydrogène et une foule de carbures: méthane, éthylène, acétylène, benzène, naphthalène etc. Il s'unit à différents sels en jouant le rôle de l'eau de cristallisation; par exemple, on a: $LiCl + 4C^2H^6O$ et $CoCl^2 + 4C^2H^6O$.

Il dissout le sodium, le potassium, et donne des éthylates alcalins cristallisés, C^2H^5ONa ou C^2H^5OK ; l'éthylate de thallium obtenu directement par l'action de l'alcool sur le métal dans des flacons pleins d'oxygène est un liquide très lourd, sa densité est 3.55; l'éthylate de zinc se forme par l'action lente de l'oxygène sur le zinc éthylo $Zn \begin{matrix} CH^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}$; sa formule est $Zn \begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}$. On obtient l'éthylate d'aluminium $Al^2(C^2H^5)^6$ en chauffant l'aluminium métallique avec de l'alcool absolu et un peu d'iode; il se forme en même temps de l'iode d'aluminium; on distille, et on a un corps cristallisé volatil.

Alcool propylique. — L'alcool propylique $C^3H^7 \cdot CH^2OH$ a été découvert par M. Charcol dans les produits de distillation de l'alcool

parmi ceux qui passent à une température plus haute que l'alcool lui-même. On le prépare en hydrogénant l'aldéhyde propionique, ou l'anhydride propionique.

Son odeur rappelle celle de l'alcool ordinaire, il est soluble dans l'eau en toutes proportions, divers sels, en particulier le chlorure de calcium, l'en séparent. Il se combine, comme les alcools précédents, avec le sodium, le potassium, l'aluminium, etc.

Alcools butyliques — On connaît deux alcools primaires en C⁴. L'alcool butylique normal a pour formule: C³H⁷.CH²OH ou CH³.CH².CH².CH²OH. On les prépare en hydrogénant l'aldéhyde butylique au moyen de l'amalgame de sodium; l'aldéhyde même provient de la distillation du mélange de butyrate et de formiate de chaux. C'est un liquide huileux, qui bout à 117°, et brûle avec une flamme éclairante; il se dissout dans 12 parties d'eau.

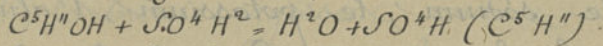
Son isomère, l'alcool isobutylique, a pour formule: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.CH.CH²OH; on le trouve dans les produits de la distillation de l'alcool ordinaire, quand on procède par distillation fonctionnée. Pour l'obtenir pur, on le transforme en iodure au moyen de l'icde et du phosphore; il est alors plus facile à séparer de ses homologues par distillation. Il bout à 108°; il est soluble dans 10 parties d'eau; le chlorure de calcium et le carbonate de potasse l'en séparent.

X **Alcools amyliques** — L'alcool amylique primaire normal a pour formule: CH³.CH².CH².CH².CH²OH. On le prépare en hydrogénant l'aldéhyde correspondante que l'on obtient par un procédé général que nous verrons plus tard, et qui consiste à transformer l'iodure de tétryle ou de butyle normal en cyanure CH³.CH².CH².CH²CN, et ce cyanure en acide par le remplacement de N par O²H; on en fera le sel de chaux que l'on distillera avec le formiate de chaux. Cet alcool bout à 137°.

Dans les résidus de la distillation de l'alcool de fermentation, on trouve de grandes quantités d'un alcool amylique que l'on a cru longtemps unique; c'est M. Pasteur qui a montré que cet alcool possédait un pouvoir rotatoire variant suivant les échantillons; ce qui montre qu'il est un mélange d'un alcool

actif et d'un inactif.

Pour séparer ces deux alcools, on laisse quelque temps leur mélange en digestion avec de l'acide sulfurique concentré, puis on sature par le carbonate de baryum. Que se passe-t-il? Un atome H de l'acide sulfurique SO^4_{H} est remplacé par un groupement C^5H'' et devient alors l'acide amylosulfurique $SO^4_{C^5H''}$ avec élimination d'eau.



Mais les deux alcools donnent des acides amylosulfuriques différents, les deux amylosulfates de baryte n'ont pas la même solubilité et cristallisent différemment, on les sépare par des cristallisations répétées. Pour en retirer les alcools, il suffit de les redissoudre séparément, d'enlever le baryum avec de l'acide sulfurique, puis de distiller avec de l'eau chacun des acides amylosulfuriques mis en liberté. L'alcool amylique inactif a pour formule: $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH-CH^2-CH^2OH \end{matrix}$. L'alcool actif a pour formule: $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH-CH^2OH \end{matrix}$. On voit qu'il renferme un C asymétrique, son pouvoir rotatoire persiste dans ses dérivés.

On peut séparer ces deux alcools par le procédé indiqué par M. Le Bel. Il consiste à saturer le mélange par l'acide chlorhydrique, c'est l'alcool inactif qui se transforme le plus facilement en chlorure, et qui distille le premier; par des distillations répétées on aura une liqueur de plus en plus riche en alcool actif.

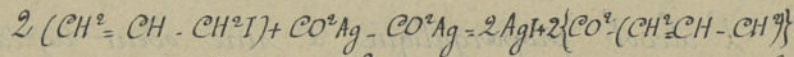
III^e Leçon.

X Fonction alcool primaire et fonction éthyliénique — La fonction alcool primaire peut se trouver réunie dans un même corps à d'autres fonctions; nous avons vu qu'il en était de même avec les fonctions, chlorure, bromure, iodure primaires. En premier lieu, on la trouve avec la fonction éthyliénique dans l'alcool allylique: $(CH^2=CH)-CH^2OH$.

De l'alcool allylique. — Préparations. — Cet alcool est appelé allylique parce qu'on peut le regarder comme contenant le radical

allyle C^3H^5 dont l'existence a été constatée pour la première fois dans l'essence d'ail (qui en est le sulfure) : $(C^3H^5)^2S$; l'essence de moutarde en est le sulfocyanure.

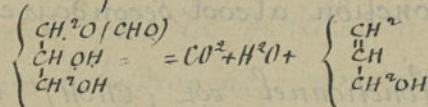
On prépare l'alcool allylique au moyen de l'iodure d'allyle $CH^2=CH-CH^2I$ que nous avons étudié, en le traitant par l'acétate d'argent, on en fait l'acétate d'allyle, qui saponifié par la potasse (c'est la décomposition de l'éther par l'eau ou par un hydrate alcalin, ce qui régénère l'alcool et l'acide ou des sels), donne l'alcool allylique. La réaction est plus facile avec l'oxalate d'argent; la formule de saturation est :



l'oxalate d'allyle est saponifié par l'ammoniaque, on a alors l'alcool allylique et l'oxamide.

Le plus généralement, on chauffe l'acide oxalique avec la glycérine dont la formule est $\begin{cases} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{cases}$ de l'acide formique distillé; à 195° on obtient un éther formique de la glycérine, appelé monoformine : $\begin{cases} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2O(CHO) \end{cases}$.

En portant la température à 260° , cette monoformine se décompose en acide carbonique, eau et alcool allylique :



On distillera et on rectifiera sur la potasse caustique.

On obtient encore l'alcool allylique en partant de la dichlorhydrine de la glycérine $\begin{cases} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{cases}$ en traitant par le sodium, il se forme du chlorure de sodium, et l'alcool sodé qui est décomposé par l'eau.

Propriétés — L'alcool allylique existe en très-petite quantité (0,2%) dans l'esprit de bois; il a pour densité 0,8766; il est très-avide d'eau. En le chauffant avec de la potasse caustique solide on le transforme en alcool propylique primaire $CH^3-CH^2-CH^2OH$. L'acide chromique l'oxyde en enlevant H^2 du groupement fonctionnel alcool, et donne l'aldéhyde $CH^2=CH-COH$ qu'on appelle l'acroléine. Il fonctionne par le groupement éthylénique en ce sens qu'il fixe 2 Cl, ou 2 Br, et donne la dichlorhydrine ou la dibromhydrine de la glycérine $CH^2Cl-CHCl-CH^2OH$.

Alcool crotonique — L'alcool crotonique $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ renferme encore le groupement éthylénique; on l'obtient par hydrogénation de l'aldéhyde correspondante $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COH}$ qui provient elle-même de la condensation de deux molécules d'aldéhyde ordinaire en une seule: $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CHO} \\ \text{CH}_3\text{CHO} \end{matrix}$ avec perte de H_2O . Cet alcool bout à 120° .

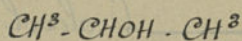
Fonction alcool primaire et fonction acétylénique — La fonction alcool primaire est unie à la fonction acétylénique dans l'alcool propargylique dont la formule est: $(\text{CH} \equiv \text{C}) \cdot (\text{CH}_2\text{OH})$. Pour le préparer, on part de l'alcool allylique bromé $\text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ auquel on enlève par la potasse H et Br liés avec deux C voisins.

L'alcool propargylique a une odeur agréable; il bout à 114° ; sa densité est 0,9628. Il fixe HBr et régénère un alcool allylique bromé, soit $\text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ soit $\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, celui-ci plus fréquemment que celui-là. — Il est aisé de vérifier qu'il renferme le groupement fonctionnel acétylénique; il suffit de le verser dans l'azotate d'argent ammoniacal pour avoir le précipité blanc caractéristique.

Fonction alcool secondaire.

Le groupement fonctionnel est $(\text{CHOH})^0$ uni à deux atomes de carbone. Rappelons que l'oxydation transforme un alcool secondaire en acétone, et ne peut pas donner un acide ayant le même nombre d'atomes de carbone que lui, c'est-à-dire que sa molécule est brisée.

Alcool isopropylique — Le premier terme de la série est l'alcool isopropylique



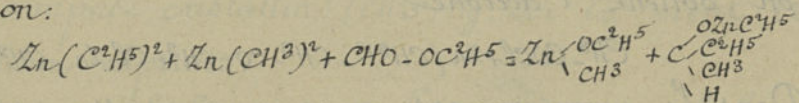
On l'obtient par un procédé général: on met une solution aqueuse d'acétone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ longtemps en contact avec un amalgame de sodium (c'est un appareil à hydrogène); deux atomes d'hydrogène se fixent sur le groupement fonctionnel acétone: $\text{CH}_3 \cdot (\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}) \cdot \text{CH}_3$

La réaction a été modifiée de la façon suivante: on met la solution aqueuse d'acétone (riche en acétone) au-dessus d'une solution concentrée de carbonate de soude dans laquelle l'acétone est insoluble, et on fait tomber un fragment de sodium; le sodium décompose l'eau

de la solution d'acétone, dégage de l'hydrogène qui se fixe sur l'acétone et donne l'alcool isopropylique, et donne de la soude qui tombe dans la solution de carbonate; il faut avoir soin de refroidir le vase. L'alcool est alors mélangé d'acétone; il est difficile de les séparer par distillation, quoique l'acétone bouille à 56° et l'alcool à $83^{\circ}, 84^{\circ}$; on transformera l'alcool impur en iodure d'isopropyle au moyen de l'iode et du phosphore; cet iodure $\text{CH}^3 \cdot \text{CHI} \cdot \text{CH}^3$ traité par l'acétate d'argent donne un éther que l'on saponifie par la potasse pour avoir l'alcool pur. — D'ailleurs, on peut obtenir l'alcool isopropylique en partant de l'iodure d'isopropyle préparé directement par l'action de l'iode et du phosphore sur la glycérine; avec la glycérine sèche on aurait l'iodure d'allyle.

L'alcool isopropylique bout à 84° ; il forme avec un peu d'eau un hydrate qui bout à la même température, et qui a la même composition que l'alcool ordinaire; en effet sa formule est $2(\text{C}^3\text{H}^8\text{O}) + \text{H}^2\text{O}$ ou bien $3(\text{C}^2\text{H}^6\text{O})$.

Méthylethylcarbinol — L'homologue supérieur est le méthylethylcarbinol: $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$. Pour le préparer, on part de l'acétone correspondante obtenue par la distillation du propionate et de l'acétate de calcium; on fixe l'hydrogène sur cette acétone. On l'obtient en chauffant un mélange de formiate d'éthyle, de zinc éthyle, de zinc méthyle, avec un peu de sodium; la formule suivante représente probablement la réaction:



par la simple action de l'eau le radical (ZnC^2H^5) est remplacé par H.

Les oxydants transforment cet alcool en l'acétone qui le fournit. Si l'oxydation est poussée plus loin, la molécule se brise, et on a l'acide acétique avec un peu d'acide propionique.

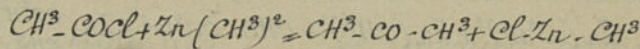
Méthylpropylcarbinol — Le méthylpropylcarbinol s'obtient par les procédés généraux que nous avons indiqués en partant soit de l'iodure, soit de l'acétone correspondante. Il a pour formule $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$. L'atome de carbone du groupement fonctionnel est asymétrique; M. le Bel a montré que cet alcool est inactif par compensation et peut être dédoublé

de manière à fournir un alcool actif.

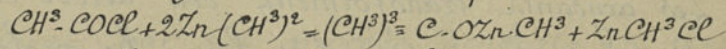
Fonction alcool tertiaire

Le groupement fonctionnel est (COH)^{III} uni à trois atomes de carbone. Les alcools tertiaires possèdent les propriétés générales des alcools, mais ils ne peuvent donner ni aldéhyde, ni acétone, ni acide ayant le même nombre d'atomes de carbone; l'oxydation brise toujours la molécule. En outre, ce qui les caractérise est la limite d'éthérisation: les alcools analogues possèdent une même limite d'éthérisation, mais qui n'est pas la même pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires; ainsi on peut éthériser de 66 à 80% d'un alcool primaire; de 59 à 62% d'un alcool secondaire, et seulement de 0.85 à 6.59% d'un alcool tertiaire. C'est un caractère bien net.

Triméthylcarbinol. — Le premier alcool tertiaire connu est le triméthylcarbinol (M. Bouttlerow). Sa formule est (CH³)₃(COH). On peut dire que c'est l'alcool méthylique H³.COH où trois H ont été remplacés par trois méthyles CH³. On obtient cet alcool par une réaction qui donne généralement un produit différent; c'est seulement dans certaines conditions qu'on atteint ce corps. on fait réagir du zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle, il faut laisser l'opération se faire d'elle-même, pendant deux ou trois jours; car si on brusque la réaction, on obtient l'acétone.



Dans le premier cas, on a une masse cristalline qui, reprise par l'eau, donne le triméthylcarbinol, la formule de saturation est:



L'eau a pour effet de remplacer le radical ZnCH³ par H.

Cet alcool forme avec l'eau un hydrate qui bout à 80°; le bichromate de potasse et l'acide sulfurique donnent, en l'oxydant, de l'acétone; une oxydation plus énergique donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'oxyde de carbone.

Autres alcools tertiaires — Le diméthyléthylcarbinol est un alcool amylique $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \} COH.CH^2.CH^3$. On l'obtient au moyen de l'iodure

correspondant qui se produit par l'action de l'acide iodhydrique sur l'amylène.
 Le triéthylcarbinol $(C^2H^5)_3(COH)$ s'obtient en faisant réagir du zinc et l'éthyle sur le chlorure de propionyle.

Mercaptans.

Propriétés générales. — Nous dirons quelques mots des composés analogues aux alcools en ce sens que l'atome d'oxygène du groupement fonctionnel est remplacé par un atome de soufre. On ne connaît que les fonctions alcooliques sulfurées primaires et secondaires, dont les groupements sont $(CH^2SH)'$ et $(CHSH)''$. Les mercaptans ont tous une odeur infecte; ils peuvent se combiner avec les acides organiques et donner des éthers, l'atome H du groupe sulfhydryle HS jouant le rôle de l'atome H dans OH .

Avec l'acide sulfurique, on a une oxydation et formation d'un sulfure; par exemple, le mercaptan éthylique C^2H^5SH donne $(C^2H^5)_2S$. — Avec l'acide azotique on a des acides sulfonés: $C^2H^5SH + O^3 = C^2H^5SO^2OH$. L'hydrogène naissant les réduit et régénère les mercaptans primitifs.

Mercaptan méthylique. — Le premier terme est le mercaptan méthylique: $H \cdot CH^2SH$. On l'obtient en chauffant le sulfate de méthyle avec du sulfhydrate de potassium; on a en même temps du sulfate de potassium: $SO^2(OCH^3)_2 + 2KSH = 2(CH^2SH) + SO^2(OK)^2$.

Liquide incolore, bout à 21° . Il s'unit à l'oxyde de mercure et donne un composé cristallin: $(CH^2S)Hg$. De là vient le nom de mercaptan (mercurium captans).

Mercaptan éthylique. — Le mercaptan éthylique $CH^3 \cdot CH^2SH$, s'obtient en laissant digérer des chlorures ou bromures alcooliques sur une solution de sulfhydrate de potassium, et distillant: $C^2H^5Cl + KSH = KCl + C^2H^5SH$.

On peut également chauffer le sulfovinat de potassium $SO^2OC^2H^5$ avec du sulfhydrate de potassium. Il bout à 36° .

Mercaptan secondaire. — Le mercaptan propylique est secondaire; sa formule est $CH^3 \cdot CHSH \cdot CH^3$. On l'obtient en chauffant l'isopropylsulfate de calcium avec le sulfhydrate de baryum.

12^e Leçon.

Fonctions alcooliques répétées dans le même corps.

Généralités — Nous passons à l'étude des composés qui renferment plusieurs fois les groupements fonctionnels alcooliques primaires, secondaires ou tertiaires. Ces composés possèdent d'abord les propriétés caractéristiques des alcools; mais ils ont de plus une grande tendance à donner des anhydrides: entre deux groupements fonctionnels alcooliques voisins, il y a élimination d'une molécule d'eau $H-O-H$. On ne connaît pas de composés organiques stables où deux oxydyles sont fixés sur le même atome de carbone; dans les conditions où ces composés devraient prendre naissance, on a toujours le groupe $(C=O)$ saturé par un H et un C , ou par deux C ; on a toujours une aldéhyde ou une acétone.

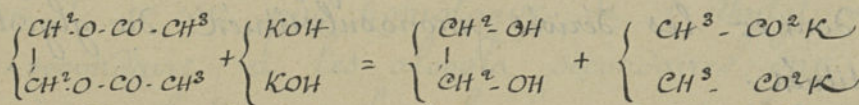
1^{er}. Alcools diatomiques ou glycols.

Découverte des Glycols — On désigne sous le nom de glycols les composés qui renferment deux groupements fonctionnels alcooliques. Ils ont été découverts par M. Wurtz qui a prévu leur existence par le raisonnement suivant:

On sait que la glycérine est un alcool susceptible de subir trois fois le phénomène de l'éthérification; si en effet on écrit sa formule: $C^3H^5\frac{OH}{OH}$ on voit que la molécule renferme trois atomes d'hydrogène que l'on peut remplacer par des radicaux acides, tandis que dans l'alcool ordinaire C^2H^5OH il n'y a qu'un remplacement possible de un H par un radical acide qui conduise à un éther; il est probable qu'entre la glycérine et l'alcool ordinaire il existe un alcool qui contient deux OH liés à deux atomes de carbone, qui soit susceptible de subir deux fois de suite le phénomène d'éthérification que l'alcool ordinaire subit une fois en la glycérine trois fois.

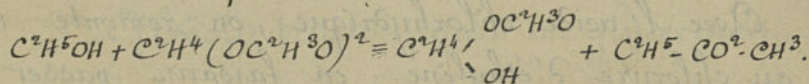
Procédé de M. Wurtz — Pour créer cet alcool diatomique

M. Würtz a remarqué que, l'alcool ordinaire correspondant à un chlorure C^2H^5Cl et la glycérine à un chlorure $C^3H^5Cl^3$, on peut partir d'un composé en C^2 renfermant deux atomes de chlore, telle la liqueur des Hollandais $C^2H^4Cl^2$, ou son analogue, l'iodure d'éthylène $C^2H^4I^2$. En effet, en faisant réagir sur cet iodure de l'acétate d'argent, il se produit une double décomposition: on a de l'iodure d'argent, et dans la molécule $C^2H^4I^2$, chaque atome d'iode est remplacé par le radical $(CH^2.CO^2)$ qui saturait l'atome d'argent dans la molécule d'acétate: $CH^2.CO^2Ag$; on obtient ainsi une molécule d'un éther composé, appelé glycol diacétique, et dont la saturation est représentée par la formule: $\begin{matrix} CH^2(O.CO.CH^2) \\ | \\ CH^2(O.CO.CH^2) \end{matrix}$ ou en abrégé $C^2H^4(C^2H^3O^2)^2$. Ayant obtenu cet éther, il suffira pour avoir l'alcool correspondant de le saponifier par la potasse; on aura en même temps de l'acétate de potassium:



Le glycol ainsi obtenu, appelé glycol ordinaire ou éthylglycol, est deux fois un alcool primaire.

Cette méthode a été modifiée, depuis, de diverses manières, nous citerons le procédé qui consiste à partir du bromure d'éthylène, au lieu de l'iodure, et à le traiter par l'acétate de potassium au lieu de l'acétate d'argent: tous deux sont solubles dans l'alcool, tandis que le bromure de potassium qui se forme y est insoluble. Le glycol diacétique qui tend à se former se trouve en présence d'alcool, il se transforme en glycol monoacétique et donne l'éther acétique.



La saponification du glycol monoacétique se fait ensuite de la même manière que précédemment.

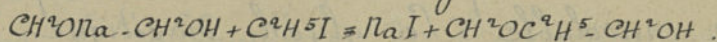
Propriétés du glycol ordinaire. — Le glycol est un liquide incolore, sirupeux, d'une saveur sucrée, il est soluble dans l'eau en toutes proportions, insoluble dans l'éther. Il bout à 197° . Il dissout les chlorures, le carbonate de potasse, la chaux. Les agents oxydants le

transforment différemment suivant leur puissance; si l'oxydation est douce, on obtient l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$; il n'y a qu'un groupement du glycol qui a été oxydé; si l'on poursuit l'oxydation, on arrive à l'acide glyoxylique: $\text{COH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$; le groupe alcool de l'acide précédent a perdu H^2 et est devenu groupement aldéhydique; ce dernier peut encore être oxydé, de telle sorte qu'un oxydant énergique transforme le glycol ordinaire en acide oxalique: $\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{CO}^2\text{H}$.

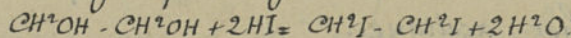
Chauffé avec du chlorure de zinc, le glycol se décompose, il y a élimination d'eau entre les deux groupements fonctionnels; on obtient l'aldéhyde ordinaire $\text{CH}^3 \cdot \text{COH}$, et un peu d'aldéhyde crotonique provenant de la perte d'eau entre deux molécules de l'aldéhyde ordinaire. Le sodium réagit sur le glycol deux fois de suite comme sur l'alcool ordinaire: il se substitue à l'hydrogène de l'oxydyle; on a d'abord le glycol monosodé $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{ONa} \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$ et à 180° le glycol disodé: $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{ONa} \\ | \\ \text{CH}^2\text{ONa} \end{matrix}$. Le premier sert à donner les dérivés monosubstitués du glycol; le second les dérivés bisubstitués.

Avec les acides on a deux séries de dérivés étherés, suivant que le radical acide remplace un ou deux atomes d'hydrogène des oxydyles; par exemple, avec l'acide acétique $\text{CH}^3 \cdot \text{COOH}$ on a le glycol monacétique: $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{O}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$ ou le glycol diacétique: $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{O}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \\ | \\ \text{CH}^2\text{O}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \end{matrix}$.

L'un des groupements CH^2OH peut donner un éther oxydé tandis que l'autre reste intact; par exemple, en faisant réagir le glycol monosodé sur l'iodure d'éthyle;



L'acide iodhydrique régénère l'iodure d'éthylène et de l'eau;



Avec l'acide chlorhydrique, on remonte moins facilement du glycol au chlorure d'éthylène; en faisant passer un courant d'acide dans le glycol, il n'y a qu'un oxydyle qui soit remplacé par un atome de chlore, on n'a que la monochlorhydrine du glycol $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$. Pour remplacer le second oxydyle par Cl, il faut recourir à l'action du perchlorure de phosphore, et on a la liqueur des Hollandais $\text{CH}^2\text{Cl} \cdot \text{CH}^2\text{Cl}$.

Des propylglycols — M. Wirtz a préparé toute une

série d'alcools diatomiques. Le propylglycol, homologue supérieur du glycol ordinaire, est deux fois aussi alcool primaire; il a pour formule: $\text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$. Pour le préparer, on fait réagir l'acétate de potassium sur un composé en C^3 contenant deux atomes de brome, c'est le bromure de triméthylène $\text{CH}^2\text{Br} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{Br}$, on saponifie par la potasse l'éther composé qui s'est ainsi produit. C'est un liquide qui bout à 216° , c'est-à-dire à une température plus haute que son homologue inférieur.

Il y a un autre propylglycol qui est une fois alcool primaire, et une fois alcool secondaire; sa formule est: $\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$. Le procédé de préparation reste le même: on fait l'éther composé correspondant par l'action de l'acétate d'argent sur le bromure de propylène: $\text{CH}^3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}^2\text{Br}$; puis on saponifie régulièrement.

C'est un liquide épais, de saveur sucrée, qui bout à 188° . En effet il n'est pas homologue de l'éthylglycol, puisqu'il est alcool secondaire; et les alcools secondaires ont des points d'ébullition moins élevés que les alcools primaires correspondants. Il renferme un carbone asymétrique; l'alcool obtenu par fermentation est en effet l'érythre; mais celui produit dans les réactions est inactif par compensation.

Enfin, on connaît trois glycols butyléniques qui sont:

le glycol butylénique normal α :	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$	bout à	191°
le glycol butylénique normal β :	$\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$		203°
le glycol isobutylénique:	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}} \right\} \text{COH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$		183°
citons encore l'amylglycol:	$\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}} \right\} \text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$		176°

Ces deux derniers sont une fois alcools tertiaires.

2° Alcools triatomiques ou glycérides.

Glycérine ordinaire. — Nous n'étudierons que la glycérine ordinaire. On la connaissait depuis longtemps, car elle se forme dans la préparation de l'emplâtre simple que les pharmaciens obtenaient en faisant bouillir des matières grasses, du suif par exemple, avec de la litharge et de l'eau (Scheele, 1779); quand la matière avait pris une consistance épaisse, on la reprenait.

Chimie organique 9

par l'eau qui dissout la glycérine, et on concentrait après une distillation.

C'est M. Chevreul qui a le premier démontré que la glycérine est un alcool et qu'on la trouve dans toutes les matières grasses qui ne sont que les éthers de la glycérine avec différents acides; de telle sorte que l'opération précédente n'est qu'une saponification régulière de ces éthers, faite avec de l'oxyde de plomb au lieu d'un alcali. Pour purifier la glycérine ainsi obtenue, on concentre la liqueur dans le vide, puis on distille sous une pression de 50 cm. de mercure à 210°.

Industriellement, la distillation des matières grasses se fait avec un courant de vapeur d'eau surchauffée; glycérine et acides distillent; mais la glycérine est soluble dans l'eau, les acides y sont insolubles; ils se séparent et forment au dessus du liquide une couche épaisse que l'on enlève. Pour la purifier, on décolore la liqueur par le noir animal, on distille à nouveau dans un courant de vapeur surchauffée à 150° ou 160°. La glycérine pure peut cristalliser à +5°.

M. Berthelot a montré que la glycérine est un alcool triatomique, sa formule est $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ elle renferme deux fois le groupe alcool primaire, une fois le groupe alcool secondaire. Elle donne naissance à trois séries de dérivés par substitution; les dérivés mono, bi, trisubstitués; et à trois séries d'éthers.

On a reproduit synthétiquement la glycérine par deux procédés que nous ne faisons qu'énoncer.

1° - en partant de l'iodure d'allyle $\text{CH}_2\text{=CH}\cdot\text{CH}_2\text{I}$, on fait le tribromure d'allyle par simple action du brome (nous l'avons vu précédemment). Ce tribromure n'est autre chose que la tribromhydrine de la glycérine; on le traitera par un sel d'argent; puis on saponifiera.

2° - l'hydrogénation de l'acétone ordinaire donne l'alcool isopropylique qui par l'action du chlorure de zinc fournit du propylène; celui-ci fixera du chlore pour donner le chlorure de propylène $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$; on attaquera le groupe méthyle restant.

3°. Alcools tétratomiques.

Erythrite — Nous ne parlerons que de l'érythrite :
 $\text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$. Cet alcool a été découvert dans certains lichens qui contiennent de l'érythraïne; celle-ci est une combinaison de l'acide orsellique avec l'érythrite. On fait bouillir ces lichens avec de l'eau de chaux ou de baryte, on saponifie ainsi l'orsellate qui se décompose en oxyde de carbone et orcine dont la formule est: $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})^2$. On a en solution l'orcine et l'érythrite; on précipite la chaux ou la baryte par l'acide carbonique, puis on évapore. L'orcine cristallise la première. On lave le résidu avec de l'éther qui dissout l'orcine; il reste un résidu d'érythrite qu'on fait cristalliser; on obtient de beaux cristaux en prismes droits à base carrée, hémicèdres à faces parallèles, ou en octaèdres dérivés.

L'érythrite est soluble dans l'eau. Elle fond à 120° . Chauffée avec l'acide iodhydrique, elle donne l'iodure de butyle secondaire $\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CHI} \cdot \text{CH}^2$. L'acide formique la réduit en un hydrocarbure butyrique $\text{CH}^2\text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}^2$ en un butylénique non saturé, en glycol $\text{C}^4\text{H}^6(\text{OH})^2$ et en monofornine de ce glycol: $\text{C}^4\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCHO} \end{smallmatrix}$. L'oxydation à l'air par le noir de platine donne l'acide érythrique: $\text{C}^4\text{H}^4(\text{OH})^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$; l'oxydation aux deux extrémités de la chaîne donne l'acide tartrique.

4°. Alcools hexatomiques.

Les alcools hexatomiques connus sont isomères; ils ont pour formule: $\text{C}^6\text{H}^8(\text{OH})^6$ probablement: $\text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$. Ce sont: la mannite, la dulcité, l'iodulcité. La sorbite est: $\text{C}^6\text{H}^8(\text{OH})^6\text{H}^2\text{O}$. On les trouve dans les produits d'évaporation du suc des frênes de Calabre, dans les eaux mères d'évaporation de la manne, dans la racine de céleri, dans les olives, etc.

De la mannite — On obtient la mannite par l'hydrogénation; au moyen de l'amalgame de sodium, de la glucose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$; la mannite ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ la glucose en serait l'aldéhyde. — On la prépare en dissolvant la manne dans l'eau bouillante; on clarifie la liqueur avec des blancs d'œufs; on

fait cristalliser. On purifie par plusieurs cristallisations successives, les cristaux sont de petits prismes orthorhombiques.

La mannite est insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse n'a pas de pouvoir rotatoire, mais ses produits nitrés (nitromannites) le possèdent. L'oxydation par le noir de platine donne l'acide mannitique: $C^5H^5(OH)^5CO^2H$.

La dulcité existe en grande quantité dans la manne de Madagascar. On l'obtient par hydrogénation de la galactose qui est son aldéhyde.

13^e Leçon.

Ethers oxydes.

Nous avons vu dans une leçon précédente que l'hydrogène de l'oxydyle du groupement fonctionnel alcool pouvait être facilement remplacé par un groupement hydrocarboné univalent; que les composés obtenus ainsi s'appelaient ethers oxydes. Ces ethers oxydes sont des corps très stables; ils bouillent à une température inférieure à celle des alcools générateurs; au moins pour les premiers termes, mais leurs points d'ébullition vont généralement en s'élevant à mesure que la complication de la molécule devient plus grande.

L'acide iodhydrique les attaque très facilement, même à froid, ce qui régénère l'alcool et produit un iodure; l'action de l'acide bromhydrique est beaucoup moins vive; enfin l'acide chlorhydrique les attaque difficilement; si l'on veut avoir le chlorure il faut avoir recours au perchlorure de phosphore.

Il y a trois groupements fonctionnels qui correspondent aux trois groupements alcooliques:

- $(CH^2.O.CH^2)^n$ - bivalent qui correspond à $(CH^2OH)^n$
- = $(CH.O.CH)^{IV}$ = quadrivalent $(CHOH)^n$
- = $(C.O.C)^{VI}$ = sexivalent $(COH)^n$

Chimie organique.

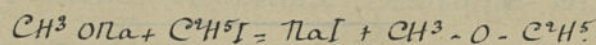
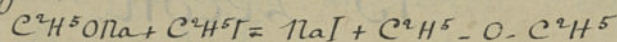
70

Préparations Générales — On connaît deux procédés généraux de préparation

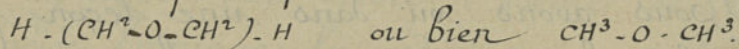
1° - Le premier consiste à chauffer l'alcool qui correspond à l'éther oxyde que l'on veut obtenir avec de l'acide sulfurique.

2° - Le second consiste à chauffer l'alcoolate de sodium avec un iodure; si l'iodure correspond à l'alcool employé, on a un éther oxyde proprement dit; si l'on prend un iodure différent, on arrive à un éther mixte.

Par exemple, prenons l'alcool ordinaire sodé et l'iodure d'éthyle; nous aurons l'éther éthylique $C^2H^5.O.C^2H^5$; c'est un éther proprement dit. Prenons au contraire l'éther méthylique sodé et l'iodure d'éthyle; nous arriverons à un éther mixte:



De l'éther méthylique — le premier terme de la série est l'éther méthylique; il a pour formule:



M. M. Dumas et Peligot l'ont obtenu par le premier procédé.

Il est gazeux à la température ordinaire; mais il se condense facilement par refroidissement ou sous pression, car il bout à -24; il est employé à l'état liquide comme réfrigérant. On le purifie en le faisant passer dans un flacon laveur contenant de la potasse dans un second contenant peu d'acide sulfurique, parce que cet acide dissout 600 fois son volume d'éther méthylique; ce n'est point une combinaison, car, il suffit de verser dans de l'eau de l'acide sulfurique qui a absorbé cet éther, pour que le gaz se dégage. Il est aussi très soluble dans l'alcool méthylique, dans l'alcool ordinaire; beaucoup moins dans l'eau qui en dissout encore 37 fois son volume.

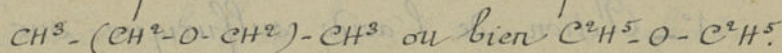
L'action du chlore est vive; à la lumière diffuse, si le chlore n'est pas en excès, on obtient l'éther monochloré $CH^3.O.CH^2Cl$ que l'eau décompose en alcool méthylique CH^3OH , en aldéhyde formique CH^2O , et en HCl . L'action du chlore poussée plus loin donne le produit de substitution: $CCl^3.O.CCl^3$ qui se dissocie par

7

la chaleur en tétrachlorure de carbone CCl_4 et oxychlorure de carbone COCl_2 .

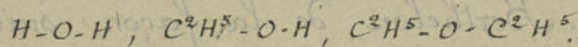
L'acide iodhydrique gazeux réagit à zéro, on a de l'eau et l'iodure CH_3I .

De l'éther éthylique. — Théorie de l'éthérisation — L'éther proprement dit qui est l'homologue supérieur du précédent, est l'éther éthylique, ou vinique, ou ordinaire. Sa formule est :



Il est connu depuis longtemps. De Saussure et Gay Lussac lui ont donné la formule $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ (en supposant $\text{C}=6$ et $\text{O}=8$); comme l'alcool ordinaire a pour formule $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2$, on admettait que l'éther ordinaire était simplement de l'alcool ordinaire privé d'eau. Le procédé de préparation était alors tout expliqué: l'acide sulfurique y jouait son rôle habituel de déshydratant. Mais on reconnut bientôt qu'une quantité limitée d'acide suffisait pour transformer une quantité illimitée d'alcool en éther; que, de plus, l'eau qui aurait dû être fixée par l'acide, distillait avec l'éther; la réaction ne pouvait donc pas être une simple déshydratation. L'explication des faits a été donnée par Williamson.

Ce chimiste admit après Laurent et Gerhardt, que l'éther ordinaire renfermait dans sa molécule deux groupements éthyliques, de telle sorte que l'alcool ordinaire et l'éther appartenassent au type eau, par substitution successive de deux éthyliques aux atomes d'hydrogène de l'eau.

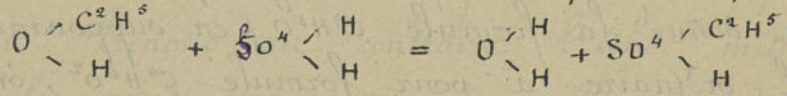


Pour justifier cette hypothèse, il a préparé l'éther par un autre procédé que le seul qui fût alors connu, c'est-à-dire celui par l'acide sulfurique. Il prit de l'éthylate de sodium $\text{C}^2\text{H}_5 - \text{ONa}$ et chercha s'il était possible de remplacer dans la molécule l'atome de sodium par le groupe C^2H_5 ; il y parvint en chauffant ce sel de sodium avec de l'iodure d'éthyle; l'iode et le sodium se combinant, les deux restes de molécules s'unissent, et forment précisément la molécule de l'éther ordinaire; cet éther a donc bien pour formule $\text{C}^2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}^2\text{H}_5$. On reconnaît le

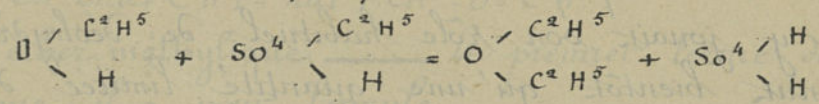
Chimie organique 9

second procédé général que nous avons indiqué plus haut. D'ailleurs M. Williamson a créé par ce procédé la série des éthers oxydes mixtes; ce qui justifie, et au delà, sa conception théorique. La théorie de l'éthérification en a été la conséquence: les deux groupes C^2H^5 sont fournis, l'un par l'alcool, l'autre par l'acide sulfovinique ou éthylsulfurique (qui était connu); le phénomène se compose des deux suivantes:

1° - Action de l'acide sulfurique sur l'alcool, qui donne l'acide sulfovinique et de l'eau; on la représente par la formule:

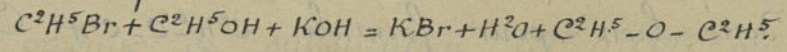


2° - Action de l'acide sulfovinique sur l'alcool, qui fournit l'éther, et régénère l'acide sulfurique:



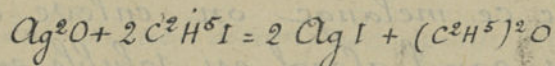
Etant arrivé à ce résultat, M. Williamson se proposa de faire par le même procédé, l'éther oxyde mixte amyl-éthyle; pour cela, il fit réagir l'acide sulfurique sur l'alcool amylique, ce qui lui donna l'acide amylsulfurique $SO^4-C^5H^{11}$; puis il chauffa ce dernier avec l'alcool ordinaire, obtint de l'acide sulfurique régénéré, et l'éther oxyde mixte $C^2H^5-O-C^5H^{11}$ qu'il avait l'intention de faire. La justification de la théorie de l'éthérification est complète.

Remarque — L'exactitude de la formule $(C^2H^5)^2O$ a été vérifiée par M. Berthelot de la façon suivante: il prit un poids déterminé 228,2 de bromure d'éthyle C^2H^5Br , le mélangea à une quantité quelconque de potasse alcoolique, et chauffa le mélange en tube scellé. Si il y a seulement remplacement de l'atome Br par $\frac{1}{2}$ d'oxygène, M. Berthelot n'aurait dû avoir que 78,5 d'éther, tandis qu'il en obtint 12 gr. c'est à dire une quantité approchant de la proportion théorique indiquée par la formule suivante où l'on suppose qu'il y a eu emprunt à la potasse alcoolique:

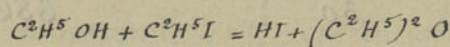
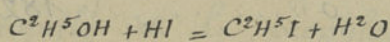


73

Productions de l'éther — L'éther ordinaire se produit dans un grand nombre de circonstances; nous citerons l'action de l'iodure d'éthyle sur l'oxyde d'argent sec représentée par la formule:



C'est du reste un procédé général de préparation des éthers oxydes proprement dits qui est dû à M. Wurtz; la réaction étant très vive, il faut avoir soin de refroidir le vase dans lequel elle a lieu; on peut remplacer l'oxyde d'argent par celui de sodium Na^2O , en chauffant alors à 180° . — Il se produit aussi dans l'action d'un hydracide (ou acide halogène) sur l'alcool, en effet, en prenant par exemple l'halogène HI, il y a formation de l'iodure qui correspond à l'alcool, et cet iodure réagit sur l'alcool en donnant l'éther oxyde, et régénérant l'halogène, les deux formules sont:



Mais la réaction est limitée car l'acide iodhydrique se trouvant en présence de l'éther régénère l'iodure. On peut employer les sels halogènes partiellement dissociés par la chaleur au lieu des acides halogènes eux-mêmes. En chauffant avec de l'alcool un peu d'iodure d'éthyle, on obtient de notables quantités d'éther, parce qu'il y a régénération de HI.

Les acides phosphorique et arsénique étherifient aussi l'alcool.

Préparation pratique. — Purification. — Dans la pratique on mélange de l'alcool et de l'acide sulfurique concentré en proportions correspondantes à la production d'acide sulfovinique; on chauffe de 140° à 150° puis on fait tomber goutte à goutte de l'alcool dans le mélange. On condense les vapeurs d'éther et d'eau qui se dégagent; en chauffant au-delà de 150° , on aura de l'éthylène. Théoriquement, la réaction doit continuer indéfiniment; mais il y a toujours réduction d'une partie de l'acide en acide sulfureux qui est entraîné. Le produit distillé contient en somme:

Chimie organique. 10

de l'eau, de l'alcool, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique comme matières étrangères. On lave avec un lait de chaux, puis on rectifie au bain-marie; l'éther passe d'abord, entraînant un peu d'alcool et d'eau; de ce mélange on enlève l'alcool par des lavages à l'eau répétés, car l'alcool est soluble en toutes proportions dans l'eau, tandis que l'éther est peu soluble.

On enlève la plus grande partie de l'eau en laissant digérer sur du chlorure de calcium, et rectifiant au bain-marie sur du carbonate de soude. Pour enlever complètement l'eau, on fait réagir le sodium, car ce métal n'a plus d'action dès que l'éther est absolument pur.

Propriétés de l'éther — L'éther ordinaire est un liquide très mobile qui bout à 34° . Les tensions de sa vapeur sont :

à -20°	de	$67^{\text{mm}}, 49$
0	$182, 34$
30		$686, 30$
90		$3398, 00$
120		$7702, 80$

Il brûle avec une flamme éclairante, sa vapeur et l'air forment un mélange détonant. Il se dissout dans 10 parties d'eau, l'eau se dissout dans 34 parties d'éther. En évaporant sur du papier à filtre une dissolution d'éther dans l'eau, on obtient des cristaux, fondant à $3,5$, d'un hydrate d'éther dont la formule est: $C^4H^{10}O, 2H^2O$.

L'éther est le dissolvant d'un grand nombre de corps et de gaz. L'acide gallique, dans l'éther à peine humide, s'agglomère et forme un précipité; il se dissout simplement dans l'éther anhydre. L'iode et l'iodure d'aluminium réagissent vivement sur l'éther et donnent le composé $I^3Al^2(OC^2H^5)^3$. Les oxydants agissent sur l'éther comme sur l'alcool; on peut faire avec de l'éther l'expérience de la lampe sans flamme, l'ozone enflamme la vapeur d'éther, et donne des acides formique, acétique, oxalique.

75

L'éther se combineⁿ à froid avec le brome, le composé a pour formule $(C^4H^{10}O)^2 Br^2$ et se détruit par l'eau.

Le chlore donne avec l'éther une série de dérivés chlorés:

L'éther monochloré $CH^3-CHCl-O-CH^2-CH^3$ liquide bouillant à 97° que l'acide sulfurique décompose pour donner de l'aldéhyde et l'alcool, l'éther dichloré: $CH^2Cl-CHCl-O-C^2H^5$; l'éther tétrachloré: $CCl^3-CHCl-O-C^2H^5$; enfin l'éther perchloré $(C^2Cl^5)^2O$ que la chaleur décompose en sesqui-chlorure de carbone C^2Cl^6 , et chlorure de trichloracétyle CCl^3-COCl .

Autres éthers oxydes — Passons rapidement en revue quelques éthers oxydes, et leurs préparations. Nous avons d'abord l'éther mixte méthyléthylque $CH^3-O-C^2H^5$ obtenu par M. Williamson soit par l'iodure d'éthyle et le méthylate de sodium, soit par la distillation de l'éthylsulfate de potassium avec du méthylate de potassium, ce qui donne en même temps le sulfate neutre SO^4K^2 .

L'éther propylque ou oxyde de propyle: $\begin{matrix} CH^3-CH^2-CH^2 \\ | \\ CH^3-CH^2-CH^2 \end{matrix} O$ obtenu par l'iodure de propyle et le propylate de sodium.

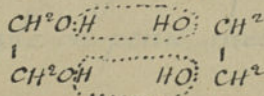
L'oxyde d'isopropyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ (CH^3 > CH) \end{matrix} O$ obtenu par l'iodure d'isopropyle et l'oxyde d'argent.

L'oxyde d'éthyl-méthyle triméthyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3-C-O-C^2H^5 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ obtenu par l'alcoolate ordinaire de sodium et l'iodure correspondant au triméthylcarbinol.

L'oxyde d'allyle obtenu par l'action de l'iodure d'allyle sur l'oxyde d'argent a pour formule $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH-CH^2 \\ | \\ CH-CH^2 \end{matrix} O$ c'est un exemple d'un oxyde ayant une fonction éthylénique.

Ethers oxydes des alcools polyatomiques.

Ethérification de tous les groupements alcooliques — Les alcools polyatomiques, c'est-à-dire les composés dont la molécule contient plus d'un groupement alcoolique, peuvent donner des éthers oxydes proprement dits ou mixtes, aussi bien que les alcools monoatomiques. Prenons par exemple deux molécules de glycol ordinaire; il peut y avoir élimination de H^2O entre deux groupements correspondants dans l'une et l'autre molécule comme le représente cette figure:

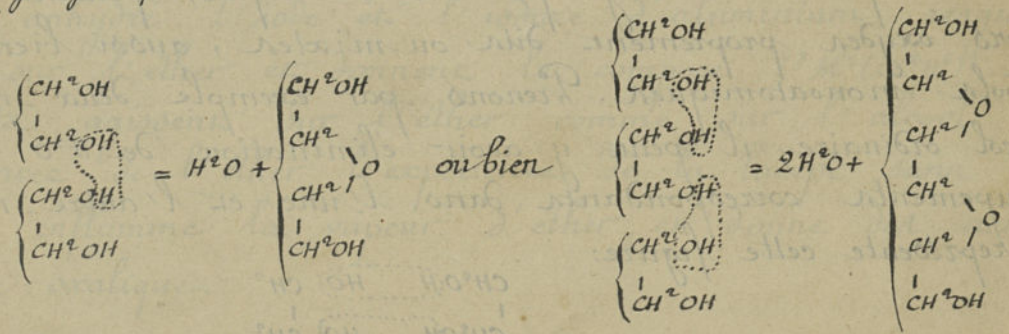


ainsi la liaison se fait par les deux atomes d'oxygène de la même molécule. En faisant agir le brome sur l'oxyde d'éthylène, on obtient un corps rouge cristallisé qui a pour formule $(C^2H^4O)^2 Br^2$; en enlevant le brome par le mercure, il reste un oxyde d'éthylène doublé qui est probablement $\begin{matrix} CH^2-O-CH^2 \\ | \quad \quad | \\ CH^2-O-CH^2 \end{matrix}$.

De même la glycérine donne un éther oxyde analogue au précédent; la saturation de la molécule de cet éther se représente ainsi: $\begin{matrix} CH^2-O-CH^2 \\ | \quad \quad | \\ CH-O-O-CH \\ | \quad \quad | \\ CH^2-O-CH^2 \end{matrix}$. Il se forme quand on distille la glycérine sur du chlorure de calcium. L'acide iodhydrique réagit sur cet éther, régénère la glycérine et donne de l'iode d'allyle avec un dépôt d'iode, provenant probablement de la décomposition du triiodure instable, qui a pour formule: $\begin{matrix} CH^2I \\ | \\ CH^2I \\ | \\ CH^2I \end{matrix}$.

Comme exemple d'éther oxyde mixte, nous ferons réagir l'éthylate de sodium sur la monochlorhydrine de la glycérine; l'atome de chlore sera remplacé par le groupe OC^2H^5 , et nous aurons un éther oxyde qui sera encore alcool: $\begin{matrix} CH^2-O-C^2H^5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$. En partant de la dichlorhydrine nous aurons l'éther mixte encore une fois alcool.

Ethérisation d'un seul groupement — Il existe d'autres éthers oxydes provenant des alcools polyatomiques quand ces alcools ne fonctionnent que par un de leurs groupements dans l'éthérisation, c'est-à-dire quand l'élimination de H^2O ne se produit qu'entre deux groupements alcooliques correspondants dans deux molécules. Ce sont des produits condensés où le lien des molécules est encore un O comme dans tous les éthers oxydes; les figures suivantes représentent la formation des molécules de ces éthers que l'on nomme alcools polyéthyléniques:

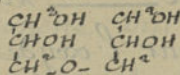


On obtient ces éthers:

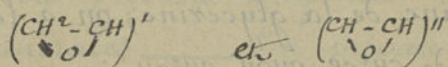
1° En chauffant de l'oxyde d'éthylène avec le glycol;

2° Par l'action du glycol sur la monochlorhydrine ou la monobromhydrine du glycol.

La glycérine donne également ces éthers condensés; telle est, par exemple, la diglycérine:



Fonction oxyde d'éthylène — Il existe une fonction étherée particulière, connue seulement dans un petit nombre de composés, qui provient de l'élimination de H^2O entre des groupements alcooliques dans l'intérieur même de la molécule d'un alcool polyatomique; c'est la fonction oxyde d'éthylène caractérisée par les deux groupements fonctionnels suivants:



La liaison par l'intermédiaire de l'oxygène y est peu stable.

De l'oxyde d'éthylène — Le terme le plus simple est l'oxyde d'éthylène lui-même qui a pour formule: $\frac{\text{CH}^2}{\text{CH}^2}\text{O}$. Il dérive de la monochlorhydrine du glycol, à laquelle on enlève H et Cl par la potasse: la molécule se referme par l'atome d'oxygène. Cet oxyde d'éthylène est un liquide qui bout à $13^{\circ}5$; on le recueille dans un matras refroidi après l'avoir fait passer sur du chlorure de calcium. Il est miscible à l'eau, l'alcool, et l'éther. Il a une grande tendance à se combiner à l'eau en toutes circonstances, ce qui régénère le glycol. Si l'on met peu d'eau, on a en présence de l'oxyde d'éthylène et du glycol, ce qui donne naissance aux éthers polyéthyléniques ou condensés que nous venons de voir.

Il s'unit aux acides pour donner les éthers du glycol; avec les hydracides, et en particulier avec HCl , ce qui régénère la monochlorhydrine du glycol. La solution d'oxyde d'éthylène précipite différemment selon; avec le chlorure de magnésium, on a la monochlorhydrine et un précipité de magnésie. L'oxyde d'éthylène, quoique neutre au papier, est fortement basique: on peut rapprocher les alcools monoatomiques des hydrates de métaux univalents; et les éthers oxydes de ces alcools, des oxydes anhydres de ces métaux; par exemple on peut mettre en parallèle: $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ et KOH ,

Chimie organique 10.

$C^2H^5-O-C^2H^5$ et $K-O-K$. — On peut aussi bien rapprocher les alcools polyatomiques des hydrates de métaux plurivalents, par exemple le glycol diatomique $\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$ de l'hydrate de calcium bivalent: $Ca-\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}$; mais alors l'oxyde d'éthylène se trouvera rapproché de l'oxyde de calcium anhydre CaO .

Oxyde de propylène — Par la monochlorhydrine du propylglycol et la potasse, on obtient l'oxyde de propylène $CH^3-\begin{matrix} CH-CH^2 \\ | \\ O \end{matrix}$ liquide d'odeur éthérée, bouillant à 35° .

Glycide — Le groupement fonctionnel oxyde d'éthylène peut être saturé par un groupement alcoolique, ou bien chlorure, les composés correspondants sont à fonction mixte. Tel est le cas du glycide: $CH^2OH-\begin{matrix} CH-CH^2 \\ | \\ O \end{matrix}$ composé en C^3 qui dérive de la glycérine, et que l'on obtient soit en saponifiant par la soude son acétate $CH^2-\begin{matrix} CH-CH^2 \\ | \\ O \end{matrix}-OC^2H^3O$, soit en saponifiant par la baryte anhydre la monochlorhydrine de la glycérine; on a le même glycide en partant de $CH^2OH-CHCl-CH^2OH$ ou de $CH^2Cl-CHON-CH^2OH$.

Épichlorhydrine — L'épichlorhydrine est oxyde d'éthylène et chlorure primaire: $CH^2Cl-\begin{matrix} CH-CH^2 \\ | \\ O \end{matrix}$ c'est la chlorhydrine du glycide. Elle prend naissance dans l'action du perchlore de phosphore sur la glycérine; on la prépare en saponifiant par la potasse l'une quelconque des deux dichlorhydrines de la glycérine. C'est un liquide qui bout à 116° ; en le traitant par l'acétate de potasse on obtient l'éther sel qui sert à préparer le glycide.

14^e Leçon.

Des Aldéhydes.

Caractères de la fonction aldéhyde. — Nous avons vu que l'une des réactions caractéristiques du groupement fonctionnel alcool primaire $(CH^2OH)'$ était de perdre H^2 par oxydation, en donnant naissance au groupement fonctionnel aldéhyde $(C:O)'$.

Les aldéhydes sont remarquables par la facilité avec laquelle elles fixent l'oxygène, soit à l'état libre, soit faiblement combiné; le groupe $(COH)'$ a une grande tendance à se transformer en $(CO^2H)'$ c'est-à-dire en groupement fonctionnel acide, par une sorte de transposition de l'atome hydrogène sur

l'atome d'oxygène, $(C \equiv O)$ en $(C \equiv O_H)$.

D'autre part, le groupe (COH) bien qu'univalent, peut fonctionner comme s'il était bivalent, en fixer deux atomes d'hydrogène pour régénérer le groupement générateur (CH^2OH) par réaction inverse; là encore il y a transposition de l'atome d'hydrogène sur l'atome d'oxygène.

Dans beaucoup de circonstances, le groupement (COH) fixe soit HCl , soit H^2O , soit un groupement plus compliqué, de telle sorte que l'on peut former des groupements tels que $(C \begin{smallmatrix} OH \\ - \\ H \\ - \\ CE \end{smallmatrix})$ $(C \begin{smallmatrix} OH \\ - \\ H \\ - \\ OH \end{smallmatrix})$ $(C \begin{smallmatrix} OH \\ - \\ H \\ - \\ OC^2H^3 \end{smallmatrix})$ etc. En particulier il fixe l'acide cyanhydrique $HCAz$: $(C \begin{smallmatrix} OH \\ - \\ H \\ - \\ CAz \end{smallmatrix})$

Les aldéhydes possèdent, comme les corps non saturés, la propriété de se polymériser facilement. L'oxygène ayant une certaine mobilité, elles peuvent se déshydrater et donner des produits complexés.

Préparations générales — On prépare les aldéhydes par l'un des deux procédés généraux suivants:

1° Oxydation des alcools (c'en est la déshydrogénation);

2° Hydrogénation de l'acide; à cet effet on prend le sel de calcium de l'acide qui correspond à l'aldéhyde que l'on veut obtenir, on le chauffe avec du formiate de calcium qui dégage l'hydrogène nécessaire.

Comme dernière propriété générale nous citerons l'action du zinc éthylique qui forme le groupement: $(C \begin{smallmatrix} H_2H^3 \\ - \\ Zn \\ - \\ C^2H^4 \end{smallmatrix})$ que l'eau décompose en donnant un alcool secondaire.

Aldéhyde méthylique — Le terme le plus simple de la série aldéhydique a pour formule $H-(COH)$ ou CH^2O ; c'est l'aldéhyde formique, ou méthylique. Nous avons vu sa production dans l'expérience de la lampe sans flamme, c'est-à-dire dans l'oxydation par le platine au rouge des vapeurs d'alcool méthylique; sa présence se manifeste par une odeur piquante caractéristique.

Ce corps extrêmement instable se transforme rapidement en un polymère $(CH^2O)^3$ appelé trioxyméthylène, parce que l'aldéhyde formique peut s'appeler oxyméthylène. Ce polymère est un corps solide qui chauffé avec l'acide sulfurique à 100° régénère l'aldéhyde formique, on obtient directement le trioxyméthylène en chauffant à 150° de l'acide glycolique $CH^2OH \cdot CO^2H$ avec l'acide sulfurique; il y a élimination d'eau, et dégagement d'oxyde de carbone.

Chimie organique 10

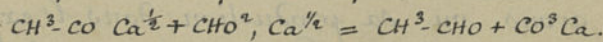
De l'aldéhyde vinique — L'homologue supérieur est l'aldéhyde vinique; elle a été étudiée par Scheele, Fourcroy, Nauquelin; surtout par Liebig qui a reconnu sa nature. Elle a pour formule: $\text{CH}_3\text{-(CHO)}$ ou $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$. Elle se produit dans l'action de tous les oxydants, y compris le chlore, sur l'alcool ordinaire. On peut l'obtenir en faisant passer des vapeurs d'alcool dans un tube chauffé au rouge; ou bien en déshydratant le glycol par le chlorure de zinc.

Préparation — Purification — Habituellement, on chauffe l'alcool avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, en condensant le produit de l'oxydation dans un matras refroidi; on arrête l'opération dès que le produit qui passe est acide. Pour avoir l'aldéhyde pure, on mélange le liquide obtenu à de l'éther, et on fait passer un courant d'ammoniaque: il se dépose de beaux cristaux rhomboédriques blancs d'aldéhydate d'ammoniaque. On recueille ces cristaux, on les purifie en les lavant à l'éther et on les séchant, on les traite ensuite par l'acide sulfurique étendu: on a l'aldéhyde pure.

On remplace avantageusement le bioxyde de manganèse par du bichromate de potasse concassé; la réaction dégage assez de chaleur pour se faire seule; on ne chauffe qu'à la fin.

Il se produit de notables quantités d'aldéhyde dans la fermentation de l'alcool vinique; on la recueille par distillation fractionnée.

On prépare rapidement l'aldéhyde vinique par le second procédé général: on distille le mélange d'acétate et de formiate de calcium; la réaction est représentée symboliquement par la formule.



Propriétés — L'aldéhyde vinique est un liquide très mobile, incolore et d'une odeur suffocante; il bout à $+21^\circ$, a pour densité 0,8 et se conserve dans des tubes scellés. Il brûle avec une flamme éclatante; il est miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther en toutes proportions. Le mélange avec l'eau dégage de la chaleur, c'est-à-dire qu'il y a combinaison; il est probable qu'il y a formation du corps $\text{CH}_3\text{-C}^{\frac{\text{H}}{\text{OH}}}$ où le même atome de carbone fixe les deux oxyhydyles; comme conséquence, ce corps est instable; le chlorure de calcium suffit en effet pour le détruire.

L'aldéhyde vinique fixe facilement l'oxygène, et se transforme en acide acétique $\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{H}$. Sa propriété caractéristique est de réduire le nitrate

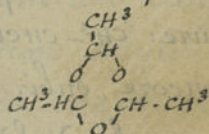
d'argent; cette propriété est utilisée pour l'argenture: il suffit de chauffer l'aldéhydate d'ammoniacque, et la solution ammoniacale de nitrate d'argent. - De même elle réduit la liqueur cuproalcaline (c'est du tartrate de cuivre ammoniacal), et donne un précipité jaune d'hydrate d'oxydure de cuivre; la liqueur vire au vert avant la formation du précipité. - Dans ces deux cas, l'aldéhyde s'oxyde aux dépens de la base métallique du sel.

L'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium, donne si l'on opère en solution légèrement acide, de l'alcool ordinaire, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$; il est curieux que l'on ne puisse pas employer l'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide sulfurique.

Le chlore agit sur l'aldéhyde anhydre en donnant le chlorure d'acétyle $\text{CH}_3\text{-COCl}$; mais si l'aldéhyde est hydratée, c'est-à-dire si l'on opère sur le corps $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})_2$, ce sont les atomes d'hydrogène du groupe méthyle qui sont remplacés par des atomes de chlore ce qui donne l'aldéhyde mono, di, trichlorée. - En employant le perchlore de phosphore, on a de l'oxychlorure POCl_3 , et le chlorure correspondant à l'aldéhyde: $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$.

Enfin, les aldéhydes ont généralement toutes la propriété de se combiner aux bisulfites alcalins; on a le composé: $\text{SO}_2\text{-O}(\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_3)$.

Polymères de l'aldéhyde. - Paraldehyde — L'aldéhyde vinique se polymérise facilement, il suffit de la laisser quelque temps en contact avec une petite quantité de chlorure de zinc, ou de chlorure de calcium, ou d'oxychlorure de carbone pour la transformer en paraldehyde, liquide bouillant à 124° . C'est l'aldéhyde triplée, $(\text{CH}_3\text{-CHO})_3$ d'après sa densité de vapeur; ce corps se décompose facilement, il est naturel de penser que les liaisons dans l'intérieur de la molécule ne se font pas par l'intermédiaire des atomes de carbone, mais par ceux d'oxygène, de telle sorte que la formule de saturation soit:

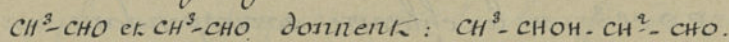


La paraldehyde est peu soluble dans l'eau; le perchlore de phosphore la transforme en chlorure d'éthylidène.

Métaldehyde — Dans certaines circonstances de production de l'aldéhyde, on obtient des cristaux quadratiques brillants d'un autre polymère

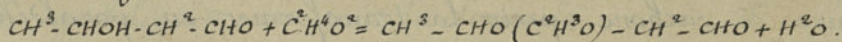
appelé métaldehyde, dont on ne connaît pas le poids moléculaire. Chauffé à 110° ou 115° en tube scellé, ce polymère se détruit et on retrouve de l'aldehyde pur.

De l'aldol. — Une autre polymérisation se produit d'une manière permanente avec changement de fonction, et liaisons stables par les atomes de carbone. Si on abandonne pendant quelques jours un mélange d'aldehyde et d'acide chlorhydrique étendu, l'odeur de l'aldehyde disparaît complètement; à ce moment, on verse dans la liqueur du carbonate de soude pour saturer l'acide chlorhydrique; on reprend par l'éther et on évapore: on obtient un liquide incolore, soluble dans l'eau, qu'on ne peut distiller sous la pression atmosphérique sans le décomposer au moins en partie. Il distille dans le vide entre 90° et 100° . Après distillation il est mobile, mais il peut s'échauffer tout d'un coup à 54° , et devient visqueux. On l'appelle l'aldol, car il possède en même temps la fonction aldehyde, et la fonction alcool secondaire; sa formule brute est $C^4H^8O^2$ ou bien $2(C^2H^4O)$, sa molécule provient de la liaison de deux molécules d'aldehyde avec transposition d'un atome d'hydrogène de l'une sur l'autre:

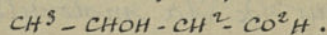


En réalité le groupement aldehydique s'est transformé sous l'action de l'acide chlorhydrique, et a donné le composé $CH^3-C \begin{smallmatrix} H \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ qui se lie à une molécule d'aldehyde CH^3-CHO avec élimination de HCl .

Propriétés — L'aldol est bien alcool, parce que les acides l'éthérifient; par exemple avec l'acide acétique, on obtient de l'eau et un acétate, le groupement aldehyde reste inaltéré:



L'aldol est aldehyde parce que l'oxydation en fait un acide, appelé acide oxybutyrique, où se retrouve le groupement alcool:



Enfin, le perchlore de phosphore, agissant sur les deux groupements, donne un trichlore: $CH^3-CHCl-CH^2-CHCl^2$.

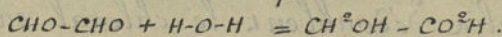
L'aldol peut encore subir une condensation avec perte d'eau; la molécule étant doublée, on a la dialdane, aldehyde parce que l'oxydation donne l'acide oxyaldanique; elle est en outre alcool.

L'aldol possède la propriété des aldehydes qui est de se polymériser facilement; on connaît un paralalol qui est à l'aldol ce que la paralaldehyde est à l'aldehyde.

Remarque — L'aldéhyde peut se polymériser, non seulement par l'action de l'acide chlorhydrique, mais aussi au moyen de corps salins dans des conditions qui peuvent se trouver réalisées dans la nature, ce qui fournit des composés naturels qui sont des polymères de l'aldéhyde. La distillation de l'huile de ricin donne, avec de l'acroléine de l'ananthol qui, comme toutes les aldéhydes, se combine au bisulfite de sodium; le composé, insoluble, sert à sa préparation.

Fonction aldéhyde répétée. — Les composés qui sont plusieurs fois aldéhydiques, et n'ont pas d'autre fonction, sont en petit nombre. Les plus simples sont ceux où le groupement fonctionnel entre deux fois, ils constituent la série des aldéhydes qui correspondent aux acides bibasiques. Nous n'en citerons que deux.

Glyoxal — Le glyoxal a pour formule CHO-CHO. Pour le préparer, on met dans une haute éprouvette à pied une couche d'acide nitrique ordinaire, puis une couche d'eau, et enfin de l'alcool ordinaire. Il y a diffusion, oxydation irrégulière de l'alcool, aussi obtient-on avec le glyoxal, de l'acide glyoxylique, de l'acide glycolique, de l'acide oxalique. On évapore la liqueur, puis on y verse du bisulfite de soude qui précipite complètement le glyoxal; on transforme ce sel en sel de baryum, puis on décompose celui-ci par l'acide sulfurique et on évapore la solution de glyoxal. Avec de l'eau de chaux, il y a hydrogénation d'un groupement du glyoxal, oxydation de l'autre, de sorte que l'on a l'acide glycolique.



Aldéhyde succinique — L'aldéhyde succinique: CHO-CH²-CH²-CHO s'obtient en réduisant par l'hydrogène naissant (au moyen de l'amalgamé de sodium) le chlorure de succinyle: COCl-CH²-CH²-COCl qui dérive de l'acide succinique: CO²H-CH²-CH²-CO²H.

Fonction aldéhyde et fonction éthylnique — La fonction aldéhyde existe avec la fonction éthylnique dans l'acroléine: CH²=CH-CHO et dans l'aldéhyde crotonique: CH³-CH=CH-CHO.

Acroléine. — L'acroléine est l'aldéhyde de l'alcool allylique, elle résulte de la perte de deux molécules d'eau dans l'intérieur d'une molécule de glycérine: $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array} - 2\text{H}^2\text{O} = \text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$. Cette déshydratation se fait habituellement en chauffant la glycérine avec de l'acide phosphorique, ou du sulfate acide de potasse. Elle résulte également de l'oxydation

de l'alcool allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$.

C'est un liquide mobile, attaquant les yeux, qui bout à 54° et se conserve sans altération. Il absorbe l'acide chlorhydrique et donne une matière cristallisée $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CHO}$ qui est de l'aldéhyde propionique monochlorée; en traitant ce corps par la potasse on régénère un polymère de l'acroléine, qui se décompose à 50° . - L'acroléine absorbe l'oxygène et donne l'acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$ qui lui correspond, comme l'acide acétique correspond à l'aldéhyde vinique.

Aldéhyde crotonique. — L'aldéhyde crotonique est un dérivé de l'aldéhyde ordinaire, elle se produit quand on distille l'aldol sans précaution; il y a élimination de cette façon: $\text{CH}^2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{H})-\text{CHO}$. C'est un liquide qui bout à 104° , et absorbe l'oxygène de l'air pour donner l'acide crotonique.

Aldéhydes chlorées - Chloral. — Les aldéhydes chlorées peuvent se produire par l'action directe du chlore sur l'alcool ordinaire; on a en même temps formation d'un mélange d'acétate monochloré et d'acétate bichloré, corps très difficiles à séparer; que l'acide sulfurique décompose en donnant l'aldéhyde monochlorée, etc. L'aldéhyde trichlorée, ou chloral CCl^3-CHO , est de beaucoup la plus importante. Quand on fait passer un courant de chlore dans l'alcool ordinaire, il se forme un liquide mobile qui se combine énergiquement à l'eau et à l'alcool, en donnant des composés cristallisés:

$\text{CCl}^3-\text{C}_{\text{2}(\text{OH})}^{\text{H}}$ hydrate de chloral; $\text{CCl}^3-\text{C}_{\text{2}(\text{OC}^2\text{H}_5)}^{\text{H}}$ alcoolate de chloral.

Les alcalis dédoublent le chloral en chloroforme et acide formique. Le groupement aldéhyde fonctionne, car le chloral se combine au bisulfite de soude; il est oxydé par l'acide azotique, le produit de l'oxydation est l'acide trichloracétique: $\text{CCl}^3-\text{CO}^2\text{H}$.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'aldéhyde, on obtient le composé: $\text{CH}^2-\text{CHCl}-\text{CCl}^2-\text{CHO}$. C'est le chloral butylique; il correspond à un acide trichlorobutyrique.

15^e Leçon

Matières sucrées.

Fonction aldéhyde et fonction alcool — Nous avons rapproché

l'aldol de l'aldéhyde qui lui donne naissance, mais il appartient à la série des composés qui renferment la fonction aldéhyde et la fonction alcool; ces composés sont en général complexes; ils possèdent plusieurs fois la même fonction; on les appelle les matières sucrées, et on les classe en deux catégories:

Glucoses — 1° — La première comprend des corps isomériques dont le type est la glucose; leur formule générale est $C^6H^{12}O^6$; ce sont principalement: la lévulose, la galactose, la mannitose; etc. La plupart sont fermentescibles, nous l'avons vu à propos de la préparation de l'alcool; mais quelques uns, tels l'eucalyne, la sorbine, ne le sont pas.

Saccharoses — 2° — La seconde catégorie renferme des corps isomériques ayant pour formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ c'est à dire $2(C^6H^{12}O^6) - H^2O$; le type de ces corps est le sucre de canne, ou saccharose. Tous ces corps ont la propriété de se dédoubler; ce sont les éthers des glucoses; si on les traite par l'acide sulfurique étendu, on régénère les glucoses qui les ont formés.

Glucose ordinaire — La formule de saturation de la molécule de la glucose ordinaire est probablement celle-ci: $CH^2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$. En effet la glucose possède d'une part la propriété de donner des éthers, d'autre part la propriété de s'oxyder et de donner l'acide gluconique. On l'appelle aussi dextrose parce qu'elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, ou encore sucre de miel, de fruit. On a trouvé la glucose en 1792 dans le moût du raisin; elle a été préparée en 1811 au moyen de l'amidon. Elle résulte du dédoublement d'un certain nombre de saccharoses, en particulier le sucre de canne donne la glucose et la lévulose. Enfin, un certain nombre de composés naturels appelés glucosides sont les éthers de la glucose, et la donnent en se décomposant.

Préparation — Pour préparer la glucose, on chauffe à l'ébullition un mélange d'amidon et d'acide sulfurique très étendu; il y a en même temps production de maltose et de dextrine qui se transforment en glucose; on peut suivre la réaction dans ses diverses phases parce que l'iode, qui bleuit l'amidon, brunit la dextrine, et n'a pas d'action sur les glucoses. Quand on arrive au point où l'iode ne colore plus la liqueur, on sature l'excès d'acide, on filtre sur du noir animal, puis on évapore. On a une sorte de sirop qui finit par cristalliser.

Propriétés — La glucose se présente en cristaux mamelonnés opaques, de saveur peu sucrée renfermant de l'eau de cristallisation; les cristaux obtenus dans l'alcool sont anhydres. Elle est soluble dans 1,3 partie d'eau froide, dans 50 p. d'alcool froid. Son pouvoir rotatoire est de $+57.6$ pour la teinte sensible, de $+53.4$ pour la raie D. — La glucose anhydre fond à 144 , hydratée elle fond à 75 . Elle perd de l'eau à 170 en donnant une glucosane $C^6H^{10}O^5$; la terminaison *ane* indique les anhydrides; à une température plus élevée, on obtient de l'acide acétique et des composés pyrogénés. Sous l'action de l'hydrogène naissant, on obtient la mannite, un peu d'alcool isopropylique et d'alcool ordinaire.

Si l'on verse de l'eau de chlore ou de brome dans une solution étendue de glucose, il y a une oxydation qui donne l'acide gluconique: $C^6H^{12}O^6 - 4(C^6H^{12}O^6) - CO^2H$. Mais en employant l'acide azotique comme oxydant, on arrive à l'acide saccharique qui est bibasique: $CO^2H - 4(C^6H^{12}O^6) - CO^2H$.

La glucose possède, comme les aldéhydes, un pouvoir réducteur: en la versant dans la liqueur cuproalcaline, il se forme déjà à froid, mais surtout à chaud, un précipité jaune rougeâtre d'hydrate d'oxyde de cuivre. On peut doser la glucose en la laissant peu à peu dans la liqueur cuprotartrique jusqu'à la décoloration; mais d'autres corps tels que l'aldéhyde, le tannin, produisant le même phénomène, il faudra être assuré que la solution de glucose n'en contient pas. On pourra doser la glucose en la faisant fermenter, et recueillant l'acide carbonique produit.

Une solution alcoolique de glucose additionnée d'alcool sodé, donne un précipité de glucose sodée $C^6H^{11}NaO^6$.

La glucose se combine aux bases et donne des composés analogues aux alcoolates; pour les obtenir il suffit de dissoudre ces bases dans la solution glucodique; par exemple avec la chaux, ou la baryte, on a des composés instables, se détruisant à l'ébullition, dont les formules sont douteuses:

$4C^6H^{12}O^6, 3Ca \left. \begin{matrix} Ca \\ Ba \end{matrix} \right\} O, 4H^2O$. — Si l'on emploie $NaCl$ ou $NaBr$ on a de beaux cristaux ayant pour composition:

$C^6H^{12}O^6, NaCl + 2H^2O$.

La glucose, étant un alcool, se combine aux acides; M. Berthelot a obtenu le monoacétate $C^6H^{11}(C^2H^3O)O^6$; M. Schützenberger a eu des composés plus acétiques en employant l'acide anhydre. Avec l'acide tartrique, on a la

glucose tétratartrique: $C^6H^8O^6(C^4H^5O^5)^4$.

Glucosides — Les glucosides sont les combinaisons de la glucose avec les alcools et les phénols. Il en existe un grand nombre parmi les produits des végétaux. La diéthylglucose $C^6H^8O^5(C^2H^5)^2$ s'obtient par le bromure d'éthyle et la potasse sur le sucre de canne; la salicine $C^6H^8O^6(C^7H^7O)$ existe dans les saules, les trembles, les peupliers; en la faisant bouillir avec un acide, elle se dédouble en glucose et saligénine $C^6H^4-\frac{CH^2OH}{OH}$.

Lévulose. — La lévulose est constamment associée à la glucose dans les fruits. On l'extrait du sucre de canne interverti, c'est-à-dire traité par un acide étendu; pour cela on agite la solution sucrée avec de la chaux éteinte; il se forme un glucosate et un lévulosate de chaux qui se précipite le premier quand on refroidit à zéro, étant beaucoup moins soluble que le glucosate. On le décompose ensuite par l'acide oxalique: l'oxalate de chaux étant insoluble dans l'eau, il suffira de filtrer pour obtenir la lévulose. — Elle est très soluble dans l'eau, et difficilement cristallisable. Elle est lévogyre, son pouvoir rotatoire pour la teinte sensible est -106° ; il varie avec la température.

Les saccharoses sont les éthers des glucoses; elles résultent de la condensation d'une seule, ou de deux, avec l'élimination d'eau. Sauf le sucre de canne et la méltose, elles fermentent difficilement; si on les traite par un acide elles deviennent immédiatement fermentescibles. Toutes les tentatives faites pour les reproduire en partant des glucoses sont restées vaines jusqu'ici.

Sucre de canne — La saccharose ordinaire existe dans un grand nombre de végétaux; en abondance dans la canne à sucre et la betterave. Les procédés d'extraction, que nous n'avons pas à décrire ici, consistent à exprimer le jus de la canne à sucre ou de la betterave, et à le faire bouillir avec un peu de chaux pour éliminer sous forme d'écume les matières albuminoïdes; on évapore ensuite et la cristallisation donne le sucre brut ou cassonade. Pour raffiner le sucre, on le dissout, on le décolore au moyen du noir animal, et on fait recristalliser.

Propriétés - Sucre interverti. — Le sucre de canne cristallise en prismes clinorhombiques hémimorphes, l'axe d'hémimorphisme est l'axe de symétrie qui est en même temps un axe de pyroélectricité; il est soluble dans son demi-poids d'eau froide, dans $\frac{1}{5}$ de son poids d'eau chaude. Son pouvoir rotatoire est de $+73^\circ,8$ pour la teinte sensible, et de $+66^\circ,55$ pour la

Chimie organique II.

raie D; il ne varie pas sensiblement avec la température. Mais les acides étendus et bouillants changent le signe de ce pouvoir rotatoire, et le réduisent aux $\frac{38}{100}$ de sa valeur; le sucre est dit alors interverti, il est incristallisable, et la solution abandonnée longtemps laisse déposer des cristaux de glucose; elle réduit le tartrate cuproalcalin, tandis que les dissolutions de saccharose n'ont sur lui aucune action ou seulement une faible action même à chaud.

Le sucre de canne fond à 160° ; par le refroidissement il se prend en une masse vitreuse, appelée sucre d'orge, qui cristallise avec le temps et se dévitrifie. Chauffé à haute température il donne des produits noirs, appelés caramels, qui sont les anhydrides du sucre.

L'hydrogène naissant produit par l'amalgame de sodium le transforme en mannite; l'oxydation donne l'acide gluconique et l'acide saccharique; si l'on emploie comme oxydant l'acide nitrique fumant, on a la saccharose tétranitrique.

La saccharose se combine aux bases comme la glucose. Ainsi, pour faire du sucrate de chaux, il suffit de dissoudre de la chaux dans de l'eau sucrée, et de chauffer parce que ce sucrate est moins soluble à chaud qu'à froid; il a pour composition $C^{12}H^{16}O^{10} Ca^2 + 3H^2O$.

Enfin la saccharose est décomposée par les acides, et aussi par les ferments, en lévulose et glucose.

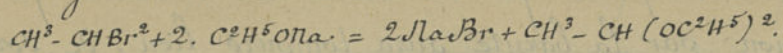
De la fonction acétal. — Nous dirons ici quelques mots d'une fonction particulière qui se rattache à la fonction d'aldéhyde; c'est la fonction acétal. Nous avons vu que le chloral $CCl_2 \cdot CHO$ se combine énergiquement à l'eau, et à l'alcool; les formules de ces composés sont:

$CCl_2 \cdot C \begin{matrix} H \\ | \\ (OH)^2 \end{matrix}$ et $CCl_2 \cdot C \begin{matrix} H \\ | \\ OC^2H_5 \end{matrix}$. Supposons que dans le second groupement, au lieu de deux oxydryles, ou d'un oxydryle et d'un radical OC^2H_5 , on ait deux radicaux univalents contenant de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène; un tel groupement est le groupement fonctionnel acétal; on le représentera par la formule: $(C \begin{matrix} H \\ | \\ OC^m \end{matrix})^2$. Prenons deux exemples.

Le méthylal a pour formule: $H \cdot (C \begin{matrix} H \\ | \\ OC^2H_5 \end{matrix})$; on l'obtient par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique; il bout à 42° ; il a une odeur éthérée agréable.

L'acétal: $CH_3 \cdot (C \begin{matrix} H \\ | \\ OC^2H_5 \end{matrix})$ a été obtenu par M. Würtz en faisant réagir

le bromure d'éthylidène sur l'alcool sodé:



C'est un liquide, à odeur éthérée, qui bout à 104° et qu'on obtient dans la préparation de l'aldéhyde. Les oxydants le transforment en aldéhyde ordinaire et acide acétique.

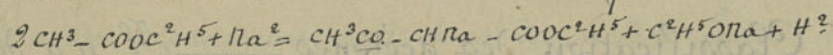
Dans la préparation des aldéhydes chlorées, nous avons vu qu'il y avait production d'acétal trichloré.

Fonction acétone

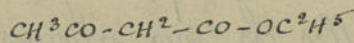
Généralités — Le groupement fonctionnel acétone est $(\text{CO})''$ lié à deux atomes C; il correspond aux groupements $(\text{CCL}^2)''$ $(\text{CBr}^2)''$ $(\text{CI}^2)''$. Les acétones sont les aldéhydes des alcools secondaires. Il y a production d'acétones:

- 1° dans l'oxydation des alcools secondaires;
- 2° dans la distillation des sels de chaux des acides gras;
- 3° quand on remplace au moyen des sels d'argent, Cl^2 Br^2 ou I^2 par O dans les composés en $(\text{CCL}^2)''$ $(\text{CBr}^2)''$ et $(\text{CI}^2)''$;
- 4° en enlevant, par la potasse alcoolique, HCl , HBr ou HI à ces composés on obtient des groupes tels que $(\text{CH}^2 = \text{CCL})'$ il suffit de traiter alors par l'acide sulfurique pour régénérer l'acétone; par exemple, en partant de $\text{CH}^3 \cdot \text{CCL}^2 \cdot \text{CH}^3$ on arrive à $(\text{CH}^2 = \text{CCL}) \cdot \text{CH}^3$ puis à $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$.

Enfin on a préparé un grand nombre d'acétones par un procédé spécial que nous allons voir sur un exemple. Supposons que dans l'éther acétique: $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$ on remplace un H du groupe méthyle par le radical acétyle; cela se fait par l'action du sodium sur l'éther acétique



la combinaison sodée décomposée par l'acide acétique donne l'éther acétylacétique libre:



Ce composé a la propriété particulière d'être décomposé par la baryte et de donner l'acétone, de l'acide carbonique et de l'alcool. De plus, les deux H qui se trouvent entre les deux groupes CO peuvent être remplacés par un ou deux atomes de sodium; dans les sels obtenus, où le carbone est directement en relation avec le sodium, on peut au moyen d'un iodure enlever

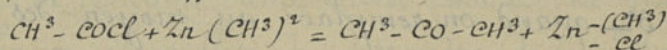
Chimie organique 12.

ce sodium et le remplacer par des radicaux monoatomiques quelconques; or, la décomposition par la baryte aura toujours lieu, de sorte qu'il est possible d'avoir un très grand nombre d'acétone diversées.

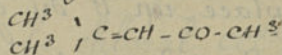
L'oxydation dédouble les acétone en deux molécules acides; par exemple l'acétone ordinaire $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ donne l'acide formique et de l'acide acétique; si l'acétone renferme deux groupes hydrocarbonés différents, en général, c'est le groupe le plus compliqué qui est séparé de CO.

Les acétone, particulièrement celles qui renferment un groupe méthyle peuvent se combiner aux bisulfites alcalins; elles peuvent se condenser avec perte d'eau.

Acétone ordinaire — L'acétone type a pour formule: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ elle est connue depuis longtemps. On l'obtient par la distillation sèche de l'acétate de calcium. M. M. Tebal et Freund justifient le groupement qui est indiqué plus haut, en préparant l'acétone par l'action du zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle; on a en effet:



L'acétone est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, qui bout à $56^\circ 3'$; elle est soluble dans l'eau en toutes proportions, elle dissout les huiles, les graisses, les résines. L'hydrogène naissant la transforme en alcool isopropylique et pinacone. On peut enlever l'oxygène et le remplacer par 2 Cl, au moyen du perchlorure de phosphore. Avec l'acide chlorhydrique concentré, deux molécules d'acétone se soudent avec élimination d'eau et constituent une molécule d'oxyde de médayle.



Classification des acétone — Il y a deux séries d'acétone:
1^o les acétone proprement dites, ou symétriques, dans lesquelles le groupe fonctionnel est lié à deux groupes hydrocarbonés semblables; 2^o les acétone mixtes dans lesquelles ces deux groupes sont différents. On prépare ces acétone mixtes en distillant un mélange de sels de chaux dont les acides correspondent aux groupements que l'on veut mettre dans l'acétone mixte.

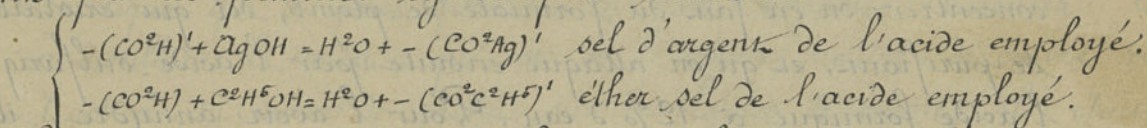
La fonction acétone peut être répétée dans un même composé; par exemple, en faisant agir le zinc éthyle sur le chlorure de succinyle $\text{C}_2\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{O}$ on obtient un composé deux fois acétone, qui a pour

formule : $C^2H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CO - C^2H^5$. - Ces corps sont peu étudiés.

16^e Leçon

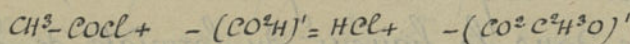
Des acides gras.

Caractères de la fonction acide — La série des acides gras est la première série de corps homologues qui ait été signalée. Nous avons dit déjà que le groupement caractéristique de la fonction acide est (C^2O^2H) ou (CO^2H) ; il correspond au groupement fonctionnel alcool primaire (CH^2OH) par la substitution de O à H^2 . L'atome d'hydrogène qui en fait partie possède une certaine mobilité; il est facilement remplaçable par une valence métallique, ou par un groupement alcoolique; nous avons déjà constaté à plusieurs reprises ces deux réactions parallèles que nous rappellerons seulement par les formules symboliques suivantes:



La seconde réaction est plus lente que la première; elle est de plus limitée par la réaction inverse.

L'atome d'hydrogène est remplaçable, dans des conditions particulières, par un groupement oxygéné; par exemple on a avec le chlorure d'acétyle:



Ce groupement est détruit par l'action de l'eau.

Les acides organiques sont tous des acides forts; ils rougissent tous la teinture de tournesol; mais ils sont moins forts que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique qui les déplacent de leurs sels.

Dans la série des acides gras, on constate un accroissement régulier du point d'ébullition; il y a également une gradation régulière du point de fusion, si l'on prend ensemble les termes de même parité dans la série.

Séparation des acides gras — Plusieurs acides gras se produisant généralement ensemble dans des conditions déterminées, leur

Chimie organique 12

séparation peut être faite.

1^o — par distillation fractionnée, à cause de l'accroissement régulier du point d'ébullition;

2^o — par saturation fractionnée, un acide gras étant d'autant moins fort que son poids moléculaire est plus grand;

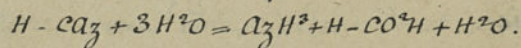
3^o — par précipitation fractionnée, les sels des acides forts étant plus solubles que ceux des acides dont le poids moléculaire est plus grand.

De l'acide formique. — L'acide typique de la série, celui qui a la formule de saturation la plus simple: $H-CO^2H$ ou CH^2O^2 , s'appelle l'acide formique, parce que Jean Rey l'a obtenu en 1670 par la distillation des fourmis rouges. On le prépare actuellement en décomposant par la chaleur l'acide oxalique cristallisé, acide bibasique qui a pour formule CO^2H-CO^2H ; il y a dédoublement de cet acide en CO^2 et CH^2O^2 ; on le mélange avec de la glycérine pour que la réaction se fasse régulièrement, on chauffe à 80° . L'acide qui distille est très étendu d'eau; on ne cherche pas à le concentrer; on en fait du formiate de plomb, sel qui cristallise facilement en se purifiant, et qu'on attaque ensuite par l'acide sulfurique, on a alors l'acide formique à 12% d'eau. Pour l'avoir anhydre, il faut placer les cristaux de formiate de plomb dans un tube chauffé qui traverse un courant d'acide sulfurique desséché.

Synthèses — M. Berthelot a reproduit synthétiquement l'acide formique: on chauffe longtemps dans un matras scellé de la potasse en contact avec une atmosphère d'oxyde de carbone; ce gaz est peu à peu absorbé, et on trouve dans la liqueur du formiate de potasse: $H-CO^2K$; il faut chauffer pendant 70 heures à 100° ; ou 10 heures à 200° .

On le fait aussi synthétiquement par le procédé suivant qui est très général: on traite par un alcali un nitrile $R-(Caz)'$ R représentant un groupement hydrocarboné univalent, ou simplement un atome d'hydrogène; on obtient de l'ammoniaque et l'acide correspondant à R: la formule symbolique est: $R-Caz + 2H^2O = CazH^2 + R-CO^2H$

Dans le cas de l'acide formique, on prendra H pour R, c'est-à-dire l'acide cyanhydrique; on aura alors la formule:



On peut concevoir Az remplacé d'abord par 3 oxydyles: $H-C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ composé instable qui perd une molécule d'eau, ce qui donne la molécule

95

de l'acide formique: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$. — Car le chloroforme, traité par un alcali, donne de l'acide formique: $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{H}-\text{CO}^2\text{H} + 3\text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$.

Propriétés — Cet acide, est un liquide incolore qui bout à 99° quand il est anhydre, à plus de 100° quand il est mélangé d'eau; il se prend par le refroidissement en une masse cristalline qui fond à $+8,6$. Il est décomposé par l'acide sulfurique, même à froid, en eau et oxyde de carbone qui brûle si on chauffe le mélange.

L'acide formique est un réducteur: si on le chauffe avec du permanganate de potasse, il y a décoloration et dépôts de bioxyde de manganèse; il réduit les sels d'argent, de mercure, l'oxyde de cuivre, etc. — Le plus important de ses sels, celui qui le caractérise, est le formiate de plomb; outre le formiate normal: $(\text{HCO}^2)^2\text{Pb}$, on connaît deux formiates basiques ayant pour formule: $(\text{CHO}^2\text{Pb})^2\text{O}$ et $\frac{(\text{CHO}^2\text{Pb})\text{O}}{(\text{CHO}^2\text{Pb})\text{O}}$, Pb.

De l'acide acétique — Le second terme de la série est le seul acide que connaissent les anciens; il a donné son nom à la fonction acide; c'est l'acide acétique qui a pour formule $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$. Basile Valentin le préparait en distillant le verdet, qui est de l'acétate neutre de cuivre résultant de l'action du marc de raisin sur les lames de cuivre; il était impur; il était mélangé de sel de cuivre et d'acétone. C'est Lavoisier qui a montré qu'il résulte de la pure oxydation de l'alcool.

Synthèses — On fait synthétiquement l'acide acétique par l'un des procédés suivants:

1^o — le chlore attaque à froid le sulfure de carbone, et donne du tétrachlorure de carbone CCl^4 ; celui-ci chauffé au rouge perd du chlore et passe à l'état de sesquichlorure C^2Cl^6 , ou $\text{CCl}^3-\text{CCl}^3$; on peut remplacer Cl^3 par O^2H au moyen d'un alcali, ce qui conduit à l'acide trichloracétique $\text{CCl}^3-\text{CO}^2\text{H}$; enfin par substitution inverse faite au moyen de l'amalgame de sodium, on a $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$. (Kolbe);

2^o — on produit l'acétate de sodium, en faisant agir l'acide carbonique sur le sodium méthyle: $\text{CO}^2 + \text{CH}^3\text{Na} = \text{CH}^3-\text{CO}^2\text{Na}$;

3^o — Enfin, l'application du procédé général par les nitriles que nous avons cité; il faudra prendre dans ce cas pour R le groupe CH^3 , c'est-à-dire partir de l'acétonitrile CH^3-CN .

Fabrication de l'acide acétique — Tout le monde sait que
Chimie organique 12...

l'alcool contenu dans le vin abandonné au contact de l'air s'acétifie, non seulement à cause de son oxydation directe, mais aussi à cause de la présence d'un ferment spécial, appelé *mycoderma aceti*, ou mère du vinaigre; la distillation du vinaigre fournit de l'acide acétique très étendu; on le sature alors par un alcali, on évapore à siccité, et on distille l'acétate avec de l'acide sulfurique. Mais il se produit de grandes quantités d'acide acétique dans la distillation du bois, aussi appelle-t-on quelquefois l'acide impur ainsi obtenu acide pyroligneux; il est alors mélangé avec de l'alcool méthylique, de l'acétone, des matières goudroneuses. Pour l'isoler, on sature ce mélange avec de la chaux; la plupart des matières résineuses, surtout après addition d'un peu d'ac. chlorhydrique se séparent du liquide que l'on filtre, et que l'on évapore; le reste des résines qui étaient en solution se sépare sous forme d'écume que l'on enlève, on fait bouillir longtemps pour chasser d'autres substances volatiles; enfin on dessèche complètement l'acétate de chaux. et qu'on calcine légèrement. En le distillant avec le poids d'acide chlorhydrique étendu nécessaire pour saturer le calcium, on obtient l'acide acétique que l'on concentre par le procédé indiqué.

Propriétés — Cet acide cristallise en lames brillantes qui fondent à $+16^{\circ},7$ mais seulement lorsqu'il est pur, et c'est un moyen de le reconnaître; il est très-susceptible de surfusion. Il forme avec l'eau deux hydrates: l'un a pour composition $C^2H^4O^2 + H^2O$ et fond un peu au dessous de zéro; l'autre fond à -24° et correspond à la formule $C^2H^4O^2 + 2H^2O$.

Il bout à 119° . Si on détermine sa densité de vapeur à une température voisine de 119° , on ne la trouve pas normale; ce n'est que vers 250° qu'elle correspond à 2 volumes; nous avons dit ailleurs que l'on pouvait expliquer ce fait en admettant dans l'acide liquide l'existence de groupements qui persisteraient dans la vapeur jusqu'à une certaine température. L'acide acétique est très stable; il ne se décompose qu'au rouge.

Les oxydants énergiques ne l'attaquent que difficilement; on peut dissoudre de l'acide chromique dans l'acide acétique, et chauffer la dissolution, sans qu'il y ait réduction.

Des acétates — Les acétates sont en général solubles, sauf les acétates basiques. Les acétates alcalins, comme tous les sels alcalins des acides gras, sont solubles, mais la solubilité des sels alcalins va en

décroissant quand la complication de la molécule de l'acide augmente. Il existe des acétates acides, diacétates ou triacétates, dans lesquels l'acide acétique joue le même rôle que l'eau de cristallisation; tel est le diacétate de potasse $C^2H^3O^2K + C^2H^4O^2$.

Le sel le plus important est l'acétate de plomb, ou sel de Saturne, que l'on obtient en saturant l'acide acétique par de la litharge à chaud; il cristallise en prismes clinorhombiques, et se dissout dans 1,5 parties d'eau. Avec un excès de litharge on obtient des acétates basiques, solubles dans l'eau, qui ont une réaction alcaline, et possèdent la propriété d'absorber l'acide carbonique de l'air (fabrication de la céruse). Les acétates d'argent et de mercure sont les moins solubles. On connaît des acétates ferriques ayant pour composition: $Fe^2Cl^2(C^2H^3O^2)^4 + 8H^2O$ et $Fe^2(AzO^2)(C^2H^3O^2)^4O + 2H^2O$ qui montrent que le ferricum Fe^2 est divalent.

Acide propionique. — L'acide propionique: $CH^3-CH^2-CO^2H$ était regardé par Dumas comme le premier des acides gras. Il se produit quand on chauffe du sucre ou de l'amidon avec de la potasse caustique. Mais le meilleur mode de préparation consiste à employer la méthode générale des nitriles: en traitant l'iodeure d'éthyle par le cyanure de potassium en présence de l'alcool, on obtient le propionitrile CH^3-CH^2-CN ; on remplace alors Nz par O^2H au moyen de la potasse. Il se produit aussi dans la fermentation de la glycérine. C'est un liquide huileux, qui bout à -140° .

Acides butyriques. — On rencontre maintenant le premier cas d'isomérisie dans la série des acides gras, on connaît les deux acides butyriques que la théorie indique.

Acide normal. — L'acide butyrique normal: $CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H$ est au nombre des acides volatils homologues trouvés par M^r Chevreul dans le beurre et dans quelques graisses; il se produit dans une fermentation particulière du sucre et de l'amidon, que l'on appelle fermentation butyrique et que l'on obtient en abandonnant ces matières au contact de la caséine; il se forme d'abord de l'acide lactique qui se décompose sous l'influence du ferment en acide butyrique, acide carbonique et hydrogène.

Pratiquement, on fait une dissolution bouillante de sucre de canne, on y met une petite quantité de vieux fromage pourri délayé dans du lait caillé, avec un peu de carbonate de chaux. On maintient pendant

quelques jours la température du mélange à 30°, en agitant de temps à autre; il se forme d'abord une épaisse bouillie de lactate de chaux qui devient de plus en plus fluide, tandis que des bulles gazeuses se dégagent. La fermentation est terminée quand il n'y a plus de dégagement de gaz. On filtre alors la liqueur, puis on l'évapore en ajoutant de l'acide sulfurique; l'acide butyrique se sépare sous forme d'une huile légère que l'on décante. Le liquide qui reste est soumis à une nouvelle distillation; on sature par le carbonate de soude et un autre traitement par l'acide sulfurique donne une nouvelle quantité d'acide butyrique.

On fait cet acide synthétiquement au moyen du butyronitrile et de la potasse. C'est un liquide huileux, soluble dans l'eau en toutes proportions et qui bout à 163°.

Acide isobutyrique — Son isomère, l'acide isobutyrique: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ a des propriétés tout à fait voisines; il résulte de l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$; on le prépare au moyen du nitrile correspondant $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CN} \end{matrix}$; $\text{CH} \cdot \text{CN}$ qui dérive lui-même de l'iodure d'isopropyle. Il bout à 154°. Il est facilement oxydé par le mélange chromique en donnant de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

Acides valériques — Les acides pentyliques sont au nombre de quatre. Ce sont: 1° — l'acide valérique normal: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ obtenu par l'action de la potasse sur le valéronitrile qui dérive de l'iodure de butyle normal.

2° — l'acide valérique inactif: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ qui correspond à l'alcool amylique inactif; M. Chevreul l'a découvert dans l'huile de dauphin, d'où son ancien nom d'acide delphinique; on l'a trouvé dans la valériane.

3° — l'acide valérique actif: $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ qui résulte de l'oxydation de l'alcool amylique lévogyre; il est lui-même dextrogyre.

4° — l'acide triméthylacétique: $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ obtenu par la potasse et le nitrile correspondant qui dérive de l'iodure de butyle tertiaire.

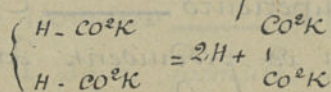
Acide stéarique — La série des acides gras est complète jusqu'à un terme assez élevé; il n'y a plus de spécialement remarquable que l'acide stéarique $\text{C}^{17}\text{H}^{35} \cdot \text{CO}^2\text{H}$. M. Chevreul l'a obtenu dans la saponification des graisses au moyen de la soude; il se trouve mélangé à l'acide margarique, à l'acide palmittique, etc. On sature par l'acide chlorhydrique, puis on fait cristalliser dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion soit 69°2.

Acides polybasiques.

Définition. — On désigne sous le nom d'acides polybasiques les composés qui renferment plusieurs fois la fonction acide, et celle-là seulement.

Carbonates. — Le premier de ces acides est l'acide carbonique à l'état de combinaison avec les bases, et non pas à l'état libre d'anhydride. En effet, de même que l'acide formique $H \cdot CO^2H$ peut être considéré comme dérivant du chloroforme $H \cdot CCl_3$ par la substitution de trois oxydyles aux trois Cl ; et élimination d'une molécule d'eau, de même on peut supposer que dans le tétra-chlorure de carbone CCl_4 , on remplace les quatre Cl par quatre oxydyles, et il y a élimination d'eau: si la molécule $C(OH)_4$ perd $2H^2O$, elle devient molécule de l'anhydride carbonique CO_2 ; si elle ne perd que H^2O , elle devient $C^2O(OH)^2$ où H étant remplacé par une valence métallique, on reconnaît la formule d'un carbonate. Ceci montre comment l'acide carbonique est bibasique.

Acide oxalique. — Préparations. — Mais le véritable type de la série est l'acide oxalique $CO^2H \cdot CO^2H$; c'est le plus énergique des acides organiques; Scheele l'a obtenu en faisant bouillir du sucre avec de l'acide azotique étendu et faisant cristalliser. Il existe à l'état de sel de potasse dans un certain nombre de végétaux, principalement dans l'oseille; Gay Lussac remarqua que l'oxalate de potasse se produit en quantité notable quand on soumet du coton, de la sciure de bois (c'est-à-dire de la cellulose) à l'action de la potasse fondue. Cette réaction est maintenant utilisée en grand. On obtient encore l'acide oxalique en chauffant doucement un formiate alcalin: deux molécules de formiate perdent leur hydrogène et se soudent par leur valence libre:



on enlève K et on le remplace par H au moyen de l'acide chlorhydrique.

On l'obtient également par le procédé général des nitriles: le nitrile de l'acide oxalique est le cyanogène $\begin{matrix} CA_2 \\ CA_2 \end{matrix}$; il suffit d'abandonner à elle-même une solution aqueuse de cyanogène pour qu'il se forme de l'oxalate d'ammoniaque $CA_2 \cdot CA_2 + 4H^2O = CO^2A_2H^4 = CO^2A_2H^4$.

Propriétés. — L'acide oxalique cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd à 100° ; son anhydride ne peut pas exister: dans toutes les circonstances où il devrait se produire, on a doublement de la molécule

Chimie organique 13...

en deux; on a de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique; on sait que la préparation de l'oxyde de carbone est fondée sur la décomposition du sel d'oseille par l'acide sulfurique.

Les cristaux d'acide oxalique sont facilement solubles dans l'eau et l'alcool; en chauffant la solution avec du chlorure de sodium, on a de l'acide chlorhydrique et l'oxalate acide de sodium: $\text{CO}^2\text{Na} - \text{CO}^2\text{H}$. Cet acide n'est pas attaqué par l'acide azotique; il est réducteur comme l'acide formique: il réduit le permanganate de potasse; les oxalates de calcium et d'argent sont insolubles.

Acide malonique. — L'acide malonique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ est le produit de l'oxydation de l'acide malique, que nous étudierons plus loin, et qui a pour formule: $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$; on le fait synthétiquement au moyen du nitrile, qui provient lui-même de l'acide bromacétique; il est soluble dans l'eau et cristallisable.

Acide succinique. — L'acide succinique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ se produit dans la distillation du succin, et dans beaucoup de fermentations régulières; il est volatil en se décomposant en anhydride et eau. Sa synthèse se fait au moyen du nitrile correspondant $\text{CN} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CN}$ qui résulte lui-même de l'action du cyanure de potassium sur le bromure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$. Il cristallise en prismes clinorhombiques, solubles dans 17 parties d'eau; l'acide fondu bout à 235° . C'est un acide très-étale, que les oxydants n'attaquent pas; Les succinates sont solubles, sauf celui de fer qui est rouge brun, et a pour formule: $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4)^2 \text{Fe}^2 (\text{OH})^2$.

Acides supérieurs. — On a ensuite une série d'acides bibasiques homologues, qui se produisent dans l'oxydation des graisses; on connaît les termes jusqu'en C^6 puis de C^7 à C^9 . On peut les reproduire par synthèse au moyen des nitriles correspondants; par exemple, en partant des deux bromures de propylène: $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ et $\text{CH}^2 - \text{CH}(\text{Br}) - \text{CH}^2\text{Br}$, on obtient par le cyanure de potassium les deux nitriles: $\text{CN} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CN}$ et $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CN}$ qui traités par la potasse conduisent aux deux acides isomériques en C^5 de la série, ce sont les acides pyrotartriques.

17^e Leçon.

Passons à l'étude des composés présentant la fonction acide avec une autre fonction quelconque, nous passerons successivement en revue les diverses fonctions que nous avons déjà étudiées, en remarquant que la fonction hydrocarbure saturé figure à côté de la fonction acide dans la série des acides gras.

I Fonction acide et fonction hydrocarbure non saturé.

1^o. - Acides monobasiques. — Acide acrylique. — Le premier terme est l'acide acrylique : $(CH^2=CH)-CO^2H$. Il dérive de l'acroléine $CH^2=CH-COH$ par fixation d'oxygène. Cette fixation se fait en laissant tomber goutte à goutte l'acroléine dans un ballon chauffé contenant de l'oxyde d'argent; on fait de cette façon un sel d'argent que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré. — On peut également prendre l'acide propionique monoiodé $CH_3-CH^2-CO^2H$, et enlever HI en le chauffant avec de l'oxyde de plomb.

L'acide acrylique est un liquide bouillant à 140° et qui se prend en cristaux à -7°; l'hydrogène naissant produit soit par l'amalgame de sodium, soit par le zinc et l'acide sulfurique, se fixe sur lui et régénère l'acide propionique; un caractère important est que la saponification avec la potasse caustique le dédouble en acide formique et acide acétique.

Si on le dissout dans l'alcool et qu'on fasse passer un courant d'acide chlorhydrique, on obtient l'éther de l'acide chloropropionique : $CH^2Cl-CH^2-CO^2C^2H^5$.

Acide crotonique et ses isomères — Le terme suivant, l'acide crotonique, présente des isomères; il a pour formule : $CH^2-(CH=CH)-CO^2H$ et a été trouvé dans l'huile de croton. On le prépare en oxydant, au moyen de l'oxyde d'argent, l'aldéhyde crotonique $CH^3-CH=CH-COH$ qui résulte elle-même de la déshydratation de l'aldol. Il cristallise en aiguilles clinorhombiques qui fondent à 78°; il est soluble dans l'eau chaude. Au contraire de l'acide précédent, il ne fixe pas l'hydrogène naissant; mais il faut remarquer que le groupe ment éthylénique n'est pas le même, et ne se trouve pas à l'extrémité de la chaîne. Il fixe HBr et HI. L'oxydation par l'acide chromique donne l'aldéhyde crotonique et l'acide acétique.

Chimie organique 13.

Un isomère a pour formule: $(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ et dérive de l'éther acétylacétique par le perchlorure de phosphore, ce qui donne les chlorures des deux acides chlorés isomériques $\text{CH}^2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{Cl}$ et $\text{CH}^2-\text{CCl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{Cl}$; on les sépare en les décomposant par l'eau et en les distillant; puis on les transforme en acides non chlorés par l'amalgame du sodium et l'eau. — Cet acide ne se solidifie pas à -15° ; il bout à $171,9$; la distillation le transforme partiellement en son isomère, l'acide crotonique; si on la pousse un peu loin la transformation est complète.

L'acide métacrylique: $\frac{\text{CH}^2}{\text{CH}^3}-\text{C}-\text{CO}^2\text{H}$ autre isomère des précédents s'obtient en chauffant l'oxyisobutyrate d'éthyle avec le trichlorure de phosphore.

Acide oléique — L'acide oléique a pour formule $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$; c'est de l'acide stéarique moins deux H; il a été trouvé par M. Chevreul dans les acides du suif. — Il cristallise en aiguilles qui fondent à -14° . Sa fusion avec la potasse caustique le dédouble en acide acétique et acide palmitique.

2° Acides polybasiques — Acides fumarique et maléique. Nous citerons deux acides qui ont la même formule de saturation: $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})-\text{CO}^2\text{H}$. Ce sont l'acide fumarique et l'acide maléique. On les obtient par la distillation sèche de l'acide malique: $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}^2\text{H}$. Il passe de l'eau et l'acide maléique; l'acide fumarique plus stable reste dans la cornue.

Celui-ci chauffé avec de l'eau à 180° régénère l'acide malique; si on le chauffe avec de la potasse; on a le malate de potasse.

L'acide maléique régénère moins facilement l'acide malique; c'est que si la formule de saturation est la même pour les deux acides; on peut admettre qu'ils diffèrent par la formule de constitution dans l'espace.

II. — Fonction acide et fonctions chlorées, bromées, iodées.

Il y a un grand nombre de composés possédant ces fonctions; nous n'étudions que les plus importants.

Acides chloracétiques — L'acide monochloracétique $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CO}^2\text{H}$ résulte de l'action directe du chlore sur l'acide acétique. Pour le préparer on met de l'iode en suspension dans une dissolution d'acide acétique cristallisable, c'est-à-dire pur; et on fait passer un courant de chlore; on distille, et on ne conserve que la partie qui a passé au-dessous de 180° qu'on

purifié par cristallisation et par rectification.

Cet acide cristallise en aiguilles déliquescents qui fondent à 62° ; le liquide bout à 185° . Quand on le chauffe avec de la potasse, le chlore est remplacé par un oxydyle, ce qui donne l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CO}^2\text{H}$ que nous étudierons plus loin.

L'acide dichloracétique $\text{CHCl}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ prend naissance en même temps que le précédent; on peut aussi traiter une solution alcoolique ou aqueuse de chloral par le cyanure de potassium, ce qui donne l'éther dichloracétique ou l'acide. L'acide bout à 190° .

On obtient l'acide trichloracétique $\text{CCl}^3 - \text{CO}^2\text{H}$ en abandonnant à la lumière un flacon de chlore contenant une solution d'acide acétique; au bout de quelques jours, le chlore a disparu; on a, au fond du flacon, de petits cristaux. M. Kolbe l'a préparé, en faisant agir simultanément l'eau et le chlore sur l'éthylène perchloré C^2Cl^4 ; on a en même temps de l'acide chlorhydrique.

On prépare actuellement cet acide en oxydant, au moyen de l'acide azotique, le chloral liquide qui en est l'aldéhyde.

Les cristaux d'acide trichloracétique sont déliquescents; ils fondent à 53° ; l'acide bout à 195° . L'acide sulfurique ne l'attaque pas, même à chaud; mais les alcalis le décomposent en donnant du chloroforme et des carbonates.

Acides bromacétiques — L'acide monobromacétique s'obtient quand on chauffe en tube scellé résistant, entre 120° et 150° , de l'acide acétique avec du brome en proportions convenables, jusqu'à ce qu'il y ait décoloration; on distille ensuite. Il cristallise en petites tablettes brillantes, fondant à 100° ; il bout à 208° en dégageant un peu de brome. Il forme des sels cristallins presque tous déliquescents.

L'acide dibromacétique se fait par le même procédé en prenant un poids double de brome.

L'acide tribromacétique résulte de l'oxydation du bromal au moyen de l'acide azotique; il bout à 250° avec décomposition partielle.

Acide iodacétique — L'acide monoiodacétique s'obtient dans des circonstances différentes; ses propriétés ne sont pas absolument analogues à celles des acides précédents. On le prépare en saponifiant par l'eau de baryte l'éther monoiodacétique qui provient de l'action de

l'iodure de potassium sur l'éther monobromacétique; on ne l'obtient pas par substitution directe de I à H, comme cela avait lieu avec Cl et Br, parce qu'il se produit de l'acide iodhydrique qui réagit à froid sur l'acide qui se forme, et régénère l'acide acétique; on pourra obtenir directement l'acide iodacétique si l'on évite cette réaction inverse, et si l'on détruit HI à mesure qu'il se forme, au moyen de l'acide iodique. — L'acide monoiodacétique est soluble dans l'eau; il cristallise. Il est peu stable; la chaleur le décompose.

III — Fonction acide et fonctions alcooliques.

1^o — Acides monobasiques — Acide glycolique — Le premier terme de la série est l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CO}^2\text{H}$. C'est le premier produit d'oxydation du glycol ordinaire. Il était connu avant le glycol; on l'obtenait par l'action de l'acide azoteux sur le glyco-colle, ou acide amidoacétique $\text{CH}^2(\text{NH}_2) - \text{CO}^2\text{H}$. M. Kékulé a préparé le glycolate de potassium en chauffant une solution de chloracétate de potassium $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CO}^2\text{K}$.

Acide lactique — Préparation — L'acide lactique a été trouvé par Scheele dans le lait aigre; il existe dans un grand nombre de liquides de l'économie animale. M. Würtz l'a obtenu en oxydant le propylglycol: $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$ soit au moyen de l'oxyde d'argent humide, soit par l'air et le noir de platine; l'oxydation ne se fait que sur le groupement alcool primaire: $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$. On le prépare synthétiquement au moyen du nitrile correspondant qui résulte de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde ordinaire.

On retire de grandes quantités d'acide lactique des produits d'une fermentation particulière: on abandonne à l'air le liquide sucré mélangé d'un peu de vieux fromage qui fournit la matière azotée nécessaire au ferment, et de carbonate de chaux; nous avons vu à propos de l'acide butyrique, qu'au bout de quelques jours il se forme une masse presque solide de lactate de chaux; on la fait bouillir avec de l'eau, on filtre, et on fait cristalliser ce lactate de chaux pour le purifier. On le redissout, on le chauffe avec du sulfate de zinc; il y a double décomposition: le sulfate de chaux se précipite, la solution filtrée de lactate de zinc est soumise à un courant prolongé d'acide sulfurique qui met l'acide lactique en liberté. On filtre de nouveau, on chauffe pour chasser l'excès d'acide sulfurique,

et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. L'acide lactique est incolore, il reste liquide jusqu'à -20° . Il ne possède pas le pouvoir rotatoire, mais l'acide qui existe dans les liquides musculaires, dans l'urine, le possède, on l'appelle acide paralactique.

Un isomère de l'acide lactique est l'acide hydroacrylique obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide β hydropropionique, $\text{CH}_2\text{I}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, il a pour formule: $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$.

2^o — Acides polybasiques — Acide malique — L'acide malique a pour formule: $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, il a été trouvé par Scheele dans le jus des pommes mal mûres; il existe dans les baies du sorbier, dans les fraises, les cerises, l'épine-vinette. Pour le préparer on exprime le jus des baies du sorbier avant leur maturation complète, on le fait bouillir pour coaguler l'albumine, et on filtre; on sature par un lait de chaux et on porte de nouveau à l'ébullition: il se forme un dépôt de malate neutre de chaux que l'on transforme en malate acide cristallisable au moyen de l'acide azotique: la cristallisation purifie le sel. On fera du malate de plomb par double décomposition avec l'acétate de plomb, et on mettra l'acide malique en liberté par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré.

L'acide malique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; il donne des cristaux deliquescents qui fondent à 100° ; à une température plus élevée, il perd de l'eau et donne l'acide fumarique et l'acide maléique. On peut l'obtenir par réduction de l'acide tartrique, et alors il dévie à droite ou à gauche le plan de polarisation de la lumière suivant que l'on a pris l'acide tartrique dextrogyre ou lévogyre.

Acides tartriques — Acide tartrique droit — L'acide tartrique est connu depuis longtemps. Sa formule est $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$. Il a été reproduit synthétiquement en chauffant avec l'eau le sel d'argent de l'acide dibromosuccinique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$, obtenu lui-même par le procédé général des nitriles en partant du bromure d'éthylène $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

Le tartre des tonneaux de vin n'est autre chose que du bitartrate de potasse (crème de tartre) mêlé de matières colorantes. On le dissout dans l'eau bouillante avec de l'argile pour le décolorer, et on filtre; par refroidissement on a le sel cristallisé pur. On le dissout de nouveau, on ajoute du carbonate de chaux et on porte à l'ébullition: on forme du tartrate

neutre de chaux qui se précipite, et du tartrate neutre de potasse qui reste en dissolution. Dans la liqueur filtrée, on verse du chlorure de calcium: tout l'acide tartrique est précipité à l'état de tartrate neutre de chaux. — On décompose ce sel par l'acide sulfurique étendu; l'acide tartrique mis en liberté est purifié par plusieurs cristallisations successives.

Les cristaux que l'on obtient sont des prismes obliques à base rhombe avec des facettes hémihédriques dissymétriques. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, la dissolution a un pouvoir rotatoire positif qui décroît quand la température s'élève; l'acide tartrique préparé comme il vient d'être dit, ou acide tartrique ancien, est donc dextrogyre. La chaleur le décompose en acide pyruvique et acide pyrotartrique; les oxydants le dédoublent à température peu élevée en acide carbonique et acide formique.

Acide racémique ou paratartrique. — En 1822, Kestner retira des tartres de certains vins un acide dénué de pouvoir rotatoire, cristallisant en prismes anorthiques mais sans facettes hémihédriques, et moins soluble que le précédent; il l'appela acide paratartrique ou racémique. — M. Pasteur a montré que cet acide n'est inactif que par compensation: la solution de racémate double de soude et d'ammoniaque évaporée donne un mélange de cristaux hémihédriques les uns à droite, les autres à gauche; symétriques mais non superposables, la solution dans laquelle on projette un cristal hémihédre droit, par exemple, ne donne que des cristaux hémihédres droits; il est donc aisé de séparer les deux racémates doubles qui cristallisent différemment. On constate que les solutions de ces racémates ont des pouvoirs rotatoires contraires; il en est de même des acides que l'on en retire: l'acide racémique dextrogyre, ou dextroracémique, est identique avec l'acide tartrique droit ancien; l'acide lévoraçémique est une autre espèce d'acide tartrique. Poids égaux de ces deux acides forment une véritable combinaison, avec précipité d'acide racémique dénué de pouvoir rotatoire, cristallisant sans facettes hémihédriques.

Acide tartrique inactif. — Si l'on chauffe pendant quelques heures à 170° le tartrate droit ou gauche de cinchonine (M. Pasteur) on le transforme en racémate; ce qui montre que l'on passe de l'acide dextroracémique à l'acide lévoraçémique, et réciproquement; mais il y a en même temps production d'un acide tartrique inactif qui n'a pas pu être dédoublé.

On connaît donc quatre acides tartriques.

Acide citrique. — L'acide citrique se retire du jus de citron d'une façon très simple; le citrate de chaux est plus soluble à froid qu'à chaud. On l'a reproduit synthétiquement par le procédé suivant: la dichlorhydrine de la glycérine $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$ oxydée donne l'acétone symétrique dichlorée: $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$. Cette acétone, traitée par l'acide chlorhydrique et l'acide cyanhydrique, fixe $\text{C}\text{N}^2\text{Cl}$ et OH en restant dichlorée: $\text{OH} - \begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{C} - \text{CN} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$. En faisant agir à chaud le cyanure de potassium, on remplace les deux Cl par deux CN ; le nitrile obtenu donne par HCl l'acide citrique dont la formule est: $\begin{cases} \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{COH} - \text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H} \end{cases}$.

IV. — Fonction acide et fonction acétone.

Nous avons vu précédemment l'acide acétoacétique relativement à son éther.

L'acide pyruvique: $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$ est le produit de la distillation de l'acide tartrique avec la pierre ponce; il se forme en même temps de l'acide pyrotartrique que l'on sépare par distillation fractionnée. C'est un liquide à odeur piquante, qui bout à 165° ; il se combine à l'hydrogène naissant pour donner l'acide lactique.

18^e Leçon

Des Éthers. Sels.

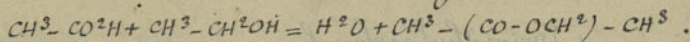
Groupements fonctionnels. — Une réaction caractéristique de la fonction acide est la combinaison avec les alcools, ce qui donne les éthers. sels. Ces composés proviennent de l'élimination d'une molécule d'eau entre les groupements fonctionnels acide et alcool: $-\text{CO}^2\text{H} \text{ et } -\text{CH}^2\text{OH}$ par exemple; ils sont en nombre considérable et correspondent aux groupements suivants:

$-\text{CO} - \text{OCH}^2$ pour les alcools primaires

$-\text{CO} - \text{OCH}^1$ - - - secondaires

$-\text{CO} - \text{OC}^3$ - - - tertiaires

Lois de l'éthérification. — Les éthers. sels se forment par l'action directe des acides sur les alcools; nous avons déjà cité cet exemple:



La réaction, lente à la température ordinaire, facilitée par la chaleur,

est limitée par la réaction inverse, car l'eau décompose lentement l'éther à la température ordinaire en régénérant l'alcool et l'acide; en somme il y a saponification. La limite d'éthérisation est sensiblement la même pour tous les acides et les alcools de la même série. Comme un acide de basicité n fonctionne comme n acides monobasiques, il faudra, pour retomber sur la même limite, employer une quantité d'alcool n fois plus grande que celle nécessaire à un acide monobasique.

M. Berthelot a exprimé les conditions de l'éthérisation dans le cas le plus simple dans la formule suivante: supposons que l'on ait mélangé des quantités égales d'alcool et d'acide, que pendant le temps x , il y ait une fraction y d'acide et d'alcool combinés; la vitesse d'éthérisation est:

$$dy = K(1 - \frac{y}{2})^2 dx.$$

l représentant la limite d'éthérisation. En intégrant, et remarquant qu'au commencement il n'y a pas combinaison, on arrive à l'équation:

$$1 - (\frac{K}{2}x + 1)(1 - \frac{y}{2})$$

qui est celle d'une hyperbole équilatère.

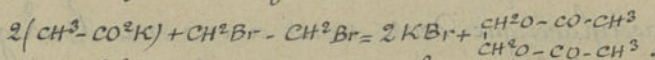
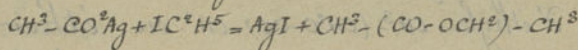
L'expérience montre que la limite d'éthérisation ne varie pas sensiblement avec la température, elle est à peu près la même pour les alcools primaires et secondaires, mais elle est notablement différente pour les alcools tertiaires. Ce qui distingue encore plus les trois classes d'alcools, ce sont les vitesses d'éthérisation. Le tableau suivant en donnera une idée:

	Vitesse	Limite	
Alcools primaires.	Alcool méthylique	55.59	69.52
	- éthylique	46.95	66.57
	- octylique	46.50	72.34
	- isobutylique	44.36	"
	- allylique	35.72	59.40
	- benzylique	38.64	60.75
Alcools secondaires	Alcool isopropylique	26.53	60.52
	Hexylméthylcarbinol	21.19	"
	Diéthylcarbinol	16.93	56.80
	Diallylcarbinol	10.54	50.12
Alcools tertiaires.	Triméthylcarbinol	1.41	6.59
	Ethyl diméthylcarbinol	0.81	2.53

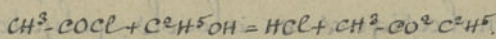
Alcool (Propyl diméthylcarbinol	Wiesde 2.15	Limite 0,83
tertiaires (Isopropyl diméthylcarbinol		0,86 "

Il s'ensuit que les alcools tertiaires seuls s'éthérifient difficilement par action directe; on obtient par d'autres procédés leurs éthers sels. Pour les autres alcools, l'action directe est un bon procédé d'éthérification; il y en a d'autres dont les plus employés sont:

Procédés d'éthérification — 1° — Action des iodures, bromures, chlorures alcooliques sur les sels d'argent ou sur les sels alcalins; par exemple:



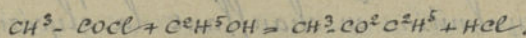
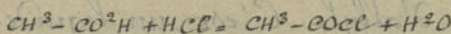
2° — Action des chlorures acides sur les alcools; par exemple:



3° — Distillation du sel sulfoconjugué avec le sel alcalin de l'acide dont on veut l'éther; par exemple, le sulfonate et le cyanate de potassium.

4° — Habituellement, dans un mélange de l'alcool et de l'acide, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique; on peut éthérifier complètement le mélange. Le fait n'est pas encore bien expliqué.

On a supposé la formation d'un chlorure qui réagirait sur l'acide, mais cette réaction directe est lente, il est probable qu'on a formation d'eau et d'un chlorure acide qui agit immédiatement sur l'alcool et n'a pas le temps d'être décomposé par l'eau; ainsi l'on aurait:



On peut employer aussi l'acide sulfurique et la chaleur; au lieu d'un chlorure acide, il se forme de l'acide sulfonique, ou un acide correspondant suivant l'alcool employé, qui est décomposé par l'action de l'acide.

Propriétés générales — Ces éthers sels, ou éthers composés, sont décomposables par l'eau plus ou moins facilement; la saponification se fait toujours facilement avec les alcalis. L'ammoniaque donne avec eux des amidés, en particulier avec l'éther oxalique, on a l'oxamide. Les alcools et les acides réagissent aussi sur ces éthers; il y a double échange.

Les éthers sels les plus importants, tous obtenus par les procédés généraux que nous avons indiqués, sont:

Acides monobasiques et alcools monoatomiques — Le formiate

Chimie organique 114.

de méthyle, ou éther formique: $\text{H}-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO})-\text{H}$; le chlore peut se substituer à l'hydrogène sous l'action de la lumière solaire; le formiate de méthyle perchloré COClO_2 est un polymère de l'oxychlorure de carbone COCl_2 .

Le formiate d'éthyle $\text{CH}_3-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO})-\text{H}$ liquide à odeur agréable, soluble dans 9 parties d'eau, bout à 52°C .

Le formiate d'amyle employé pour donner du bouquet aux vins, à cause de son parfum de fruits.

L'acétate de méthyle $\text{H}-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO})-\text{CH}_3$ isomère du formiate d'éthyle bout à 59°C .

L'acétate d'éthyle $\text{CH}_3-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO})-\text{CH}_3$ ou éther acétique qui sert à faire l'éther acétylacétique dont nous avons vu l'usage dans la préparation des acétones. Le chlore, le brome donnent avec lui des produits de substitution, bout à 74°C .

Acides monobasiques et alcools polyatomiques — Le glycol diacétique, obtenu par l'action du bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent; liquide incolore, soluble dans l'eau, ayant pour formule:

Le glycol monoacétique $\frac{\text{CH}_2-(\text{CO}-\text{OCH}_2)-\text{H}}{\text{CH}_2-(\text{CO}-\text{OCH}_2)-\text{H}}$ est éther et alcool; c'est un liquide huileux, à réaction neutre.

La glycérine donne des éthers monacides, diacides, triacides; par exemple dans la préparation de l'acide formique, il y a production d'une monoformine et d'une diformine. La triacétine, ou glycérine triacétique, existe dans certaines matières grasses; on l'obtient en chauffant la diacétine avec un excès d'acide acétique pendant plusieurs heures à 220° ; ou bien par l'action de l'acétate d'argent sur le tribromure d'allyle. C'est un liquide qui bout à 268° . On a de même la tristéarine, la tripalmitine en chauffant la glycérine avec un excès des acides gras correspondants.

La mannite, l'érythrite et les sucres donnent également des éthers.

Acides polybasiques et alcools monoatomiques — L'oxalate de méthyle $\text{CO}^2\text{CH}_3-\text{CO}^2\text{CH}_3$ est obtenu par l'acide oxalique sec, l'alcool méthylique et l'acide sulfurique; c'est un corps cristallisé qui se décompose en présence de l'eau. Bout à 162° .

L'oxalate d'éthyle $\text{CO}^2\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}^2\text{C}_2\text{H}_5$ se prépare de la même manière; c'est un liquide qui bout à 186° ; chauffé avec du sodium, il donne de l'oxyde de carbone et l'éther carbonique $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

On connaît encore l'oxalate acide $\text{CO}^2\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}^2\text{H}$ et l'oxalate mixte $\text{CO}^2\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}^2\text{CH}_3$.

Le lactate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_2\text{H}_5$ s'obtient en chauffant le lactate de calcium et l'éthylsulfate de calcium, ou l'acide lactique et l'alcool absolu; il bout à 154° , et se décompose rapidement en présence de l'eau.

Éthers nitreux et nitriques. — Il existe des éthers des acides minéraux; l'éther nitreux $\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_5$ s'obtient par l'action de l'acide azoteux sur l'alcool; il bout à 16° ; l'hydrogène naissant régénère l'alcool et donne de l'ammoniaque.

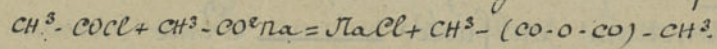
L'éther nitrique, ou nitrate d'éthyle, se forme par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool en ajoutant l'urée qui empêche la formation de l'éther précédent; c'est un corps détonant.

Enfin, par l'acide nitrique fumant et la glycérine on a l'éther $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ appelé nitroglycérine.

Anhydrides d'acides.

L'atome d'hydrogène du groupement fonctionnel acide peut être remplacé par un groupement acide; il y a toujours perte d'eau, et pour cette raison les composés qui se forment sont appelés anhydrides d'acides; par exemple dans $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ on peut remplacer H par $\text{CH}_3\text{-CO}$ avec élimination de H_2O , ce qui donne l'anhydride acétique: $\text{CH}_3\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$.

Ces anhydrides ont été découverts par Gerhardt dans l'action des chlorures d'acides sur les acides, ou mieux sur les sels alcalins; ainsi avec le chlorure d'acétyle et l'acétate de sodium, on a l'anhydride acétique:



Le groupement fonctionnel est -(CO-O-CO)- .

Les anhydrides d'acides sont décomposés par l'eau, ce qui régénère les acides; beaucoup plus facilement encore par les alcalis, ce qui donne les sels alcalins. L'hydrogène naissant donne les aldéhydes. Enfin, ils éthérifient facilement les alcools.

Certains acides bibasiques donnent des anhydrides par élimination d'eau dans la même molécule; par exemple, l'acide succinique $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \end{matrix}$ donne l'anhydride $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{matrix} \text{O}$. On retrouve bien le groupement caractéristique -(CO-O-CO)- .

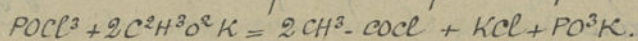
Chlorures, bromures, iodures d'acides.

Si dans le groupement fonctionnel CO_2H on remplace l'oxydyle par

un atome de chlore, de brome, ou d'iode, on obtient les groupements fonctionnels des chlorures, bromures, iodures d'acides. Ces composés sont facilement décomposés par l'eau et régénèrent les acides; nous avons vu que l'eau n'avait pas d'action sur les chlorures, bromures, iodures d'alcools primaires; c'est donc la substitution de O à H⁺ qui a rendu l'action très facile. — Ils réagissent sur les alcools, et donnent les éthers-sels.

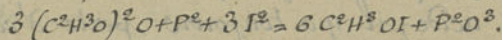
Pour les préparer, on fait réagir soit le trichlorure, soit l'oxychlorure de phosphore sur les sels alcalins.

Le chlorure de formyle n'a pas été isolé; le chlorure d'acétyle a été obtenu par Gerhardt par la réaction représentée par la formule.



on prend l'acétate de potasse fondu. Bouill à 55° et fume à l'air.

Le bromure d'acétyle CH^3-COBr s'obtient par l'action du perbromure de phosphore sur l'acide acétique. — L'iodure, par l'action de l'iode et du phosphore amorphe sur l'anhydride acétique:



Comme exemple de chlorure d'acide polybasique, nous citerons le chlorure de succinyle $\begin{matrix} CH^2-COCl \\ | \\ CH^2-COCl \end{matrix}$ qui résulte de l'action de deux molécules de perchlore de phosphore sur l'acide succinique. Il réagit sur le zinc éthylique pour donner le diéthylsuccinyle, ou acétone correspondante: $\begin{matrix} CH^2-CO-C^2H^5 \\ | \\ CH^2-CO-C^2H^5 \end{matrix}$. C'est d'ailleurs une propriété générale des chlorures d'acides de donner, avec les composés organo-métalliques les acétones qui correspondent aux acides.

Fonctions sulfurées — Aux diverses fonctions oxygénées dont l'étude vient d'être terminée, correspondent des fonctions sulfurées, en général plus compliquées, parce que la valence du soufre est variable, Nous citerons seulement quelques exemples:

Par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sulfure de potassium on obtient le sulfure d'éthyle $C^2H^5-S-C^2H^5$ correspondant à l'éther ordinaire $C^2H^5-O-C^2H^5$. — L'acide azotique et ce sulfure donnent des oxy-sulfures: $C^2H^5-SO-C^2H^5$ et $C^2H^5-SO^2-C^2H^5$ (sulfones). — Par l'iodure d'éthyle on a l'iodure de triéthylsulfine $(C^2H^5)^3S-I$ où le soufre est quadrivalent, on peut remplacer I par un oxydyle.

On connaît enfin des aldéhydes, des acétones, des acides sulfonés.

19^e Leçon.

Nous avons maintenant à étudier les fonctions dont les groupements caractéristiques renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Ces fonctions sont assez nombreuses parce que la valence de l'azote est variable: nous avons dit ailleurs que l'azote est un élément trivalent ou quintivalent.

Des Amines.

Des trois classes d'amines — Les fonctions les plus simples sont celles où l'azote est trivalent; on les appelle amines; on les divise en trois classes suivant le nombre des valences de l'azote satisfaites par l'hydrogène seul: dans les amines primaires, Az est lié à deux atomes H et à un groupement carboné univalent; les groupements fonctionnels des amines primaires sont: $(CH_2 - AzH_2)$ $(CH - AzH_2)$ ou $(C - AzH_2)$; dans les amines secondaires, Az est lié à un seul atome d'hydrogène, et à deux groupements carbonés univalents; dans les amines tertiaires, Az n'est pas lié à l'hydrogène seul.

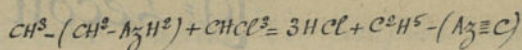
Caractères distinctifs des amines — Les amines primaires sont des corps semblables entre eux, et analogues à l'ammoniaque; on peut remplacer les deux atomes d'hydrogène de leurs groupements fonctionnels par des groupements C^mH^{2m+1} , et cela au moyen d'un iodure primaire $C^mH^{2m+1}I$, — une telle substitution ne peut être faite qu'une fois avec les amines secondaires; elle ne peut pas être faite du tout avec les amines tertiaires. C'est un premier caractère distinctif des trois classes d'amines.

Il y en a d'autres. — L'acide azoteux tend à donner, avec les amines primaires, des nitrites analogues au nitrite d'ammoniaque; mais ces nitrites sont instables: on observe alors un dégagement d'azote, et production d'eau et d'alcool résultant de leur décomposition (c'est même un procédé général de préparation des alcools en partant des amines).

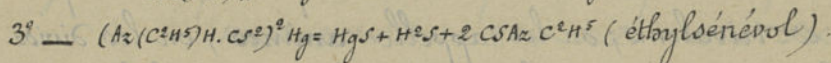
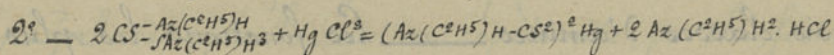
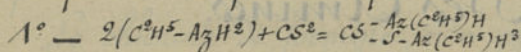
Avec les amines secondaires, cette réaction ne se produit pas: il se forme des nitrosamines; — enfin, les amines tertiaires sont indifférentes à l'acide azoteux.

Les amines primaires, et celles-là seulement, chauffées avec du chloroforme et de la potasse, forment des carbylamines (où l'azote est quintivalent) facilement reconnaissables à leur odeur intense; par exemple, avec l'éthylamine on a

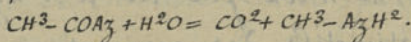
la formule de saturation suivante:



Enfin, la réaction suivante est commune aux amines primaires et aux amines secondaires: chauffées en solution alcoolique avec du sulfure de carbone, il se forme un sulfocarbonate qui réagit sur le bichlorure de mercure, donne un composé mercurique correspondant que la chaleur décompose en sulfure de mercure, hydrogène sulfuré, et un sénévol. Par exemple, avec l'éthylamine, ces trois réactions sont représentées par les formules:



Amines primaires — Méthylamine — Le terme le plus simple de la série est la méthylamine: $\text{CH}^3 - \text{AzH}^2$ ou $\text{H} - (\text{CH}^3 - \text{AzH}^2)$ découverte par Wirtz; on l'obtient par l'action de la potasse sur le cyanate de méthyle; dans la formule de saturation, l'action de la potasse est manifestée par la présence de H^2O .



On la prépare aussi en faisant réagir l'iode de méthyle sur l'ammoniaque (Hofmann); ou en faisant passer sur de la mousse de platine chauffée, un mélange d'hydrogène et d'acide cyanhydrique.

La méthylamine existe dans quelques plantes, et dans la fumure de harengs. C'est un gaz qui a été liquéfié, mais non encore solidifié. Il brûle avec une flamme jaune. Sa solubilité dans l'eau est plus grande que celle de l'ammoniaque. Les propriétés chimiques de ces deux corps sont nécessairement très voisines; mais il y a cependant quelques différences curieuses: l'ammoniaque verdée en excès dans des sels de nickel, de cobalt, de fer ne donne pas de précipité, tandis que la méthylamine ne redissout pas le précipité d'oxyde qu'elle donne; au contraire, l'alumine précipitée par la méthylamine est soluble dans un excès, mais précipitée par l'ammoniaque elle ne se dissout pas dans un excès, - ce qui permet de séparer l'alumine du fer.

La méthylamine donne avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable dans l'alcool; ce chlorhydrate se combine, comme celui d'ammoniaque, aux chlorures d'or et de platine.

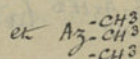
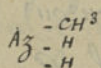
Ethylamine — L'éthylamine $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{AzH}^2$ a été découverte par Wirtz avant la méthylamine dans la distillation du cyanate d'éthyle avec la potasse.

On l'obtient aussi dans la réaction d'un sel inorganique quelconque d'éthyle, azotate, phosphate, ou autre sur l'ammoniaque. Elle se produit aussi dans l'action de l'iode d'éthyle sur l'ammoniaque. En même temps, on a la diéthylamine et la triéthylamine; ces bases ne peuvent pas être séparées par distillation fractionnée; quoique leurs points d'ébullition ne soient pas voisins, parce qu'elles s'entraînent; on a recours à l'éther oxalique: la triéthylamine ne se combine pas; la diéthylamine donne un éther diéthylloxamique $\frac{COAz(C^2H^5)_2}{COOC^2H^5}$ liquide, et l'éthylamine une diéthyloxamide cristallisable $\frac{COAzH-C^2H^5}{COAzH-C^2H^5}$ la séparation est alors facile.

L'éthylamine est un liquide qui bout à 18° ; sa vapeur brûle; elle est miscible à l'eau en toutes proportions. Elle présente les propriétés de l'ammoniaque, mais elle la chasse de ses sels. Par l'action du chlore ou de l'iode sur la solution aqueuse, on remplace les deux atomes d'hydrogène liés à l'azote par deux Cl ou deux I, le corps $C^2H^5.NzCl_2$, qui bout à 88° , a bien cette formule car, en faisant réagir le zinc éthyle, on a la triéthylamine, ce qui prouve que le chlore n'entre pas dans le groupe C^2H^5 .

Des Diamines — On obtient des amines primaires en faisant réagir à 100° sur l'ammoniaque des corps analogues au bromure d'éthylène; on a ainsi deux fois le groupement amine primaire, ce qui constitue une diamine. Ce corps est au glycol ce que l'éthylamine est à l'alcool ordinaire; il y a en même temps formation de diamines secondaires et tertiaires. En faisant agir le bromure d'éthylène sur l'éthylamine, on obtient le même corps deux fois éthylé.

Amines secondaires et tertiaires. — Il est plus commode de regarder les amines comme résultant de la substitution de groupements hydrocarbonés aux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque, ce qui revient à considérer dans la molécule d'une amine le groupement azoté comme étant le principal; par exemple nous aurons les trois méthylamines suivantes:



On les obtient toutes les trois dans l'action de l'iode de méthyle sur l'ammoniaque; on les sépare aussi au moyen de l'éther oxalique.

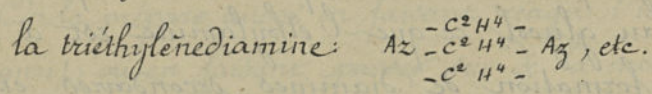
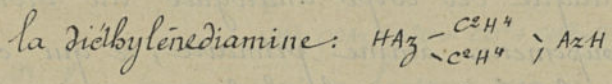
La triméthylamine est très répandue dans la nature; elle existe dans un grand nombre de plantes; dans les produits de la distillation du bois et des vinasses de betteraves. C'est un liquide mobile qui bout à 9° et donne des

sels avec les acides étendus.

L'iodure de méthyle se combine à la triméthylamine et donne un iodure stable de tétraméthylammonium $N_3 \equiv (CH_3)^4$ car on sait que l'azote fonctionne comme quintivalent. La potasse ne décompose pas cet iodure, mais en mélangeant sa solution avec de l'oxyde d'argent récemment préparé, on a une liqueur fortement alcaline qui cristallise, absorbe l'humidité et l'acide carbonique de l'air absolument comme la potasse caustique, c'est une base énergique qui forme des sels indécomposables par la potasse: $N_3 (CH_3)^4 I + AgOH = AgI + N_3 (CH_3)^4 OH$.

L'iodure de diméthyl-diéthylammonium peut être obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur la méthyl-diéthylamine, ou de l'iodure d'éthyle sur l'éthyl-diméthylamine, les deux produits ainsi préparés sont identiques et donnent, lorsqu'on chauffe leurs chlorures, du chlorure de méthyle et de la méthyl-diéthylamine; ceci parle contre l'idée d'une simple combinaison moléculaire de l'iodure alcoolique avec l'amine.

Les diamines secondaires et tertiaires s'obtiennent dans la même réaction qui donne les diamines primaires; ce sont:



Fonction amine et fonctions oxygénées. — Voyons les bases primaires dans lesquelles on a des groupements oxygénés fixés sur le carbone du groupement fonctionnel amine.

Les composés où ce groupement oxygéné est le groupement alcool ont été obtenus par M. Wurtz dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'ammoniaque: $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} ; O + N_3 H^3 = \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2N_3H^2 \end{matrix}$ oxéthylamine. On peut également faire réagir sur l'ammoniaque la chlorhydrine du glycol $CH^2Cl - CH^2OH$ ce qui donne l'oxéthylamine $\begin{matrix} CH^2 - N_3H^2 \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$ la dioxéthylamine $CH^2 - N_3H(CH^2 - CH^2OH) \begin{matrix} -CH^2OH \\ | \\ -CH^2OH \end{matrix}$ deux fois alcool; et la trioxéthylamine $CH^2 - N_3(CH^2 - CH^2OH)^2 \begin{matrix} -CH^2OH \\ | \\ -CH^2OH \end{matrix}$ trois fois alcool. Ces bases se combinent avec l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate de la troisième cristallise le premier, et est insoluble dans l'alcool absolu; puis c'est le sel de la première, et enfin celui de la seconde. On achève la purification en passant par les chloroplatinates.

Les amines des trois classes peuvent réagir comme l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène, ce qui donne naissance à un très grand nombre de composés.

complexes; l'un en particulier n'est autre que la choléine ou névrine $\text{Az} \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right)_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ qui existe dans le cerveau. Ces composés permettent de faire des synthèses qui conduisent à des corps qui se trouvent dans la nature organisée.

Le groupement acide CO^2H peut saturer le groupement amine; le type de cette espèce de corps à la fois acides et bases, est le glyco-colle ou acide amidoo-cétique: $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix} - \text{AzH}^2$. On peut l'obtenir en faisant réagir l'acide monochloracétique $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO}^2\text{H}$ sur l'ammoniaque; il y a remplacement de Cl par AzH^2 comme dans le cas précédent.

20^e Leçon.

Des Nitriles.

Dans les amines, l'azote est lié au carbone par une seule valence. On ne connaît pas de composés où l'azote soit lié au carbone par deux valences, par exemple le corps $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ saturé est inconnu; cependant il existe un petit nombre de composés ayant pour groupement fonctionnel $\left(\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$, tel le métrinitrile, très stable qui a pour formule: $\text{CH}_3 - \left(\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) - \text{CH}_3$; on l'a obtenu en traitant par l'acide azoteux l'éther méthylacétylacétique.

Mais il y a une classe importante de composés où le carbone et l'azote sont liés par trois valences: ce sont les nitriles.

Acide cyanhydrique — Le plus simple des nitriles est l'acide cyanhydrique $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix} = \text{Az}$. C'est un acide faible, l'hydrogène est remplaçable par une valence métallique, comme dans le cas du groupement acétylénique. Par simple action de l'eau, ce groupement fonctionnel $\left(\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{H} \end{smallmatrix} = \text{Az} \right)$ échange Az trivalent contre $(\text{O}^2\text{H})^{\text{m}}$ et devient groupement acide, avec formation d'ammoniaque.

On obtient l'acide cyanhydrique par l'action des acides forts sur les cyanures; on emploie l'acide sulfurique et le cyanure jaune ou ferrocyanure de potassium. Le gaz se dessèche dans des tubes à chlorure de calcium; on le condense dans un récipient refroidi, en un liquide incolore, qui bout à $+27^\circ$ et cristallise à -15° . — On l'obtient aussi en distillant la formiamide $\text{CHO} - \text{AzH}_2$ seule, ou avec l'anhydride phosphoreux; il y a perte de H^2O et il reste HCN .

L'acide cyanhydrique tout à fait pur peut se conserver longtemps

Chimie organique 15.

sans altération, mais il a une grande tendance à s'hydrater et à donner de l'acide formique et de l'ammoniaque. Il est très vénéneux et possède l'odeur caractéristique des amandes amères. Il fixe l'hydrogène naissant et se transforme en méthylamine. Il peut fonctionner comme une base: il donne avec HCl et HI des composés peu stables cristallisés, qu'on transforme en acide formique et sel ammoniacal: $\text{C}\equiv\text{N}_2\text{H} + \text{HCl}$ ou bien $\text{C}\equiv\text{N}_2\text{H} + \text{HCl}$.

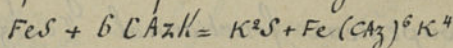
Des cyanures en général. — Les cyanures alcalins sont très solubles dans l'eau; ce sont des corps stables que l'on peut fondre et même volatiliser sans décomposition, à condition de les maintenir à l'abri de l'oxygène; car en les chauffant avec des oxydants tels que le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, ils se transforment en cyanates, dont la formule générale est CON_2M ; si on les chauffe avec du soufre, on a les sulfocyanates CSN_2M . — Le plus important des cyanures alcalins est le cyanure de potassium, sel blanc cristallisé que nous verrons plus loin.

Les cyanures des métaux lourds sont insolubles, sauf celui de mercure.

Cyanures complexés. — Les cyanures ont une grande tendance à se combiner entre eux pour former des composés complexés, alcalins avec les cyanures des métaux lourds. Les deux cyanures doubles les plus importants sont:

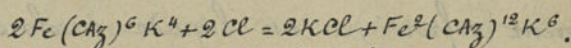
Le ferrocyanure, ou cyanure jaune, cyanure ferreux et cyanure de potassium; le ferricyanure, ou cyanure rouge, cyanure ferrique et cyanure de potassium. Ils sont stables, et comme la présence du fer ne se manifeste pas, que les substitutions se font sur le potassium, on a admis l'existence de deux radicaux: le ferrocyanogène $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ quadrivalent, et le ferricyanogène $[\text{Fe}^3(\text{CN})_6]^{3-}$ sexivalent.

Le ferrocyanure cristallise en prismes jaunes clinorhombiques; on l'obtient en chauffant du sulfure de fer et du cyanure de potassium



un sel ferrique déplace le potassium et forme le précipité bleu de Prusse connu: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^3\text{Fe}^2$.

Le ferricyanure s'obtient en faisant passer un courant de chlore sur le ferrocyanure:

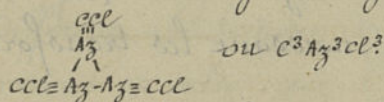


Il cristallise en prismes orthorhombiques rouges, solubles dans l'eau. On l'emploie comme oxydant énergique en présence des alcalins; il donne avec les dissolutions de sels ferreux le précipité bleu de Turnbull $[\text{Fe}^2(\text{CN})_6]^{4-} \text{Fe}^3$.

Cyanure de potassium — Le cyanure de potassium se prépare en calcinant des matières organiques azotées avec du carbonate de potasse; on l'a pur en faisant passer un courant d'acide cyanhydrique dans la potasse alcoolique. Si on calcine le ferrocyanure avec du carbonate de potasse, on a en même temps du cyanate de potasse: $Fe(CN)_6 K^4 + CO_3 K^2 = 5 CN_2K + CO_2 + Fe$.

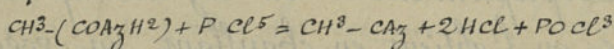
Cyanure de mercure — Le cyanure de mercure s'obtient en faisant bouillir le ferrocyanure de potassium avec du sulfate de mercure, c'est un corps cristallisé, soluble dans l'eau; la chaleur le décompose en cyanogène, paracyanogène et mercure.

Chlorure de cyanogène — On obtient le chlorure de cyanogène CN_2Cl par la réaction du chlore sur le cyanure de mercure mis en suspension dans l'eau, à la lumière diffuse, ou par l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique. Il est gazeux, mais condensable dans un récipient refroidi. Boule à $15^{\circ},5$. Quand on le chauffe avec un alcali, il donne un cyanate. Il se polymérise facilement, et donne un chlorure solide, cristallisé en aiguilles jaunes, ayant pour formule de saturation:



Généralités sur les nitriles — L'acide cyanhydrique étant le premier terme de la série des nitriles et conduisant à l'acide formique s'appelle aussi formionitrile; les termes suivants sont: l'acétonitrile, le propionitrile, le butyronitrile, etc. Les nitriles, dont le groupement fonctionnel est $(C \equiv N)$, sont en relation simple avec les amides et les acides; en effet le groupement amide $(C = \overset{O}{N}H_2)$ est le groupement nitrile hydraté, et le groupement acide dérive de celui amide par hydratation, et élimination d'ammoniaque.

Les amides, qui proviennent des sels ammoniacaux, donneront donc les nitriles par simple déshydratation: il suffira de les chauffer avec l'anhydride phosphorique; — on peut employer le perchlorure de phosphore, l'oxygène est remplacé par 2 Cl qui partent avec 2 H.



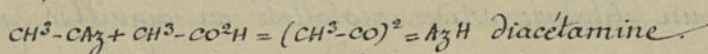
Il y a d'autres modes de formation des nitriles:

Modes de formation des nitriles — 1° — On distille le cyanure de potassium avec les sels de potassium des acides sulfoconjugués; par exemple, avec le sel: $SO_2 = \overset{OK}{OC}H_5$ on aura du sulfate de potassium $SO_4 K^2$ et le propionitrile $C^2H_5 \cdot CN$.

2° — On chauffe en vase clos du cyanure de potassium et des bromures ou iodures; mais on ne fixe jamais deux groupements CAz sur le même carbone: avec le bromure d'éthylène $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Br} \end{matrix}$ on obtient le dicyanure d'éthylène $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{CAz} \\ | \\ \text{CH}^2\text{CAz} \end{matrix}$; avec le bromure d'éthylidène $\begin{matrix} \text{CHBr}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix}$ on obtient non pas $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CAz})^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix}$ mais le dicyanure d'éthylène par suite de transposition; enfin avec un bromure ou iodure non saturé, il y a fixation de HCAz ; par exemple l'iodure d'allyle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{I}$ conduit au nitrile de l'acide pyrotartrique $\text{CH}^3 - \underset{\text{CAz}}{\text{CH}} - \text{CH}^2 - \text{CAz}$.

3° — Enfin, on a encore des nitriles par l'action de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes et les acétones; avec l'aldéhyde vinique, par exemple, on a le nitrile de l'acide lactique: $\text{CH}^3 - \text{CHO} + \text{CAzH} = \text{CH}^3 - \underset{\text{CAz}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}$.

Les nitriles réagissent sur l'eau à température élevée, facilement en présence des alcalis ou des acides: ils fixent deux molécules d'eau et donnent les acides (nous avons vu que c'en est la préparation). Ils se combinent aux acides et donnent des diamines; ainsi:



L'hydrogène naissant les transforme en amines par fixation de quatre atomes d'hydrogène.

Acétonitrile — L'acétonitrile $\text{CH}^3 - \text{CAz}$ a été découvert en 1847 par Dumas dans les produits de distillation de l'acétate d'ammoniaque avec Pb^2O^5 . On le prépare en distillant du cyanure de potassium et du sulfonate de potassium; il est alors mélangé d'un composé isomérique, de la série des carbylamines, qui lui donne une odeur repoussante; car l'acétonitrile pur est un liquide incolore, à odeur aromatique, qui bout à 82° .

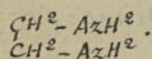
L'acide fulminique est un acétonitrile nitré $\text{CH}^2(\text{AzO}^2) - \text{CAz}$; l'hydrogène est remplaçable par un métal; les sels d'argent et de mercure sont fulminants. Celui de mercure s'obtient par l'action de l'acide azotique sur le mercure et l'alcool.

Le propionitrile $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CAz}$ est important parce qu'il conduit à l'acide propionique; on l'obtient en chauffant en vase clos à 180° du cyanure de potassium et de l'iodure d'éthyle. Bout à 97° .

Cyanogène — Parmi les nitriles qui correspondent aux acides bibasiques, le seul important est le cyanogène $\text{CAz} - \text{CAz}$ qui est le nitrile de l'acide oxalique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$. Nous avons vu qu'il résultait de la décomposition par la chaleur du cyanure de mercure, en même temps que son polymère le paracyanogène; on peut

d'ailleurs le préparer par l'un des procédés généraux que nous avons indiqués

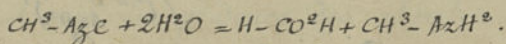
C'est un gaz qui brûle avec une flamme pourpre caractéristique; il est liquide à -20° solide à -34° . Il se transforme facilement en acide oxalique par la seule action de l'eau; toute solution de cyanogène contient au bout de quelque temps de l'acide oxalique, car en y versant un sel de calcium, on a un précipité blanc d'oxalate de calcium. L'hydrogène naissant, produit par du zinc et de l'acide chlorhydrique, se fixe sur le cyanure et donne l'éthylène diamine



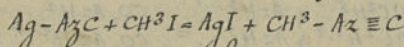
Carbylamines.

Le groupement carboné des nitriles peut se rattacher, non pas au carbone du groupement fonctionnel, mais à l'azote fonctionnant comme élément quintivalent, et donner un groupement isomérique; les composés correspondants sont isomériques des nitriles; ils ont été découverts et étudiés par M. Gautier qui les a appelés carbylamines. Leur groupement fonctionnel est $(\text{C} \equiv \text{Az})$.

Les carbylamines diffèrent absolument des nitriles; elles ont une grande tendance à se dédoubler en amines et acides par l'action de l'eau et ce dédoublement est différent de celui des nitriles.



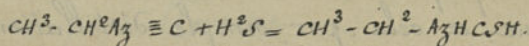
M. Gautier les a obtenues par l'action des iodures sur le cyanure d'argent qui paraît avoir une constitution différente de celle des autres cyanures; il se comporte comme si sa formule était $\text{C} \equiv \text{Az} - \text{Ag}$ et non pas $\text{Ag} - \text{C} \equiv \text{Az}$; par exemple on a:



On les obtient également par l'action du chloroforme sur les amines; ainsi: $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{AzH}^2 + \text{CHCl}^3 = 3\text{HCl} + \text{C}^2\text{H}^5 - \text{Az} \equiv \text{C}$.

Les carbylamines accompagnent en général les nitriles dans leur formation

Ce sont des liquides incolores, difficilement solubles dans l'eau, ayant une odeur repoussante caractéristique. Les alcalis ne les décomposent pas comme cela a lieu pour les nitriles; mais les acides les détruisent. L'hydrogène sulfuré se combine aux carbylamines et donnent des amides formiques sulfurées; par exemple avec l'éthylcarbylamine on a:



Hydrazines — On donne le nom d'hydrazines aux composés dans lesquels l'azote se sature partiellement lui-même, comme le fait le carbone.

Chimie organique 15.

En partant de la diéthylurée symétrique $\text{CO} = \begin{matrix} \text{AzHC}^{\text{C}^2\text{H}^5} \\ \text{AzHC}^{\text{C}^2\text{H}^5} \end{matrix}$ que l'on traite par l'acide azoté, on arrive au composé nitrosé: $\text{CO} = \begin{matrix} \text{AzHC}^{\text{C}^2\text{H}^5} \\ \text{Az.NzOC}^{\text{C}^2\text{H}^5} \end{matrix}$ l'hydrogène naissant se substitue à l'atome d'oxygène et donne un corps amidé $\text{CO} = \begin{matrix} \text{AzHC}^{\text{C}^2\text{H}^5} \\ \text{AzH}^2\text{C}^{\text{C}^2\text{H}^5} \end{matrix}$. En le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide carbonique, éthylamine, et éthylhydrazine $\text{C}^2\text{H}^5\text{-HAz-AzH}^2$.

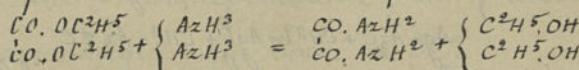
Nous avons dit qu'il n'existe pas de corps où deux groupes AzH sont liés au même atome de carbone; mais on en connaît qui sont tels que le même C est saturé par les groupes AzH et AzH^2 . Ce sont les amidines: $(\text{C} = \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH} \end{matrix})$; la guanidine $\text{C} = \begin{matrix} (\text{AzH}^2)^2 \\ \text{AzH} \end{matrix}$.

21^e Leçon.

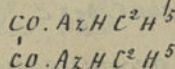
Des Amides.

Il nous reste à étudier la fonction caractérisée par un groupement renfermant le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. C'est la fonction amide, elle est importante. Nous avons dit ailleurs que son groupement fonctionnel est $(\text{C} = \begin{matrix} \text{O} \\ \text{AzH}^2 \end{matrix})$

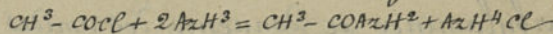
Préparations Générales — Les amides prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque sur les éthers; par exemple avec l'éther oxalique, on a un précipité blanc qui est l'oxamide, la formule de saturation est la suivante:



en prenant l'éthylamine au lieu de l'ammoniaque, on obtient la diéthylloxamide:



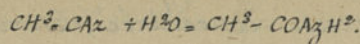
Elles se forment encore dans l'action des chlorures d'acides sur l'ammoniaque et en général sur les amines primaires; si l'on prend le chlorure d'acétyle et l'ammoniaque, on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acétamide:



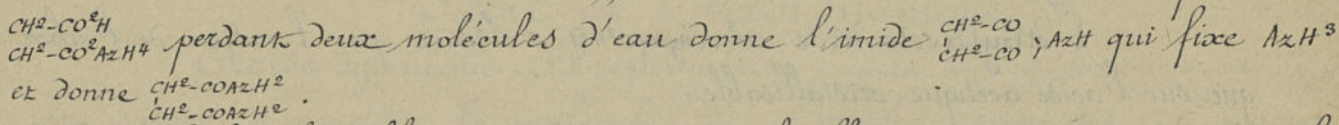
On prépare habituellement les amides en enlevant de l'eau aux sels ammoniacaux, et cela par simple distillation; l'acétamide par exemple, $\text{CH}^3\text{-COAzH}^2$, n'est autre chose que l'acétate d'ammoniaque moins une molécule d'eau: $\text{CH}^3\text{-CO}^{\cdot}\text{AzH}^2\text{-H}^2\text{O}$

Nous savons que les amides déshydratées donnent les nitriles; inversement

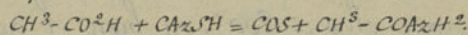
dans certains cas les nitriles chauffés avec de l'eau à 180° régénèrent les amides:



Certaines amides d'acides bibasiques peuvent s'obtenir par fixation d'ammoniaque sur les imides (nous verrons plus loin que les imides résultent de la déshydratation de sels ammoniacaux acides); ainsi l'oxalate acide d'ammoniaque

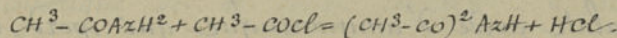


Enfin, le sulfocyanate de potassium chauffé avec certains acides donne les amides correspondantes; par exemple, l'acétamide:



Propriétés Générales — Les amides ne sont en général pas distillables à la pression ordinaire; il faut opérer sous basse pression. Elles ont une grande tendance à se décomposer et à devenir des nitriles. Tandis que les amines ont un caractère basique très net, l'introduction d'un atome d'oxygène dans la molécule fait des amides des composés à peu près indifférents: elles peuvent donner des sels avec l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, tels sont: $(\text{CH}^3\text{-COAzH}^2) \text{HCl}$ et $(\text{CH}^3\text{-COAzH}^2) \text{AzO}^3$; elles peuvent aussi échanger un atome d'hydrogène contre une valence métallique, contre un groupement alcoolique.

Chauffées avec de l'eau en présence des alcalis, elles régénèrent l'ammoniaque et l'acide correspondant. Elles réagissent sur les chlorures d'acides pour donner des diamides:



L'anhydride phosphorique les déshydrate et les transforme en nitriles; quand on emploie le perchlorure de phosphore, il se forme un produit intermédiaire, $\text{CH}^3\text{-CCl}^2\text{AzH}^2$ dans le cas de l'acétamide, qui donne ensuite le nitrile avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Celles sont les propriétés générales de la série des amides

Principales amides — Les termes principaux de la série sont:

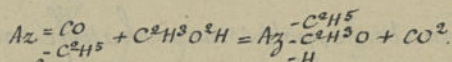
La formiamide H-COAzH^2 liquide insipide, incolore, obtenu en chauffant pendant deux jours à 100° et en tube scellé de l'éther formique et de l'ammoniaque; c'est un produit de la distillation sèche du formiate d'ammoniaque. Il bout à 195° en se décomposant partiellement.

La méthylformiamide $\text{H-COAzH}(\text{CH}^3)$ s'obtient par la distillation sèche du formiate de méthylamine.

Chimie organique

L'acétamide $\text{CH}_3\text{-CO}\cdot\text{NH}_2$ se prépare en distillant le produit de l'action à 120° de l'éther acétique sur l'ammoniaque aqueuse concentrée, et conservant ce qui passe au-dessus de 200° ; elle se présente en aiguilles incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et exhale une odeur de souris. Elle se combine difficilement aux acides.

L'éthylacétamide $\text{CH}_3\text{-CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ s'obtient par l'action de l'éther cyanique sur l'acide acétique cristallisable:



On obtient la diacétamide $(\text{C}^2\text{H}_5\text{O})^2\text{AzH}$ en chauffant l'acétamide avec l'acide chlorhydrique en vase clos à 200° , ou bien l'acétonitrile avec l'acide acétique cristallisable; et on a en même temps la triacétamide. Elle n'a pas de propriétés basiques, et ne donne pas de sels.

L'oxamide $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{CO}\cdot\text{NH}_2 \end{array}$ s'obtient par l'éther oxalique et l'ammoniaque, ou par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau; si on la chauffe avec de l'eau acidulée ou de l'eau alcaline, elle donne l'acide oxalique et l'ammoniaque.

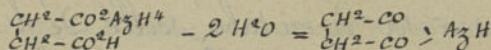
L'éthylloxamide $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{NH}_2 \end{array}$ s'obtient par l'ammoniaque et l'éthylloxaméthane qui est l'éther éthylique de l'acide oxamique.

La diéthylloxamide $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ a été préparée par M. Würtz par l'action de l'éthylamine sur l'éther oxalique.

L'acide oxamique est une fois amide, une fois acide. On l'obtient en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque qui perd une molécule d'eau. L'éther de cet acide $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, ou oxamate d'éthyle, résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique. Il est distillable sans décomposition; l'ammoniaque le transforme en oxamide.

Des Imides.

Les Imides s'obtiennent par déshydratation des sels acides ammoniacaux des acides bibasiques; par exemple la succinimide est le succinate acide d'ammoniaque moins deux molécules d'eau;



Le groupement caractéristique des imides est $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{AzH}$.

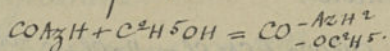
La succinimide s'obtient par la distillation du succinate acide d'ammoniaque; elle se produit également quand on fait passer des vapeurs d'ammoniaque sur de l'acide succinique chauffé à température élevée. Elle cristallise dans l'eau.

en rhomboédres transparents qui fondent à 125° ; elle bout sans décomposition à 180° . Chauffée avec de l'ammoniaque, elle donne la succinamide. L'atome d'hydrogène lié à l'azote est remplaçable par un atome d'argent: $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CO} \\ \text{CH}^2-\text{CO} \end{matrix} \text{Az Ag}$ on peut enlever cet atome d'argent par de l'iode, et le remplacer ainsi par un d'iode: $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CO} \\ \text{CH}^2-\text{CO} \end{matrix} \text{Az I}$.

Série de l'acide cyanique

Acide cyanique. — Préparation. — Le groupement $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{AzH}}$ est saturé; il constitue la molécule de l'acide cyanique ou isocyanique. Quand on chauffe l'acide cyanurique $\text{C}^3\text{O}^3\text{Az}^2\text{H}^3$ à 300° il se transforme en acide cyanique; si l'on chauffe l'urée $\text{CO}-\overset{\text{AzH}^2}{\text{AzH}^2}$ avec de l'anhydride phosphorique, on obtient de l'ammoniaque et l'acide cyanique; cet acide se condense, dans un mélange réfrigérant, en un liquide mobile qui, revenu à la température ordinaire, se prend en une masse blanche cristalline, la cyanélide, avec un ris dégagement de chaleur.

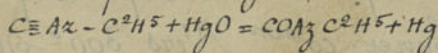
Propriétés. — L'acide cyanique est soluble dans l'eau; mais sa dissolution se transforme rapidement en solution ammoniacale avec dégagement d'acide carbonique. — En faisant passer les vapeurs d'acide cyanique dans les alcools, on a des éthers particuliers. Par exemple, avec l'alcool ordinaire on fait l'isocyanate:



l'acide cyanique agit sur cet éther et donne l'éther allophanique $\text{CO}-\overset{\text{AzH}^2}{\text{AzH}^2}\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5$ ainsi nommé parce que c'est l'éther de l'acide allophanique $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$.

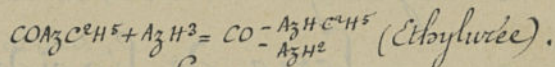
L'hydrogène naissant transforme l'acide cyanique en formiamide. Cet acide fixe l'acide chlorhydrique sec et donne COClAzH^2 . — C'est un acide assez énergique; parmi ses sels nous citerons le cyanate de potasse que l'on obtient en oxydant les cyanures avec le bioxyde de manganèse; sa solution aqueuse se décompose en carbonate de potasse et carbonate d'ammoniaque. Le cyanate d'ammoniaque se transforme en urée par évaporation; les cyanates des amines donnent, par l'évaporation, des urées substituées.

Éthers cyaniques. — Les éthers cyaniques s'obtiennent par la méthode générale de préparation des éthers; les éthers cyanuriques prennent naissance en même temps; par exemple, on distillera du sulfonate de potassium et du cyanate de potassium pour avoir l'éther $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzCO}$. Ces éthers cyaniques se forment aussi par l'action des iodures sur les cyanates: $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{I} + \text{COAzK} = \text{KI} + \text{COAzC}^2\text{H}^5$; ou bien par l'oxydation des carbylamines par l'oxyde de mercure:

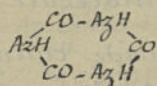


Chimie organique 16.

On peut encore faire bouillir avec l'oxyde de mercure les sénévols (ce sont des isocyanures): $CSAzC^2H^5 + HgO = COAzC^2H^5 + HgS$. Les éthers cyaniques sont décomposés par les alcalis en acide carbonique et aminés: $COAzC^2H^5 + H^2O = CO^2 + AzH^2C^2H^5$. Ils fixent l'ammoniaque et donnent des urées substituées.



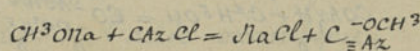
Acide cyanurique — L'acide cyanurique est un isomère solide de l'acide cyanique triple; on admet que la saturation de sa molécule est représentée par cette figure:



On l'obtient en chauffant à l'ébullition du chlorure ou du bromure de cyanogène solides avec de l'eau, ou en chauffant l'urée.

Les éthers cyanuriques se forment en même temps que les éthers cyaniques dans le procédé général de préparation des éthers; on les sépare par distillation.

Série isomérique — Un groupement isomérique de l'acide cyanique est celui-ci: $C \equiv \begin{matrix} OH \\ Az \end{matrix}$ mais l'acide isomérique de l'acide cyanique n'existe pas à l'état libre. En faisant réagir du chlorure de cyanogène sur l'alcool sodé, on obtient un dérivé étheré, du reste par stable:



De l'urée et de ses dérivés — Préparations — L'urée: $CO - \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH \end{matrix}$ est l'amide de l'acide carbonique. Elle existe dans l'urine des animaux supérieurs d'où on la retire de la façon suivante: on concentre l'urine par évaporation, puis on y verse de l'acide azotique privé de vapeurs nitreuses; il se forme un précipité blanc d'azotate d'urée, précipité détruit par les vapeurs nitreuses. On le recueille, on le dissout dans l'eau, et on fait digérer le liquide sur de la baryte; il se forme de l'azotate de baryte qui cristallise avant l'urée. D'ailleurs on sépare complètement l'urée au moyen de l'alcool qui la dissout, et qui ne dissout pas l'azotate de baryte.

On l'obtient aussi en faisant passer un courant d'oxychlorure de carbone $COCl^2$ dans de l'ammoniaque; si l'on remplace l'ammoniaque par une amine, on a une urée substituée.

Propriétés — L'urée cristallise en prismes droits à base carrée, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, et qui fondent à 130° . Si l'on chauffe l'urée à une température un peu supérieure à celle de la fusion, elle se transforme en biuret: $CO - \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH \end{matrix}$. Vers 300° on obtient de l'acide cyanurique; avec



l'anhydride phosphorique, c'est de l'acide cyanique. Un mélange de dissolutions d'urée et d'azotate d'argent se convertit par l'évaporation en cyanate d'argent et azotate d'ammoniaque. L'urée chauffée avec de l'eau, un alcali, un acide, ou encore laissée en contact avec un ferment particulier, se dédouble en acide carbonique et ammoniaque. Oxydée au moyen de l'acide hypochloreux, ou hypobromeux, elle se décompose et de l'azote se dégage; sur cette propriété a été fondé un procédé de dosage de l'urée, dans lequel on se sert d'hypochlorite de soude contenant un excès de soude. De même l'urée se décompose en acide carbonique et azote par l'acide azoteux.

Elle se combine aux acides forts; mais elle se combine aussi à l'oxyde de mercure, l'azotate mercurique la précipite complètement; de là un autre procédé de dosage de l'urée.

Urées substituées — Il existe un grand nombre d'urées substituées.

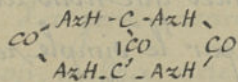
L'éthylurée $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$ s'obtient par l'acide cyanique et l'éthylamine; elle cristallise en prismes clinorhombiques.

La diéthylurée symétrique $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzHC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ s'obtient par le cyanate d'éthyle et l'éthylamine; elle cristallise en prismes; par l'action de la potasse, elle donne du carbonate de potasse et l'éthylamine.

La diéthylurée dissymétrique $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)_2 \end{matrix}$ s'obtient par l'acide cyanique et la diéthylamine.

Des Uréides — Les uréides sont des composés qui ne diffèrent de l'urée que parce que l'hydrogène est remplacé par des groupements acides; on les obtient en chauffant l'urée avec les chlorures d'acides. On obtient aussi l'acétylurée $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$ et la diacétylurée $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix}$ par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'acétamide.

Acide urique — L'acide urique a pour formule brute $\text{C}^5\text{H}^4\text{N}_3\text{O}^3$. On n'est pas certain de la formule développée qu'il faut lui attribuer; on a proposé la suivante qui comporte deux radicaux d'urée réunis par un groupe en C^3 (parce que l'acide urique est bibasique):



La présence est décelée par un réactif sensible: en évaporant à siccité un mélange d'acide urique et d'acide azotique, on obtient une poudre jaune qui, additionnée d'ammoniaque, prend une belle couleur rouge pourpre.

Des composés nitrés — Les composés nitrés renferment aussi C, H, N et O , mais l'oxygène, au lieu d'être fixé sur le carbone, est lié à l'azote; ces composés nitrés sont isomériques des éthers nitreux: l'azotite d'éthyle, par exemple, ayant pour formule $Az=O \cdot C^2H^5$ le composé nitré isomérique a pour formule: $O=Az-C^2H^5$.

Préparation — On les obtient en faisant réagir les iodures sur l'azotite d'argent; il y a en même temps production des éthers nitreux; mais la séparation se fait par simple distillation, parce que ces composés isomériques bouillent à des températures très différentes. Avec l'iode d'éthyle on a le nitriéthane $C^2H^5 \cdot AzO^2$; on l'écrivant $CH^3-CH^2-AzO^2$ on voit que c'est l'éthane CH^3-CH^3 dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe AzO^2 .

Propriétés Générales — La présence de ce groupe AzO^2 rend l'un des deux H voisins facilement remplaçable par un métal; c'est-à-dire que les composés nitrés ont un caractère acide très net. Par exemple le sel de potassium $CH^3-CHK-AzO^2$ est soluble; si sur sa solution on fait réagir du brome, on forme du bromure de potassium, et le nitriéthane bromé $CH^3-CHBr-AzO^2$; ce dernier composé réagit sur l'azotite d'argent, et son atome de brome est remplacé par le groupe AzO^2 ; de telle sorte qu'on arrive à un composé binitré, le dinitriéthane $CH^3-CH=(AzO^2)^2$ qui a le caractère acide encore plus tranché que le précédent, et donne de beaux sels cristallisés.

Mais si l'on remplace H par Br , comme il a été dit plus haut, on obtient un composé, non plus acide, mais neutre.

On prépare encore les composés nitrés en faisant agir l'acide azotique sur les acétone, par exemple, la butyroné $C^3H^7-CO-C^2H^5$ donne le dinitropropane $C^3H^5(AzO^2)^2$; avec l'acétone ordinaire, la réaction est explosive.

22^e Leçon

Fonctions sulfurées.

Aux fonctions oxygénées que nous avons vues dans la leçon précédente correspondent des fonctions sulfurées, par le simple remplacement de O par S dans le groupement fonctionnel. Les plus importantes sont celles qui correspondent aux deux séries de dérivés de l'acide cyanique.

Nous avons remarqué l'existence de deux groupements isomériques, constituant deux séries de dérivés isomériques; le premier est: $C \begin{smallmatrix} =O \\ =AzH \end{smallmatrix}$ et l'acide qui lui correspond existe à l'état libre, c'est l'acide cyanique; le second est $C \begin{smallmatrix} =O \\ =Az \end{smallmatrix}$ et nous avons dit que l'acide qui

lui correspond n'existe pas à l'état libre. Nous avons de même deux groupements sulfurés isomériques, constituant deux séries de dérivés isomériques, analogues à ceux que nous venons de rappeler; le premier est $C \equiv_{N_2} S^H$ mais l'acide qui lui correspond n'existe pas à l'état libre; tandis que l'on connaît à l'état libre l'acide qui correspond au second groupement $C \equiv_{N_2} S^H$. C'est l'acide sulfocyanique.

Série de l'acide sulfocyanique — Acide sulfocyanique —

On prépare cet acide en faisant passer un courant de HCl sur le sulfocyanate de mercure chauffé. C'est un liquide piquant, incolore, qui bout à 85° et que l'on peut faire cristalliser. Il se décompose facilement en acide cyanhydrique, et acide persulfocyanique qui est un liquide jaune: $3(CN_2 - SH) = CN_2H + C^2H^2N_2S^2$.

En traitant le sulfocyanate de potassium par l'acide sulfurique concentré, il y a réaction vive: l'acide sulfocyanique est déplacé, et immédiatement décomposé en ammoniaque et oxy-sulfure de carbone qui brûle avec une flamme bleue.

Sulfocyanate d'ammoniaque — On obtient le sulfocyanate d'ammoniaque en laissant digérer du sulfure de carbone sur de l'alcool et de l'ammoniaque; il se fait d'abord un sulfocarbamate $CS \equiv_{N_2} H^2$ qui se décompose en hydrogène sulfuré, et sulfonate d'ammoniaque $CN_2 - SH_3H^+$ qui cristallise en beaux prismes deliquescents. Ce sel fond à 159° ; si on le maintient fondu pendant quelque temps, il se transforme en son isomère la sulfouée $CS \equiv_{N_2} H^2$.

Sulfocyanate de potassium — Pour avoir le sulfocyanate de potassium, il faut chauffer longtemps au rouge sombre du ferrocyanure de potassium et du soufre, jusqu'à ce qu'il y ait dégagement de bulles brûlant avec une flamme rouge; on reprend par l'eau, on ajoute du carbonate de potasse, et on évapore; puis on reprend par l'alcool pour faire cristalliser.

La solution aqueuse de sulfocyanate de potassium (que l'on appelle souvent sulfocyanure) se décompose lentement en donnant de l'ammoniaque; elle sert à titrer les chlorures, bromures, iodures solubles: car cette solution donne avec les sels ferriques une coloration rouge très intense, due au sulfocyanure ferrique, mais qui n'apparaît pas en présence des sels d'argent, avant que tout l'argent ne soit précipité; pour doser un chlorure soluble, on mettra une liqueur titrée d'argent, et on dosera l'excès d'argent ajouté: tant qu'il y aura de l'argent à l'état de sel, la coloration rouge n'apparaîtra pas.

Ethers sulfocyaniques — Les ethers sulfocyaniques se préparent par la méthode générale, c'est-à-dire par l'action d'un iodure sur le sulfocyanate de

potassium; on peut aussi faire réagir le chlorure de cyanogène sur une mercaptide de potassium: $CNCl + C^2H^5.SK = KCl + C^2H^5.CN$.

Ces éthers sont isomères des sénévols; la potasse alcoolique les saponifie; l'hydrogène naissant les transforme en mercaptans avec dégagement d'acide cyanhydrique; l'acide azotique les attaque et donne les acides sulfonés, tels que $C^2H^5.SO^2H$. Enfin l'action de la chaleur les transforme en leurs isomères les sénévola.

Série isomérique des sénévols — La série des sénévola correspond à celle de l'acide cyanique; le groupement caractéristique est $C \begin{smallmatrix} \text{---} \text{S} \\ \text{---} \text{N}_3\text{H} \end{smallmatrix}$. Les sénévola sont les éthers d'un acide qui n'existe pas à l'état libre; on les appelle ainsi parce que deux de ces éthers se trouvent dans l'essence de moutarde, essence qui ne préexiste pas dans la graine de moutarde, mais s'y développe sous l'influence d'un ferment azoté.

On les prépare d'une façon générale par l'action des monamines sur le sulfure de carbone; nous avons développé cette préparation en citant les caractères distinctifs des amines primaires.

Les sénévola sont des liquides, à odeur irritante, insolubles dans l'eau; l'acide sulfurique les attaque, donne des amines et l'oxysulfure de carbone, avec l'ammoniaque ils donnent les sulfo-urées; on a par exemple: $CS = AzC^2H^5 + AzH^2 = CS \begin{smallmatrix} \text{---} \text{AzHC}^2\text{H}^5 \\ \text{---} \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ (sulfo-éthylurée).

Composés organo-métalloïdiques.

Nous terminerons ces leçons par l'étude des principaux composés organo-métalliques et organo-métalloïdiques.

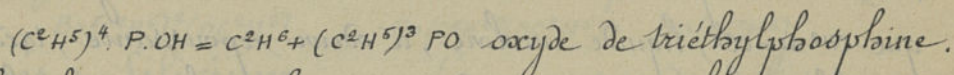
Parmi ces derniers, nous considérerons ceux qui renferment les éléments suivants: phosphore, arsenic, antimoine et bismuth. — Ils présentent de grandes analogies avec les composés de l'ammoniaque; ils se rapportent à des types simples dans lesquels la valence est marquée très nettement; ils constituent des séries parallèles, tout en étant distincts dans chaque série.

Des phosphines — Préparations — Les plus anciennement connus sont les phosphines qui ont été découvertes par Paul Thénard dans la réaction de l'iodure de méthyle sur le phosphore de calcium. Actuellement, pour les préparer, on fait réagir l'iodure de phosphonium, ou iodhydrate d'hydrogène phosphoré PH^4I , en présence de l'oxyde de zinc, sur l'iodure correspondant à la phosphine que l'on veut obtenir. Par exemple, avec l'iodure de méthyle, on

obtient le mélange des iodures de méthyl-, et de diméthylphosphonium: $\text{PH}^2(\text{CH}^3)$ et $\text{PH}^2(\text{CH}^3)_2\text{I}$. Par simple action de l'eau, le premier iodure se dédouble et donne la phosphine primaire $\text{PH}^2(\text{CH}^3)$ tandis que le second iodure reste en dissolution. Il faut faire agir sur lui la potasse pour le décomposer et avoir la phosphine secondaire $\text{PH}(\text{CH}^3)_2$.

On obtient la base tertiaire en faisant la réaction précédente dans oxyde de zinc, ou en faisant agir le trichlorure de phosphore sur le zinc méthyle: $2\text{PCl}_3 + 3\text{Zn}(\text{CH}^3)_2 = 2\text{P}(\text{CH}^3)_3 + 3\text{ZnCl}_2$.

Propriétés Générales — Ce sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et l'éther, doués d'une odeur repoussante, et qui s'enflamment à l'air. La distillation de leurs hydrates donne un oxyde de base tertiaire, et l'hydruire du radical hydrocarboné qu'ils renferment; ainsi l'on a:



Les phosphines se combinent énergiquement à l'oxygène, mais si l'on modère l'action, on peut fixer l'oxygène sur la molécule; l'oxydation se fait facilement au moyen de l'acide nitrique, et conduit suivant les cas à un acide monobasique, ou à un corps indifférent. Ainsi l'éthylphosphine, base primaire, $\text{PH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ donne l'acide éthylphosphinique bibasique $\text{P}=\overset{\text{C}^2\text{H}^5}{\underset{(\text{OH})^2}{\text{O}}}$; la diéthylphosphine, secondaire, $\text{PH}(\text{C}^2\text{H}^5)_2$ donne l'acide diéthylphosphinique monobasique: $\text{P}=\overset{\text{C}^2\text{H}^5}{\underset{\text{OH}}{\text{O}}}(\text{C}^2\text{H}^5)$. Enfin la triéthylphosphine tertiaire $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)_3$ donne un corps indifférent, l'oxyde de triéthylphosphine $\text{P}=\overset{\text{C}^2\text{H}^5}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}(\text{C}^2\text{H}^5)_2$. Dans ces trois cas, le phosphore, de trivalent, est devenu quintivalent. — Les chlorures des acides phosphiniques, comme les chlorures de phosphore, et comme tous les composés où le chlore est directement lié au phosphore, sont décomposables par l'eau.

Des Arsines — Parmi les combinaisons arsénicées des radicaux alcooliques on n'en a pas encore trouvé où l'hydrogène soit lié directement à l'arsenic; cet élément se trouve toujours saturé, soit par des groupements hydrocarbonés, soit par Cl, Br, I, O, S, etc. Ainsi il n'y a pas, comme pour le phosphore et l'ammoniaque, d'arsines telles que $\text{AsH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$; mais des arsines telles que $\text{AsO}(\text{C}^2\text{H}^5)_3$ ou $\text{AsO}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{Cl}$, etc.

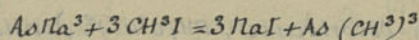
Cacodyle — Bunsen a admis l'existence, dans certains composés arsénicés, du radical $(\text{C}^2\text{H}^6\text{As})$ ou $(\text{CH}^3)_2\text{As}$ et il a donné le nom de cacodyle au

corps $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ qu'il a réussi à isoler.

Quand on distille un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potassium, on obtient une liqueur fumante qui renferme du cacodyle; on la distille avec de l'acide chlorhydrique, et on obtient du chlorure de cacodyle $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ qui, distillé enfin sur du zinc, abandonne son chlore au métal, et se transforme en cacodyle libre, sous forme de vapeurs que l'on condense dans un récipient refroidi plein d'acide carbonique libre. On obtient un liquide incolore, qui s'enflamme à l'air. L'oxydation directe, faite lentement en laissant arriver l'oxygène bulle par bulle, donne d'abord l'oxyde de cacodyle $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ puis en présence de l'eau l'acide cacodylique $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{H}$.

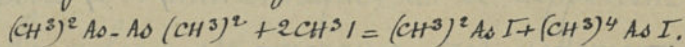
Le cacodyle fixe directement le chlore, le brome, en donnant un protochlorure, ou protobromure. Avec le chlore, le protochlorure, donne le trichlorure $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Cl}_3$ qui se dédouble en chlorure de méthyle et bichlorure monométhylé $\text{CH}_3-\text{As}-\text{Cl}_2$, liquide incolore, à odeur repoussante, très vénéneux; en présence du chlore, l'atome d'arsenic devient quintivalent, et l'on a $\text{CH}_3-\text{As} \equiv \text{Cl}_5$ qui déjà à 0° se dédouble en AsCl_3 et CH_3Cl , avec la potasse et le bichlorure on obtient l'oxyde $\text{CH}_3-\text{As}=\text{O}$.

Généralités sur les arsines. — Les arsines prennent naissance dans l'action des iodures sur l'arsénure de sodium ou de potassium; ainsi on a:



Ce sont des liquides incolores, fumant à l'air, ayant une odeur fétide; avec l'oxyde d'argent, elles donnent des hydrates, tels que $\text{As}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, qui sont des bases énergiques.

On obtient les iodures d'arsonium, analogues aux iodures de phosphonium, en faisant agir le cacodyle sur les iodures alcooliques, par exemple:



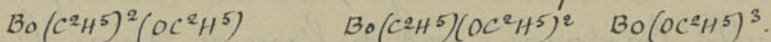
Mais ce qu'il y a de particulier aux composés arsénés, c'est que l'on peut avoir des pentarsines telles que $(\text{CH}_3)_5\text{As}$; il suffit de faire agir l'iodure $(\text{CH}_3)_4\text{AsI}$ sur le zinc méthyle pour fixer un CH_3 à la place de I; cette réaction est impossible avec les amines et les phosphines.

Des Stibines. — L'antimoine se comporte comme l'arsenic; on obtient la triméthylstibine en distillant l'iodure de méthyle avec l'antimonure de potassium mélangé de sable pour rendre la masse moins compacte; mais la distillation doit se faire dans une atmosphère d'acide carbonique,

parce que les stibines sont très avides d'air. L'oxydation lente donne l'oxyde $Sb(CH^3)_3O$; avec l'oxyde d'argent, on obtient un hydrate stable $Sb(CH^3)_3OH$. Enfin, on connaît des pentastibines analogues aux peniarsdines.

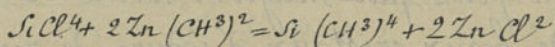
Bismuth éthyle — On a de même le bismuth éthyle $Bi(C^2H^5)_3$ en distillant l'iode d'éthyle avec un mélange de bismuth et de potassium; c'est un liquide instable.

Composés du bore — Quelques autres composés organométalloïdiques sont intéressants par leur mode de formation. Par exemple, on obtient le bore méthyle $Bo(CH^3)_3$ par l'action du zinc méthyle sur l'éther borique, ou borate d'éthyle $Bo(OC^2H^5)_3$. Ce bore méthyle est un gaz incolore, à odeur pénétrante, désagréable, qui s'enflamme parfois à l'air et brûle avec une belle flamme verte. — Dans l'action du zinc éthyle sur ce même éther borique, on obtient du bore éthyle $Bo(C^2H^5)_3$ et une série de composés intermédiaires.



Composés du Silicium — Les composés du silicium sont intéressants, non seulement parce qu'ils montrent la quadrivalence du silicium, mais surtout parce qu'ils montrent qu'un atome de silicium peut remplacer un atome de carbone; par exemple le silicium quatre fois éthyle $Si(C^2H^5)_4$ se comporte comme un hydrocarbure saturé; sa formule est SiC_8H_{20} , c'est à dire C_8H_{20} où un C est remplacé par un Si.

Silicium méthyle — On obtient le silicium méthyle $Si(CH^3)_4$ en faisant agir, dans un vase résistant, du zinc méthyle sur le chlorure de silicium $SiCl_4$.



C'est un liquide limpide qui bout à 30° , et brûle avec une flamme éclairante en donnant un dépôt blanc de silice.

Silicium éthyle — Le silicium éthyle s'obtient de la même manière; il se comporte comme un hydrocarbure saturé, car en présence du chlore, il y a substitution de un Cl à un H, et formation du chlorure $Si \begin{smallmatrix} \equiv (C^2H^5)_3 \\ - C^2H^5Cl \end{smallmatrix}$. En le chauffant avec de l'acétate de potassium, on remplace cet atome de chlore par le radical acétyle $C^2H^3O^2$; l'éther correspondant peut être saponifié par la potasse; ce qui revient au remplacement de Cl par un oxyhydrile; le corps $Si \begin{smallmatrix} \equiv (C^2H^5)_3 \\ - C^2H^4OH \end{smallmatrix}$ a toutes les propriétés d'un alcool.

Comme le carbone, le silicium se combine à lui-même; ainsi

dans l'action de l'argent sur l'iodure de silicium, il se forme un hexaiodure de silicium : $2SiI^4 + 2Ag = 2AgI + I^2Si - SiI^2$.

Composés organo-métalliques.

Composés de l'étain — L'étain, qui est un élément quadrivalent, donne des composés organo-métalliques analogues à ceux du silicium, au point de vue de la valence et de la structure seulement, car ils sont moins stables, et l'étain s'en détache facilement.

On prépare le stannéthyle $Sn(CH^3)^4$ en faisant agir l'iodure de méthyle sur un alliage de sodium et d'étain pulvérisé; on obtient en même temps l'iodure $Sn(CH^3)^3I$ que l'on sépare par distillation. — Le stannéthyle réduit l'argent d'une solution ammoniacale de nitrate. — L'iodure, traité par la soude, donne un hydrate $Sn(CH^3)^3OH$ fortement alcalin; cet hydrate chauffé longtemps perd de l'eau et donne l'oxyde $Sn(CH^3)^3 - O - (CH^3)^3Sn$ qui régénère l'hydrate par le simple contact de l'eau.

On obtient l'iodure $Sn(CH^3)^2I^2$ par l'iodure de méthyle sur l'étain en feuilles maintenu à 160° .

Composés du zinc — Le zinc méthyle et le zinc éthyle ont été obtenus en 1849 par Frankland dans l'action du zinc sur les iodures alcooliques. On chauffe en tube scellé, et pendant longtemps à 150° , de l'iodure de méthyle et du zinc métallique; on distille ensuite dans un courant de gaz inerte; on obtient un liquide incolore.

On peut faire réagir l'iodure de méthyle sur le couple zinc-cuivre; il se fait de beaux cristaux d'iodure de zinc méthyle $ZnCH^3I$ qui, distillés au bain d'huile, donnent de l'iodure de zinc et du zinc méthyle.

La première préparation se fait plus facilement en chauffant à 100° avec de l'éther anhydre. — Le zinc méthyle est un liquide incolore, bouillant à 46° qui se décompose peu à peu. Quand on fait agir sur lui du sodium; il se forme du sodium méthyle qu'on n'a pas pu isoler, mais qui se combine à l'acide carbonique pour donner de l'acide acétique.

Zinc Ethyle — Le zinc éthyle est un réactif courant; on le prépare en faisant simplement bouillir dans un appareil à reflux, de l'iodure d'éthyle avec un excès de zinc bien sec; on amorce la réaction en mettant un peu d'alliage pulvérisé de sodium et de zinc ou de zinc

éthyle déjà formé, on un peu d'iode; on fait bouillir jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de reflux. Le zinc éthyle est très avide d'oxygène; quand on le projette dans l'air, il brûle avec une belle flamme.

Composés du mercure — Le mercure méthyle et le mercure éthyle s'obtiennent en chauffant de l'amalgame de sodium à 1% avec de l'iodure de méthyle, ou de l'iodure d'éthyle, à condition d'ajouter de l'acétate de méthyle ou d'éthyle, la présence de ces éthers est inexplicable mais nécessaire. — Ce sont des poisons dangereux; inaltérables à l'air mais brûlant facilement; ils sont stables et indécomposables par l'eau.

Plomb méthyle — Ordinairement les composés du plomb sont en PbX^2 ; mais le plomb méthyle, obtenu par l'iodure de méthyle et un alliage de plomb et de sodium, a pour formule: $Pb(CH^3)^4$; on peut le préparer aussi par l'action du zinc méthyle sur le chlorure de plomb.

Errata.

Page	1	ligne	12	au lieu de	Wöhler	lisez	Wöhler.
—	5	—	5	—	$C^2H^5 + CH^3$	—	$C^2H^5 - CH^3$.
—	8	—	26	—	homologues	—	homologiea.
—	14	—	13	—	pas de	—	par de.
—	19	—	10	—	Avogadra	—	Avogadro.
—	19	—	33	—	prépondérale	—	pondérale
—	30	—	30	—	isopropyle	—	isopropylique
—	35	—	3	—	au dépens	—	aux dépens
—	36	—	5	—	cornue de	—	cornue avec de
—	39	—	5	—	$CH^3 - O - CH^3$	—	$CH^3 - CO^2 (CH^3)$
—	44	—	19	—	oxydryle	—	oxydryle
—	47	—	8	—	chloré	—	chlorée
—	47	—	20	—	celle	—	celle-ci
—	48	—	25	—	acéthyléniques	—	acétyléniques
—	55	—	3	—	propionique	—	propionique
—	64	—	14	—	dissodé	—	disodé

Page	71	ligne	19	au lieu de	donné	lisez	donnée
_____	75	_____	1	_____	combise	_____	combine
_____	79	_____	30	_____	en	_____	est
_____	89	_____	28	_____	décomposé	_____	décomposé
_____	93	_____	12	_____	(HCO) ² Pb	_____	(HCO) ² Pb
_____	94	_____	15	_____	et qu'on	_____	et on
_____	95	_____	2	_____	triacétates	_____	triacétatea



29

COURS DE LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PREPARE PAR

L'ASSOCIATION AMICALE

DES ELIYES ET ANCIENS ELIYES

DE LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

COURS

CHIMIE ORGANIQUE

PROFESSE PENDANT LE DEUXIEME SEMESTRE 1885-1886 PAR

M^r FRIEDEL

MEMBRE DE L'ACADEMIE

DEUXIEME PARTIE :

SERIE AROMATIQUE

PARIS

AT NEUF, SOCIAL DE L'ASSOCIATION, A LA SORBONNE

1886

28

Handwritten text in a cursive script, possibly a list or ledger, with faint lines and some illegible words.

5439

GOURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PUBLIÉS PAR

L'ASSOCIATION AMICALE

DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

—

COURS

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PROFESSÉ PENDANT LE DEUXIÈME SEMESTRE 1885-1886 PAR

M^r FRIEDEL

Membre de l'Institut.



DEUXIÈME PARTIE :

SÉRIE AROMATIQUE

PARIS

AU SIÈGE SOCIAL DE L'ASSOCIATION, A LA SORBONNE

1886

2134
COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

TABLES 1886

L'ASSOCIATION AMICALE

DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

COURS

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PROFESSÉ PENDANT LE DEUXIÈME SEMESTRE 1885-1886 PAR

M. FRIEDEL

Membre de l'Institut

DEUXIÈME PARTIE

SÉRIE AROMATIQUE

PARIS

AT SIEGE SOCIAL DE L'ASSOCIATION A LA SORBONNE

1886

Cours professé à la Faculté des Sciences
par M. Friedel.
2^e Semestre 1886.

Chimie organique (Suite).

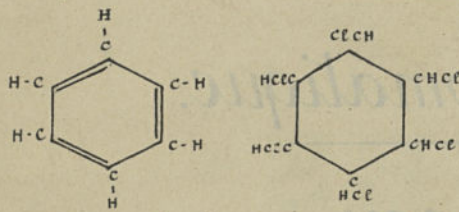
Série Aromatique.

1^{ère} Leçon.

Les leçons précédentes ont été consacrées à l'étude de la série grasse; les corps saturés qui en font partie ont pour formule générale $C^n H^{2n+2}$. Il existe toute une série de composés qui ont une limite de saturation différente, à côté des acides gras, par ex., on avait remarqué depuis longtemps des acides ayant des caractères différents, dont le principal, l'acide benzoïque, provient de la distillation du benjoin, résine à odeur aromatique, et qu'on avait, pour cette raison, appelés aromatiques. Ces corps, ainsi que les composés qu'on en a dérivés constituent la série aromatique.

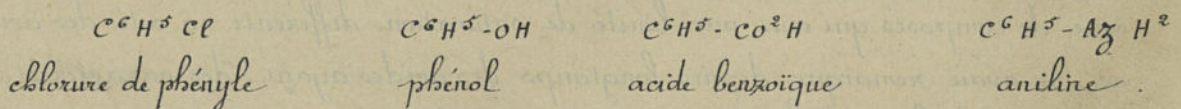
M. Kékulé qui avait déjà donné la représentation des composés de la série grasse, l'explication des isoméries qu'on y rencontre, a fait aussi une théorie très-satisfaisante des corps de la série aromatique. Leur limite de saturation est différente et toujours inférieure de celle des composés précédents; ils renferment beaucoup d'atomes de carbone, relativement aux autres éléments. M. Kékulé a émis l'hypothèse que tous ces corps renferment un noyau formé de six atomes de carbone liés à H sur lequel viennent se souder les différents atomes ou groupes d'éléments, de manière à former une nouvelle série quelquefois exactement parallèle à la série grasse. Ce noyau carboné n'est pas purement hypothétique, il existe en réalité; on peut l'extraire du principal acide, de l'acide benzoïque: c'est la benzine C^6H^6 qu'on peut retirer de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ en le distillant avec de la chaux qui enlève CO^2 . La benzine se comporte différemment des corps saturés de la série grasse; les corps gras non

saturés fixent Cl, Br avec la plus grande facilité, par exemple pour remonter à $C^n H^{2n+2}$, mais pour fixer Cl sur $C^6 H^6$, il faut l'action de la lumière solaire : on obtient ainsi l'hexachlorure de benzine $C^6 H^6 Cl^6$ qui correspond à la limite de saturation ; cette limite est donc ici $C^n H^{2n}$ et non pas $C^n H^{2n+2}$. M^r Kékulé a rendu compte de ce fait en admettant qu'au lieu de former une chaîne linéaire $CH^3 - CH^2 \dots \dots CH^3$, ou une chaîne arborescente $CH^3 - \begin{matrix} CH \dots \\ | \\ CH^2 - \dots \dots \end{matrix} CH^2 - CH^3$, c'est-à-dire des chaînes ouvertes, la benzine forme un anneau fermé, où chaque atome de carbone est lié successivement par une,

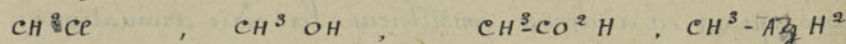


puis par deux valences à chacun des atomes de carbone voisins, de sorte que lorsque les 6 atomes de chlore se sont fixés par la rupture des doubles liaisons, il n'y a plus de valence libre et le corps se comporte comme un corps saturé bien qu'il soit du type $C^n H^{2n}$ et non du type $C^n H^{2n+2}$.

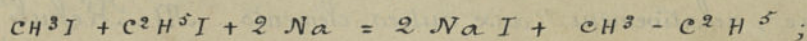
La benzine elle-même quoique n'ayant pas atteint la limite de saturation se comporte le plus souvent comme un carbure saturé et par suite le radical phényle ($C^6 H^5$) est univalent, et peut fixer les atomes ou radicaux univalents Cl, OH, $CO^2 H$, Az H^2 et former :



ce qui constitue au point de vue des formations une série parallèle à celle obtenue au moyen du méthyle (CH^3) qui donne avec les mêmes radicaux



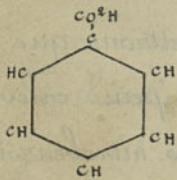
Les expériences de M^r Fittig sont venues confirmer les idées théoriques de M^r Kékulé. Nous avons vu qu'en faisant réagir le sodium sur des iodures de radicaux gras, on obtient des hydrocarbures saturés mixtes, où les radicaux se sont simplement additionnés :



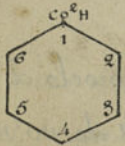
c'est la synthèse du propane. M^r Fittig a eu l'idée d'appliquer ces réactions à la synthèse des hydrocarbures de la série aromatique ; en prenant $CH^3 I$ et la benzine monobromée $C^6 H^5 Br$; en faisant agir sur leur mélange du sodium, il a obtenu par une réaction parallèle à la précédente $C^6 H^5 - CH^3$, le toluène, hydrocarbure de constitution différente de ceux de la série grasse ; en remplaçant dans cette réaction $CH^3 I$ par $C^2 H^5 I$, il a obtenu le corps $C^6 H^5 - C^2 H^5$, qui est une éthylbenzine ; de même par l'action de $CH^3 I$ et du sodium sur le monobromotoluène $C^6 H^4 Br - CH^3$, on a un

xylyène $C^6H^4 = (CH^3)^2$. Ces hydrocarbures étaient bien connus comme aromatiques, car en les oxydant par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu on avait l'acide benzoïque $C^6H^5 \cdot CO^2H$ par la transformation de CH^3 ou de C^2H^5 en CO^2H . Les expériences de M. Fittig confirment donc la théorie de M. Kekulé.

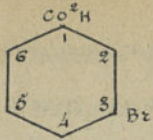
Cette théorie a en outre le mérite d'expliquer les isoméries et d'en donner exactement le nombre. L'hexagone représentatif indique que les C et les H sont équivalents entre eux, qu'ils jouent respectivement le même rôle dans la molécule; il n'en est pas de même dans la série grasse où dans la chaîne, il y a à distinguer les groupes terminaux des groupes intermédiaires et même ceux-ci entre eux suivant la position qu'ils occupent dans la molécule; par exemple dans le propane $CH^3 - CH^2 - CH^3$, la substitution de Cl à un atome d'hydrogène donne lieu à deux dérivés différents $CH^3Cl - CH^2 - CH^3$ et $CH^3 - CHCl - CH^3$. Pour la benzine, chaque dérivée monosubstituée n'a pas d'isomère: il n'y a qu'une seule benzine monochlorée, monobromée, etc., un seul acide benzoïque, une seule aniline. On a cherché des démonstrations plus précises, de l'exactitude de cette conception; en voici une: si on traite le phénol par le bromure de phosphore, Br se substitue à OH , et C^6H^5OH devient C^6H^5Br ; en faisant passer sur cette benzine monobromée additionnée de Na un courant d'acide carbonique sec, on obtient du benzoate de sodium qui repris par l'eau et précipité par HCl , donne l'acide benzoïque; on peut admettre que CO^2H a pris la place de OH de tout à l'heure:



acide benzoïque



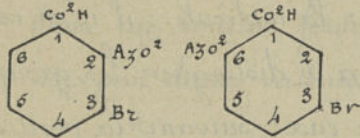
D'autre part cet acide peut donner trois dérivés isomériques différents appelés acides oxybenzoïques: ce sont des acides phénols; si nous numérotions 1, 2, ... 6 les atomes de carbone, en assignant au radical carboxyle le n° 1, on ne peut admettre que ces acides diffèrent par autre chose que par la position de l'oxyhydrile; OH occupant la position 2 on a l'acide salicylique, la position 3, l'acide métaoxybenzoïque et la position 4, l'acide paraoxybenzoïque; il y a trois atomes d'hydrogène différents remplacés par OH ; mais par distillation, en chauffant le premier et le troisième seuls, le second avec un alcali, il y a élimination d'acide carbonique et formation d'un phénol qui est le même pour les trois acides, $C^6H^5 \cdot OH$. Les atomes d'hydrogène de l'acide benzoïque qui diffèrent entre eux par leur position relativement à CO^2H sont donc en réalité identiques entre eux. Ces atomes d' H ne deviennent différents que lorsqu'il y a un groupement substitué à un H dans la molécule. En retrouvant trois phénols identiques à celui d'où on est parti, on montre ainsi que pour la partie de la molécule étudiée les H sont



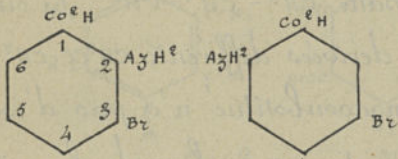
acide bromobenzoïque

identiques ; il reste à montrer que les atomes d'H des positions 5 et 6 sont aussi équivalents entre eux ; on peut le prouver en montrant qu'il existe 2 couples d'H identiques, que 6 et 2 sont identiques, de même que 5 et 3 ou qu'en substituant successivement un même groupe dans les positions

2 et 6 on obtient le même composé : Faisons agir Br sur $C_6H_5-CO_2H$ on obtient l'acide bromobenzoïque ; en faisant réagir sur ce corps l'acide nitrique fumant on a 2 acides

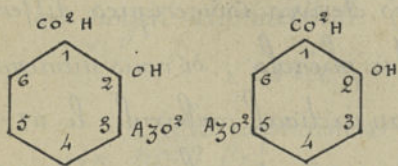


nitrobromobenzoïques nous admettrons par exemple que les formules de constitution sont celles ci-contre ; on verra tout à



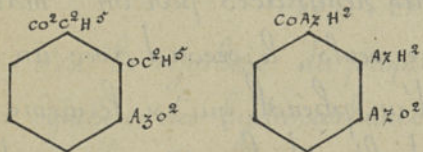
l'heure pourquoi. Si nous faisons réagir sur ces deux acides de l'étain et HCl nous réduisons le groupe AzO_2 et nous aurons deux acides bromoamidobenzoïques différents : sur ces deux acides l'amalgame de sodium, réducteur plus énergique, enlève Br et y substitue H ; nous obtenons

ainsi deux composés non plus différents, mais identiques qui tous deux donnent l'acide salicylique si l'on remplace AzH_2 par OH ; ces deux corps n'étaient différenciés que par la position de Br. Donc les positions 6 et 2 sont identiques et il est naturel d'admettre qu'elles sont dans la même relation avec l'atome de carbone sur lequel est fixé le carboxyle. Reste à le montrer pour 3 et 5. Pour cela, nitrons l'acide salicylique, CO_2H occupant la position 1, OH, la position 2, nous admettrons que AzO_2

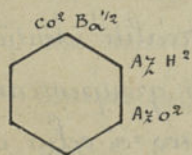


occupe les positions 3 ou 5 car si on peut enlever OH, le remplacer par H, on a deux acides nitrobenzoïques identiques ; par suite les positions 5 et 3 sont identiques entre elles.

Cette substitution de H à OH est longue à opérer : on fait les sels d'argent de ces acides nitrosalicyliques où H de OH est remplacé par Ag ainsi que H de CO_2H , ces sels d'argent étant traités par C_2H_5I , Ag est remplacé par C_2H_5 ; on obtient par l'ammoniaque les éthers amides de ces acides qui distillés avec de l'eau de baryte donnent



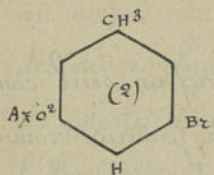
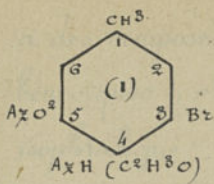
des composés où $\frac{1}{2} Ba$ remplace un seul AzH_2 ; puis en



traitant par l'acide azoteux en présence de l'alcool, on obtient de l'aldéhyde et le remplacement de l'autre AzH_2 par H.

Une autre démonstration donnée par M. Wroblewsky prouve encore que les substitutions faites dans les positions 1, 2, et 1, 6 d'une part, 1, 3 et 1, 5 de l'autre

donnent des composés identiques. Partons de la bromoacétonitrotoluïde qu'on obtient en faisant agir le brome sur l'acétotoluïde, puis en nitrant; ce corps a la structure ci-contre (1). Distillé avec la soude étendue, C^2H^3O est remplacé par H, on a la bromonitrotoluïdine; en traitant ensuite par l'acide azotique en solution alcoolique, AzH^2 est remplacé par H et on a le bromonitrotoluène (2); ce corps traité par l'étain et l'acide chlorhydrique donne la bromotoluïdine: AzO^2 a été remplacé par AzH^2 .

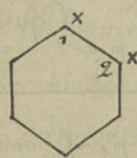


L'amalgame de sodium substitue H à Br et donne la métatoluïdine qu'on transforme facilement en un bromotoluène identique à celui obtenu par l'action du brome sur la paratoluïdine et l'action de Az^2O^3 en présence de l'alcool sur la bromoparatoluïdine; le brome a donc passé de la position 3 à la position 5 avec conservation de l'identité du composé.

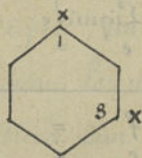
M. Wroblewsky en partant de la nitrobromoparatoluïdine, en transformant celle-ci en combinaison diazoïque et en décomposant par IH a obtenu un bromonitroiodotoluène . Celui-ci réduit en toluïdine, transformé en combinaison diazoïque et en bromure a fourni un dibromo-iodotoluène qui nitre et réduit a donné une dibromoiodotoluïdine .

Par transformation en composé diazoïque et action de IH, on a obtenu et en nitrant de nouveau puis réduisant La réduction complète de ce corps a fourni une orthotoluïdine identique avec celle que donne la réduction de dibromoiodotoluïdine (I). Les places 2 et 6 sont donc équivalentes.

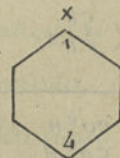
A ces démonstrations quelque intérêt qu'elles offrent, on peut objecter que tout n'est pas aussi fixe aussi stable que nous l'avons supposé; nous verrons qu'il y a quelquefois dans certaines réactions brutales des transpositions d'atomes; il y a donc lieu d'attacher plus d'importance à ce fait tout à fait général que les formules déduites de la théorie de M^r Kekulé correspondent exactement au nombre d'isomères trouvés: ainsi on n'a jamais qu'un seul dérivé monosubstitué trois dérivés disubstitués:



ortho

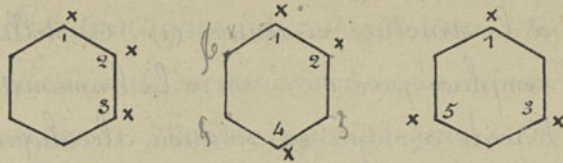


méta



para

1, 2 étant équivalent à 1, 3 et 1, 5 à 1, 4; on a trois dérivés trisubstitués et trois seulement, comme l'indique la figure



Pour quatre substitutions, on a trois isomères et pour cinq, un seul composé.

En faisant deux substitutions différentes x et y on n'a jamais trouvé que les composés suivants :

1, 2, 3	1, 2, 4	1, 3, 5	1, 2, 3	1, 2, 4	1, 3, 5
x x y	x x y	x x y	x y x	x y x	x y x

comme la théorie ~~la théorie~~ l'indique.

De toutes ces séries, la plus importante est celle des composés disubstitués; l'expérience montre que chaque substitution peut donner trois isomères différents qui peuvent aussi se dériver les uns des autres.

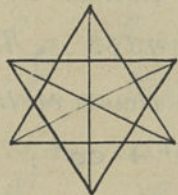
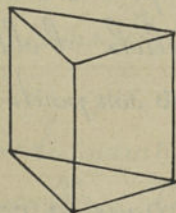
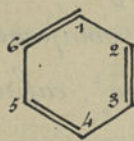
Les dérivés ortho où x occupent les positions (1, 2) les méta (1, 3), les para dérivés (1, 4).

Voici un tableau donnant quelques uns de ces dérivés disubstitués

	Ortho	Méta	Para
$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	point fusion = 102 point ébull. = 240	p. f. = 36° p. e. = 280°	p. f. = 170°
$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ AZO^2 \end{cases}$	p. f. = 45 p. e. = 214	p. f. = 96°	p. f. = 114°
$C^6H^4 \begin{cases} AZO^2 \\ AZO^2 \end{cases}$	p. f. = 117°, 5	p. f. = 92°	p. f. = 171°
$C^6H^4 \begin{cases} AZH^2 \\ AZO^2 \end{cases}$	p. f. = 71	p. f. = 110°	p. f. = 146°
$C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ CH_3 \end{cases}$	Liquide p. e. = 157°	Liquide p. e. = 156°	Solide p. f. = 65° p. e. = 166°
$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$	p. f. = 180° p. e. = 213°	p. f. vera 300°	se sublime sans se fondre ..

Pour déterminer si un dérivé est ortho, méta ou para substitué, on le ramène à des composés connus comme aux acides phthaliques $C^6H^4(CO^2H)^2$ ou aux acides oxybenzoïques. L'acide orthophthalique est l'acide phthalique ordinaire, le méta est l'acide isophthalique, et le para est l'acide téréphthalique; ces composés s'obtiennent par l'oxydation au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique ou par d'autres oxydants des divers hydrocarbures. L'acide phthalique dérivé de la naphthaline, dont la formule de constitution est représentée par deux noyaux benziques réunis par un côté de l'hexagone.

Pour comparer à ces trois acides un hydrocarbure, par exemple un xylène $C^6H^4(CH^3)^2$, on l'oxydera par le bichromate de potassium et SO^4H^2 ou autrement; on obtiendra un acide phthalique dont on déterminera la famille par l'observation des points de fusion et d'ébullition, la formation d'anhydrides, etc.. On peut aussi comparer ces corps aux acides bromobenzoïques ou à tels autres corps bien étudiés.



Autres formules proposées. — On a fait quelques objections sur la représentation de la formule de la benzine au moyen de l'hexagone de M. Kekulé'. On a dit que les atomes 2 et 6 d'hydrogène étaient différents car il y a une liaison d'un côté et deux de l'autre; on a proposé la forme prismatique ou la forme étoilée obtenue en faisant tourner la base supérieure du prisme par rapport à la base inférieure et en les appliquant l'une sur l'autre: dans ces deux formes chaque atome de carbone est lié à trois autres.

On a proposé la formule de saturation hexagonale à diagonales où chaque C est encore lié à trois atomes de C, soit par les côtés soit par la diagonale. Ces formules expliquent bien les isoméries, mais la difficulté se présente lorsqu'on veut expliquer les composés par addition il faut alors admettre la rupture de certaines liaisons, et on retombe sur l'hexagone de M.^r Kekulé'.

La difficulté est encore plus grande pour la représentation de la naphthaline, où deux noyaux benziques sont soudés: l'explication des phénomènes, facile avec l'hexagone, exige avec la forme prismatique, une dislocation de la molécule. De plus avec toutes ces formules où les liaisons sont les mêmes partout, il semble qu'il ne doive plus y avoir que deux dérivés disubstitués car les substitutions en (1,2) (1,4) (1,6), sont équivalentes et les dérivés ortho et para deviennent identiques.

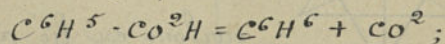
Donc nous conserverons dans la suite, l'hexagone représentatif de M Kekulé qui avec ses doubles liaisons explique convenablement tous les faits avec cette seule réserve que l'existence des doubles liaisons ou des simples n'introduit pas une différence dans les fonctions de l'hydrogène rattaché au carbone.

2^e Leçon

Hydrocarbures de la Série Aromatique.

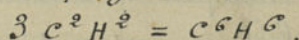
Nous commencerons l'étude des hydrocarbures aromatiques par la benzine et les hydrocarbures qui s'en dérivent par la substitution d'un groupement univalent à un atome d'hydrogène; nous continuerons par ceux où la substitution est répétée plusieurs fois, puis par les hydrocarbures où deux noyaux benziques sont reliés par un noyau de la série grasse ensuite viendront les composés où le noyau benzique est uni aux fonctions éthylénique ou acétylénique, enfin ceux où plusieurs noyaux benziques sont soudés directement.

Benzine. — La benzine a été trouvée en 1825 par Faraday dans les produits de distillation des huiles. En 1833, Mitscherlich l'obtint par la distillation sèche de l'acide benzoïque avec deux ou trois fois son poids de chaux:



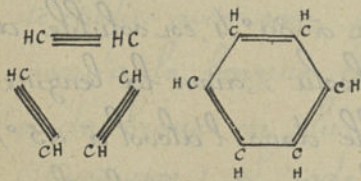
l'acide carbonique s'unit à la chaux; cette réaction est identique à celle qui donne le méthane: $CH^3 \cdot CO^2H = CH^4 + CO^2$. — Le liquide qui distille contient environ en benzine pure un tiers du poids de l'acide benzoïque employé. La benzine du commerce provient des produits de distillation de la houille.

Synthèse. — M. Berthelot l'a obtenue synthétiquement: Dans une cloche courbe en verre vert dont l'extrémité horizontale est recouverte d'une toile métallique et dont l'autre branche plonge dans du mercure, il chauffe au rouge sombre de l'acétylène qui en se polymérisant donne la benzine.



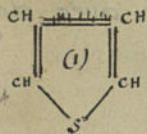
en même temps il se forme d'autres produits de décomposition, du cinnamène provenant de la réaction de l'éthylène sur la benzine formée; on répète plusieurs fois l'opération, on réintroduit C^2H^2 , on chauffe pendant un demi-heure, et ainsi

dix ou quinze fois, on obtient ainsi un produit renfermant différents hydrocarbures et dont la moitié environ est de la benzine. Voici le procédé indiqué par M. Berthelot pour montrer qu'on a bien de la benzine : après avoir enlevé le mercure de la cloche, on traite le liquide par l'acide azotique fumant ; il se forme de la nitrobenzine ou essence de mirbane $C^6H^5 - AzO^2$ qu'on reconnaît facilement à son odeur ; on traite par l'éther ; on met le tout dans une cornue ; on chauffe, l'éther est chassé ; on ajoute de l'acide acétique et de la limaille de fer qui, sous l'action de la chaleur, transforment la nitrobenzine en aniline $C^6H^5 - AzH^2$; la présence de l'aniline est ensuite décelée par la couleur violette caractéristique que lui donne le chlorure de chaux. On comprend facilement la formation



de la benzine en prenant les trois molécules d'acétylène : sur les trois liaisons de chaque molécule une est supprimée sans difficulté, et les trois molécules se soudent l'une à l'autre par une valence, de façon à former un radical très stable.

Préparation : Pour obtenir la benzine pure il faut recourir à la réaction de Mitscherlich : le produit lavé à la potasse, puis à l'eau, est ensuite décanté, séché et distillé. Celle du Commerce, bien que soumise à la distillation fractionnée dans l'appareil à colonne, n'est pas absolument pure ; elle renferme du toluène qui ne peut pas en être séparé complètement ; on peut retirer une plus grande quantité de toluène de la benzine en utilisant la propriété qu'elle a de cristalliser lorsqu'elle est refroidie dans la glace, et de ne fondre ensuite qu'à $5^{\circ},5$. La benzine renferme encore une autre impureté, le thiophène, qui bout à 84° et a les mêmes propriétés ; c'est pour cette raison qu'on lui a donné une formule à chaîne fermée analogue (1).



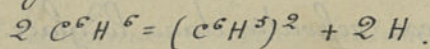
La présence est manifestée par la réaction caractéristique suivante : Prenez de la benzine cristallisable du commerce ; ajoutez-y une petite quantité d'isatine et d'acide sulfurique ; on a une coloration bleue verdâtre qui devient de plus en plus intense à mesure que l'on agite : cette réaction indique la présence du thiophène ; si la benzine purifiée à l'acide sulfurique ne donne pas cette coloration ; c'est que le thiophène qui donne des acides sulfocongugués avec SO^4H^2 s'est, dans la purification, combiné plus rapidement à cet acide que la benzine ; la benzine qui se combine aussi à l'acide sulfurique, mais lentement, lorsqu'elle est pure, devient seulement jaunâtre. C'est ainsi que M. V. Mayer a obtenu

un acide sulfoconjugué du thiophène. $C^4H^8(SO^3H)S$ qui distillé avec de l'eau a régénéré le thiophène C^4H^4S . D'ailleurs ce thiophène a été fait synthétiquement en chauffant de l'acétylène ou de l'éthylène avec du soufre, ou encore par l'action du sulfure de phosphore sur l'acide succinique. — On pourra donc séparer le thiophène de la benzine par l'acide sulfurique; mais cet acide réagissant de la même manière sur le toluène et la benzine, ce moyen ne peut pas servir à la purification complète de la benzine.

Propriétés physiques. — La benzine, qui bouill à $80^\circ 4$, est soluble dans l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone, l'alcool absolu; ainsi la benzine se dissout dans l'alcool à 95%, mais n'est pas miscible dans l'alcool à 85%; il y a un trouble et l'eau tombe au fond du tube. La benzine dissout facilement le camphre, l'iode, les hydrocarbures, les résines, le caoutchouc, la gutta-percha, moins facilement la gomme laque et le copal.

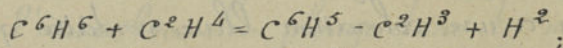
Propriétés chimiques. — On peut la chauffer jusqu'à 400° sans altération; mais en présence du chlorure d'aluminium, elle donne, vers 200° du diphenyle $(C^6H^5)^2$ en assez grande quantité, corps moins hydrogéné que la benzine et en même temps des corps plus hydrogénés comme le toluène $C^6H^5 - CH^3$, l'éthylbenzine $C^6H^5 - C^2H^5$, ce qui montre que la molécule de benzine a dû se scinder pour donner les radicaux gras CH^3 et C^2H^5 .

En faisant passer des vapeurs de benzine dans un tube chauffé au rouge, il se forme du diphenyle.



il y a en effet dégagement d'hydrogène; il se forme en même temps des hydrocarbures plus condensés.

En faisant passer dans un tube chauffé au rouge de l'éthylène qui a barboté dans une cornue contenant de la benzine, on a du styrène avec dégagement d'hydrogène. (Berthelot)

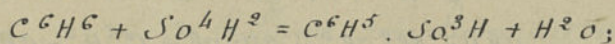


la formule de structure du styrène ou éthylène phényle est celle d'un hydrocarbure non saturé, $C^6H^5 - CH = CH^2$; il se forme en même temps de la naphthaline, du diphenyle, de l'acénaphène, de l'anthracène, etc....

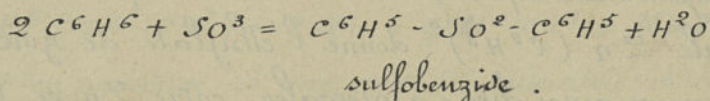
L'acide iodhydrique fumant à température très élevée, fixe H sur la benzine, donne C^6H^{12} qui est de la série aromatique et peut être aussi C^6H^{14} avec rupture de la molécule de benzine: on passerait ainsi à la série grasse.

Le chlore, le brome attaquent la benzine et suivant les conditions de l'expérience, il y a tantôt addition, tantôt substitution; nous avons vu qu'en exposant à la lumière solaire un flacon contenant du chlore et de la benzine on obtient l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$; c'est là un phénomène d'addition; mais si le chlore agit en présence de l'iode, on a par substitution la benzine monochlorée C^6H^5Cl , la benzine paradichlorée $C^6H^4\begin{matrix} Cl & (1) \\ & \backslash \\ & Ce & (2) \end{matrix}$ corps solide rouge, la benzine orthodichlorée, liquide mobile incolore $C^6H^4\begin{matrix} Cl & (1) \\ & \backslash \\ & Ce & (2) \end{matrix}$ composés qui ont été étudiés avec soin par M. Jungfleisch; la réaction continuant, on peut arriver jusqu'à la benzine hexachlorée C^6Cl^6 , ou chlorure de Julin. L'action du chlore et du brome est plus rapide en présence du chlorure ou du bromure d'aluminium (Guotavson). L'iode est sans action à moins d'y ajouter de l'acide iodique; on a alors C^6H^5I ; la présence de l'acide iodique est nécessaire pour détruire l'acide iodhydrique à mesure qu'il se forme; sans lui, HI réagirait immédiatement sur C^6H^5I et régénérerait la benzine.

L'acide sulfurique concentré agit lentement en donnant un acide sulfconjugué.

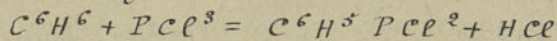


l'action se fait d'autant plus vite qu'il y a dans le liquide plus d'anhydride sulfurique; avec l'acide fumant, on a en même temps de la sulfobenzide, corps neutre;



L'acide nitrique fumant transforme la benzine en nitrobenzine $C^6H^5AzO^2$, huile ayant l'odeur des amandes amères.

Le perchlorure de phosphore est sans action, sauf à une température très élevée; le protochlorure de phosphore chauffé au rouge sombre avec de la benzine donne du chlorure de phosphényle,



qui réagissant sur l'eau donne un oxyde où (C^6H^5P) reste le noyau.

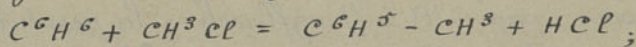
Le sodium attaque la benzine à 200° en donnant le diphenyle $(C^6H^5)^2$ et d'autres produits plus hydrogénés qui n'ont pas été isolés (Schützenberger)

Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu n'attaquent que très difficilement la benzine; on avait cru à la formation par cette réaction de l'acide benzoïque $C^6H^5CO^2H$, mais cet acide se forme sans doute aux dépens

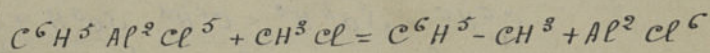
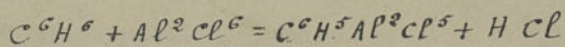
du peu de toluène qui reste dans la benzine.

Le permanganate de potassium détruit la molécule de benzine pour former de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

Si l'on fait passer sur de la benzine contenant du chlorure d'aluminium des chlorures d'alcools ou d'acides de la série grasse, on a une réaction curieuse très générale qui permet de substituer les radicaux acides ou alcooliques aux atomes d'hydrogène de la benzine.

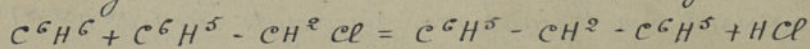


on peut arriver ainsi jusqu'à l'hexaméthylbenzine $C^6(CH^3)^6$. Dans ces réactions Al^2Cl^6 se retrouve intact à la fin; son rôle ne peut donc s'interpréter que par la formation de composés intermédiaires aussitôt détruits; on a admis l'existence d'un composé organométallique $C^6H^5Al^2Cl^5$ qui existerait dans le liquide en très petite quantité et qu'on n'a jamais pu isoler; si ce corps existe, il est tout naturel, étant métallique, que CH^3Cl réagisse sur lui, de sorte que l'on aurait les deux réactions successives:



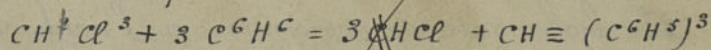
Cette interprétation est corroborée par le fait que ce mélange de benzine et de chlorure d'aluminium se comporte dans d'autres réactions comme un composé organométallique; nous avons vu que l'action de l'oxygène sur le zinc éthylo $Zn(C^2H^5)^2$ donne l'éthylate de zinc $Zn \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ où l'oxygène est venu pour ainsi dire s'intercaler entre Zn et les 2 radicaux éthylo; en admettant l'existence du composé aluminique, il s'intercale de même, et donne $C^6H^5OAl^2Cl^5$ qui traité par l'eau donne le phénol C^6H^5OH et Al^2Cl^5OH ; c'est en effet ce qui a lieu. Le soufre dans les mêmes conditions donne des composés sulfurés, entre autres C^6H^5SH , sulfhydrate de phényle.

De même en présence du chlorure d'aluminium, le chlorure de benzyle $C^6H^5 - CH^2Cl$ agissant sur C^6H^6 donne le diphenylméthane, il se dégage HCl



diphenylméthane

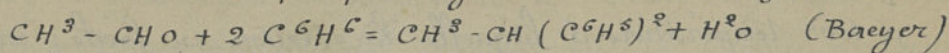
Avec le chloroforme la réaction est la même:



corps important, noyau fondamental conduisant aux rosanilines.

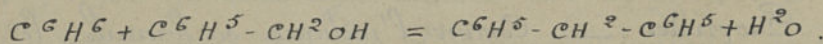
Les corps deshydratants en présence de certains corps oxygénés

peuvent enlever de l'hydrogène à la benzine : ainsi l'aldéhyde vinique, avec l'anhydride phosphorique ou l'acide sulfurique, agissant sur la benzine donne



diphénylthane

réaction employée pour faire des hydrocarbures de la série aromatique. Avec l'alcool benzylique, dans les mêmes conditions, on aurait encore du diphénylméthane

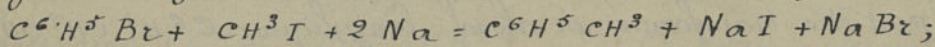


Nous passons aux homologues de la benzine ou plus exactement aux benzines substituées ; nous commencerons par les benzines monosubstituées où un atome d'hydrogène est remplacé par un radical alcoolique :

Toluène ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$). — La première est le toluène ; ce n'est pas à proprement parler un homologue de la benzine car les fonctions sont différentes. Il a été découvert par Pelletier et Walter dans les produits de distillation des résines ; Sainte-Claire Deville l'a trouvé dans le baume de tolu, et Mansfield et M. Cahours dans les produits de distillation de la houille et du bois.

Préparation. — On l'obtient régulièrement en distillant avec de la chaux de l'acide paratoluïque $\text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$, on enlève CO_2 et on a le toluène.

M. M. Fittig et Colleno l'ont obtenu en faisant réagir du sodium sur un mélange de benzine monobromée et d'iodure de méthyle.



la réaction se fait en présence d'une certaine quantité d'éther.

En distillant de l'acétate et du benzoate de calcium, outre de l'acétone, de la benzophénone, de l'acétone mixte, méthylbenzoyl ou acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$, on obtient du toluène (Berthelot).

Il se forme encore par l'action de la chaleur sur un mélange de styrène et d'hydrogène ou en faisant passer du xylène dans un tube chauffé au rouge ; on le trouve parmi les produits de décomposition du camphre par le chlorure de zinc. Les toluènes obtenus par ces différentes méthodes sont tous identiques.

Pour avoir le toluène pur, on prend le toluène distillé dans les appareils à colonne ; comme il bout à $110^\circ 3$, on le sépare assez facilement de la benzine dont il reste toujours quelques traces, on le traite par l'acide sulfurique pour avoir des acides sulfoconjugués, puis des sels qu'on peut faire

crystalliser plus ou moins facilement: c'est le procédé habituel de purification de ces hydrocarbures. Pour le Toluène, on le traite par $\text{SO}^4 \text{H}^2$ concentré, on porte le tout à 100° température à laquelle la réaction est facile; on reprend par l'eau pour éliminer quelques hydrocarbures saturés de la série grasse qui ne sont pas attaqués par $\text{SO}^4 \text{H}^2$; reste à transformer l'acide obtenu en sel de baryum ou de sodium que l'on décomposera en distillant dans un courant de vapeur d'eau.

Propriétés. — Comme l'indique sa formule, le toluène renferme une partie aromatique et un radical gras; il doit donc présenter les propriétés de ces deux séries, celles de la benzine et celles du méthane c'est surtout au point de vue des substitutions qu'on le reconnaît, ainsi l'acide sulfurique qui n'agit pas sur le radical méthyle, réagit sur C^6H^5 , et donne un acide sulfoconjugué qui a pour formule $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{H})\text{CH}^3$. Quant à l'action du chlore, du brome, suivant les circonstances, elle se fera sur l'une ou l'autre fonction. Le brome à froid attaque le noyau benzique, pour donner un toluène bromé $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br} - \text{CH}^3$, avec dégagement d'acide bromhydrique; la réaction est rapide, le produit obtenu stable et résiste à l'action de la potasse, mais si l'action se produit entre du brome en vapeur et de la vapeur de toluène, l'attaque se fera sur CH^3 et donnera $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Br}$, ayant des caractères absolument différents du précédent, comme l'autre toluène bromé, il n'est pas facilement distillable; il se décompose par la distillation; par la potasse, ou en le faisant bouillir avec de l'eau, il peut être transformé en alcool benzylique $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$; la réaction peut donc être dirigée dans un sens ou dans l'autre.

En présence du bromure d'aluminium on peut remplacer les 5 H du noyau benzique par 5 Br, le radical gras restant intact on a ainsi: $\text{C}^6\text{Br}^5 - \text{CH}^3$; au contraire le chlore agissant sur le chlorure de benzyle $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2\text{Cl}$ en vapeur donnera le trichlorure de benzylidène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CCl}^3$, qui en présence des alcalis échange facilement ses 3 Cl contre 3 OH et donne l'acide benzoïque avec élimination d'eau $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$; on obtient donc des isomères ayant des propriétés absolument différentes suivant que les substitutions se font dans le noyau benzique ou dans la chaîne latérale.

Le toluène chauffé au rouge dans un tube de porcelaine donne de la benzine, de la naphthaline, du dibenzyle $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$ ou un isomère $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^3$ qui correspond au diphenylméthane.

L'acide iodhydrique à 280° transforme le toluène en hydrogène d'heptyle

C^7H^{18} ; avec l'iode de phosphonium on obtient C^7H^{10} (Baeyer).

Les oxydants, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, l'acide chromique dans l'acide acétique cristallisable transforment le toluène en acide benzoïque ; la liqueur du rouge passe au vert, on lave à l'eau, puis à l'éther, qui en s'évaporant laisse déposer les cristaux de $C^6H^5CO^2H$.

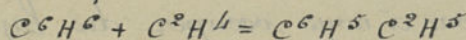
L'acide azotique fumant agit comme sur la benzine en donnant des produits mono ou binitrés, mais au lieu d'un produit unique, on peut avoir deux ou trois corps monosubstitués $C^6H^4(AzO^2)CH^3$, AzO^2 occupant par rapport à $(CH^3)_0$ les positions 2, 3 ou 4.

L'acide sulfurique ordinaire dissout le toluène par un contact prolongé, l'acide fumant le dissout plus facilement ; il se forme plusieurs acides sulfoconjugués qui sont des isomères de position ; on les séparera de l'excès d'acide sulfurique en saturant le liquide par le carbonate de baryte, car leurs sels de baryte sont solubles, tandis que le sulfate de baryte est insoluble.

Le chlorure de chromyle réagit sur le toluène (comme sur tous les hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale) et en reprenant par l'eau on a de l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5 \cdot CHO$ (Etard)

Le chlorure de benzyle réagissant sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium donne un benzyltoluène $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot CH^3$.

Ethylbenzine ($C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^3$). — Ce corps a été obtenu par M. M. Fittig et Tollens par l'action du sodium sur le bromure d'éthyle et le bromure de phényle. On le prépare facilement par la réaction du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, ou de l'éthylène sur la benzine en présence de Al^2Cl^6 ; on a :



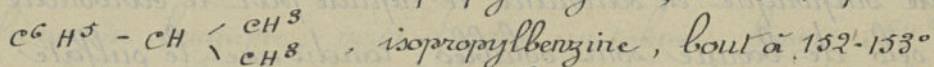
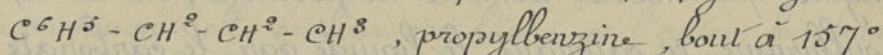
absolument comme si HCl mis en liberté réagissait sur C^2H^4 pour donner C^2H^5Cl , qui réagirait lui-même sur le composé organométallique d'après l'explication déjà donnée. On obtient en outre la diéthyl, la triéthyl jusqu'à l'hexéthylbenzine qui est cristallisable.

L'oxydation de l'éthylbenzine la transforme en acide benzoïque ; ce fait est général pour les hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale, quelque longue que soit la chaîne (Fittig). Toutefois en opérant avec précaution, on voit qu'une réaction intermédiaire donne avec l'éthylbenzine

du méthylbenzoïle $C^6H^5-CO-CH^3$; pour cette oxydation il suffit de dissoudre l'éthylbenzine dans de l'acide acétique cristallisable et ajouter de l'acide chromique en quantité insuffisante pour l'oxydation complète. C'est l'oxydation de cette acétone aromatique qui donnera l'acide benzoïque ; dans ces réactions c'est donc le groupe CH^2 rattaché au noyau benzique qui est d'abord transformé en CO ; l'oxydation continuant, il y a rupture de la molécule, et on obtient $C^6H^5-CO^2H$.

Le brome à froid donne $C^6H^4Br-C^2H^5$ à chaud $C^6H^5-C^2H^4Br$, bromure de styrolyle, en continuant la réaction, on a $C^6H^5CHBr-CH^2Br$, bromure de styrolène, duquel on peut dériver un phénylglycol.

Il existe dans cette série des composés isomères provenant de l'isomérisie même des radicaux substitués ; ainsi pour les propylbenzines, on a :



La propylbenzine se prépare par la méthode générale de M. Fittig, ou par l'action du chlorure de benzyle sur le zinc-éthyle $C^6H^5CH^2 \begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} Cl + Zn \begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} C^2H^5$

L'isopropylbenzine par l'action du zinc-méthyle sur $C^6H^5CH \begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} Cl + Zn \begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} CH^3$ ou par celle des bromures de propyle ou d'isopropyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

On a également préparé les butylbenzines, etc....

3^e Leçon.

Nous avons à nous occuper des hydrocarbures dans lesquels le noyau benzique est uni à plusieurs radicaux alcooliques ; nous étudierons d'abord les benzines disubstituées, où deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical, méthyle. Ce sont les xylènes $C^6H^4(CH^3)^2$; la théorie en indique trois ; ces trois xylènes sont connus ; on les appelle aussi hydrogènes de xényle, le radical xényle étant $C^6H^4(CH^3)$, ou hydrogènes de tolyle, ou xylols. Le mélange de ces trois isomères a été extrait pour la 1^{ère} fois par M^r Cahours des huiles provenant de la distillation du bois ; d'où leur nom ; depuis on les a trouvés dans les produits de distillation de la houille ; ils ont été préparés

par la décomposition du camphre par le chlorure de zinc, en faisant passer le cumène dans un tube chauffé au rouge et recueillant les produits qui passent entre 138° et 141° on a encore les xylènes provenant de la perte de C_2H_6 par le cumène : d'après M. Jacobsen, dans le mélange extrait par distillation du goudron de houille, il y a de 20 à 25 % de paraxylène, de 10 à 15 % d'ortho et le reste est du métaxylène qui est de beaucoup le plus abondant.

L'orthoxylène a été obtenu directement très-pur par M. M. Bieber et Tillig, en distillant avec de la chaux l'acide paraxylique C_6H_8 (CH_3)₍₁₎ (CH_3)₍₂₎ (CO^2H)₍₄₎ : Cet acide en perdant CO^2 donne l'orthoxylène pur. On peut encore l'obtenir par la méthode générale indiquée, en traitant par le sodium un mélange d'orthobromotoluène $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Br}$ (1) (2) et d'iodeure de méthyle ; Br est remplacé par C_2H_5 .

On peut, d'après Jacobsen, l'extraire du goudron de houille, au moyen de SO^4H^2 ; on traite les produits de distillation du goudron par l'acide sulfurique concentré ordinaire ; on opère à froid ; on agit longtemps, la plus grande partie se dissout, ce qui reste non dissout c'est le paraxylène ; on décante le paraxylène, et on le distille, l'ortho et le métaxylène ont formé des acides sulfoconjugués ; on les étend d'eau ; on les traite par le carbonate de baryte qui les transforme en sels sulfoconjugués solubles et sature en même temps l'excès d'acide sulfurique. On ajoute ensuite du carbonate de soude pour transformer les deux sels en sels de soude qu'on peut faire cristalliser : le sel ortho est le moins soluble, mais donne de plus beaux cristaux que le méta : cette différence de solubilité permet de séparer les deux sels de soude. Autrefois, on les détruisait en les chauffant en vase clos, avec HCl , aujourd'hui on ajoute de l'acide sulfurique et on fait passer un courant de vapeur d'eau, on laisse la température s'élever. On a un hydrocarbure nageant sur l'eau : c'est l'orthoxylène pur. Quant au métaxylène, on traitera son sel sulfoconjugué de la même manière et on obtiendra le métaxylène toujours mélangé d'orthoxylène car après la cristallisation du sel de soude ortho, il restera encore dans la liqueur un peu de ce sel avec la totalité du sel méta.

La partie non dissoute par SO^4H^2 ordinaire des produits de distillation du goudron de houille est attaquée par l'acide fumant ; on a un acide sulfoconjugué qui pourra être traité comme les précédents ; il restera un certain nombre d'hydrures parafféniques insolubles dans SO^4H^2 .

Les acides sulfoconjugués para et ortho cristallisent eux mêmes dans l'acide sulfurique étendu ; ces cristaux lavés à l'acide sulfurique et repris par la vapeur d'eau régénèrent le xylène correspondant.

L'orthoxylène purifié bout à $141-143^{\circ}$.

L'acide azotique étendu le transforme en acide orthotoluïque $C^6H^4(CH^3)_{(1)}(CO^2H)_{(2)}$ et en insistant au lieu d'arriver à l'acide phthalique, on détruit la molécule; on n'arrivera pas non plus à cet acide par la liqueur chromique ($Cr^{2O^7}K^2$ et SO^4H^2 étendus), c'est seulement au moyen du permanganate de potassium à l'ébullition que l'on aura l'acide phthalique ordinaire $C^6H^4(CO^2H)_{(1)(2)}$.

Le chlore à l'ébullition fournit deux chlorures: le premier $C^6H^4(CH^3)(CH^2Cl)_2$ est un chlorure d'alcool qui saponifié donne l'alcool xylylique; le second obtenu en prolongeant l'action du chlore $C^6H^4(CH^2Cl)_{1,2}$ est un chlorure de glycol qui par la substitution de OH à Cl donne un glycol $C^6H^4(CH^2OH)_{(1)(2)}$.

L'orthoxylyène ne donne qu'un seul acide sulfoconjugué par l'action de l'acide sulfurique $C^6H^4(CH^3)_{1,2}(SO^3H)_4$.

Le métaoxylyène a été obtenu par M. Tiltz par la distillation de l'acide méesitylénique $C^6H^8(CH^3)_{1,2}(CO^2H)_5$ avec de la chaux; il y a toujours départ de CO^2 ; ce procédé le donne pur; on peut encore l'obtenir avec l'acide xylylique $C^6H^8(CH^3)_{1,2}(CO^2H)_4$. — On ne peut préparer ce corps au moyen du métabromotoluol; on prendra le métaiodotoluène sur lequel on fera réagir CH^3I et Na.

On peut pour séparer le métaoxylyène des deux autres isomères profiter de ce que les deux xylyènes ortho et para s'oxydent bien plus facilement que le méta; on prendra une partie du mélange des xylyènes avec deux parties d'acide azotique et six d'eau; on mettra le mélange dans un ballon muni d'un long tube vertical ouvert; on fait bouillir pendant 24 heures, on distille; on ajoute une nouvelle quantité d' AzO^3H et on fait bouillir pendant 24 heures, on distille de nouveau et on traite par l'ammoniaque pour absorber les acides formés, puis par l'étain et HCl pour enlever les corps nitrés, les amines; on a finalement le métaoxylyène à peu près pur.

On a une séparation meilleure, en bromant en présence de l'acide le mélange des carbures; on opère à froid en présence d'un excès de brome; on obtient $C^6Br^4(CH^3)_2$ corps cristallisé difficiles à séparer; on les transforme en acides tétrabromophthaliques, en chauffant un tube scellé de 160 à 170° avec du brome et de l'eau; ces acides $C^6Br^4(CO^2H)_2$ ont des coefficients de solubilités différentes, on les séparera facilement. Ce procédé permet d'analyser les xylyènes.

Le métaoxylyène pur bout à $137 - 138^\circ$. L'acide azotique étendu l'attaque à la longue, il donne l'acide méta-toluïque, puis l'acide métaphthalique, l'action du permanganate de potassium ou de la liqueur chromique conduit au même résultat. Chauffé vers $230 - 240^\circ$ avec HI concentré on a l'hexahydrométaoxylyène $C^6H^4(CH^3)_2H^6$

qui bou. à 115-116°. Avec l'iode de phosphonium PH^4I , on obtient le tétrahydrométaxylène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)^2\text{H}^4$ qui bou. à 122°.

Le métaxylène donne avec SO^4H^2 deux acides sulfoconjugués (la théorie en indique trois), ce sont : $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{1,3}(\text{SO}^3\text{H})_2$ et $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{1,3}(\text{SO}^3\text{H})_4$; on peut les séparer en les transformant en amides; c'est une méthode générale; d'abord PCl^5 donne $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{SO}^2\text{Cl}$ qui réagissant sur l'ammoniaque donne $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2\text{SO}^2\text{AzH}^2$; l'amide $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)_{1,2}(\text{SO}^2\text{AzH}^2)_4$ cristallise la première; celle-ci fond à 137°. l'autre à 95°; au moyen de la potasse on peut régénérer les acides.

Le paraxylène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)_{1,4}$ peut s'obtenir par l'action du sodium sur un mélange de parabromotoluène et de CH^3I ; on ajoute de la benzine pour modérer la réaction; on l'obtient aussi au moyen de la parabromobenzine, de l'iode de méthyle et du sodium; nous avons vu qu'on pouvait l'extraire des produits de distillation de la houille, il se distingue de ses deux isomères en ce qu'il peut cristalliser; il fond à 15° et bou. à 135-136°; il cristallise en grandes lames. L'acide azotique le transforme en acide paratoluïque et en insistant en acide téréphthalique. Il ne peut donner qu'un seul dérivé bromé, iodé, et il le donne.

On obtient les éthyltoluènes comme les méthyltoluènes, par l'action de $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrCH}^3$ sur $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.

Diéthylbenzines — $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ — On les obtient en faisant réagir le sodium sur la parabromoéthylbenzine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{Br}$ mélangée de bromure d'éthyle; on a la paradéthylbenzine par la substitution de C^2H^5 à Br , ce corps bout à 178-179°; par oxydation, il y a transformation d'un seul radical C^2H^5 en CO^2H sans doute avec formation transitoire d'une acétone, ce qui, finalement, donne l'acide paraéthylbenzoïque, puis par une oxydation plus énergique, on a l'acide téréphthalique. Par l'action de l'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium on a un mélange d'éthyl et de diéthylbenzines que l'on sépare par distillation fractionnée dans un appareil à boules.

Il existe trois méthylpropylbenzines et trois méthylisopropylbenzines, c'est-à-dire six isomères que l'on obtient par la réaction générale. L'orthométhylpropylbenzine se prépare au moyen du bromure de toluène et du bromure de propyle, le méta- par la distillation de l'huile légère de la résine de pins. Le chlorure de propyle en présence de Al^2Cl^6 ne conduit qu'aux dérivés isopropylés; ce n'est que par l'action du sodium qu'on peut avoir les dérivés propylés.

La paraméthylpropylbenzine s'appelle le Cymène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3)_4$;

elle se trouve dans l'essence de cumin, l'essence de cigüe, l'eucalyptus. On peut l'obtenir par l'action du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique sur le camphre, le cymène qui passe contiend du camphre que l'on décomposera par une nouvelle quantité d'anhydride phosphorique.

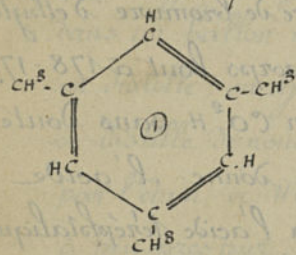
Un autre procédé intéressant pour avoir le cymène consiste à enlever H^2 au terpène $C^{10}H^{16}$ au moyen du brome ou de l'iode:

On obtient encore le cymène en traitant le parabromotoluène mélangé à de l'iodeure de propyle par le sodium.

Le cymène bout à 175° . AzO^3H le transforme en acide paratoluïque, la chaîne propylique est transformée en CO^2H avec le mélange chromique on a l'acide tétrépartique.

Nous passons les amyltoluènes et les diamylbenzines corps qui ont été préparés et étudiés.

Dérivés trisubstitués. — Avec un même radical, la théorie en prévoit 3, le radical occupant les positions (1.2.3), (1.2.4), (1.3.5). Parmi les 3 benzines triméthylées $C^6H^3(CH^3)^3$, on ne connaît avec certitude que les deux dernières, et parmi celles-ci la première n'a pas été isolée. La plus intéressante est la dernière $C^6H^3(CH^3)_{1,3,5}$ qu'on appelle le médytylène: on l'obtient pure par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'acétone $CH^3-C(=O)-CH^3$: cette acétone perd H^2O , et par une condensation analogue à celle à ~~elle~~ qui a donné C^6H^6 par la polymérisation de C^2H^2 , l'allylène $CH^3-C\equiv CH$



formé donne la benzine triméthylée symétrique la figure ci-contre indique comment se lient entre eux les trois molécules d'allylène pour donner le médytylène. On laisse digérer l'acétone pendant vingt-quatre heures avec l'acide sulfurique étendu.

On l'obtient encore par l'action de l'acide sulfurique sur la phorone de l'acétone, qui résulte de la condensation de 3 molécules d'acétone avec perte de deux molécules d'eau (2); l'acide sulfurique enlève une dernière molécule d'eau et la chaîne se forme par les atomes de carbone auxquels on a enlevé O et H^2 .

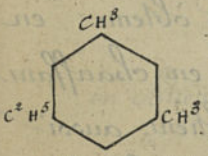
On l'obtient encore en dissolvant l'allylène lui-même dans SO^4H^2 concentré et distillant: il se régénère de l'acétone et on a en même temps du médytylène. Enfin en faisant réagir CH^3Cl sur le toluène, on a du médytylène mélangé à du pseudocumène (isomère du cymène).

C'est un corps qui bout à 163° ; il est caractérisé par son dérivé trinitré: en le traitant par l'acide sulfurique et l'acide azotique concentrés on a un dérivé nitre

cristallise incolore qui peut cristalliser dans la benzine et fond à 234° , c'est le trinitrométhylène ; cette réaction sert à le distinguer de ses isomères. Lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique étendu, il donne un seul acide, l'acide métylénique $C^6H^3(CH^3)_{1,3}^2(CO^2H)_5$, ce qui justifie sa formule symétrique ; son isomère le pseudocumène $C^6H^3(CH^3)_{1,2,4}^3$ peut en donner deux. De même l'acide bibasique dérivé du premier, est unique, et l'acide triméthique $C^6H^3(CO^2H)_{1,3,5}^3$ est encore unique : on obtient ce dernier acide par l'action du mélange chromique sur le métylène : il n'y a qu'un dérivé monobromé, monoiodé.

Le pseudocumène accompagne le métylène dans le goudron de houille et se trouve dans les produits qui distillent de 160 à 170° ; on peut le préparer par l'action du sodium sur CH^3I et le parabromoxylène ou le dibromotoluène. On l'obtient encore par l'action de P^2O^5 sur le phosgene de l'acétone ; si la réaction est vive, au lieu du métylène on a le pseudocumène. On peut séparer ces deux isomères par la différence de stabilité de leurs deux acides sulfoconjugués. On attaque leur mélange par SO^4H^2 ordinaire ; Il n'est pas nécessaire d'employer l'acide fumant, car à mesure que nous montons dans la série benzique les acides sulfoconjugués se forment plus facilement. Le pseudocumène donne l'acide la plus stable ; on distille par un courant de vapeur d'eau, le métylène passe le premier, et en laissant la température s'élever, on obtient le second. Le pseudocumène bout à $169^{\circ}8$; son dérivé monobromé se cristallise. L'oxydation par AzO^3H donne deux acides isomériques, l'acide xylylique et l'acide paraxylylique $C^8H^{10}O^2$; en prolongeant l'action de l'acide azotique, on a l'acide xylydique $C^8H^8O^4$.

On connaît la diméthyléthylbenzine symétrique que l'on prépare par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de deux molécules d'acétone ordinaire $CH^3-CO-C^2H^5$ pour une molécule d'acétone mixte $CH^3-CO-C^2H^5$; l'acide sulfurique enlève $3H^2O$ et l'on obtient le corps ayant la formule ci-contre analogue au métylène.



Pour préparer les triéthylbenzines, on fait agir C^2H^4 sur C^6H^6 en présence du chlorure d'aluminium ; on obtient ainsi la monoéthylbenzine ainsi que les di et triéthylbenzines que l'on séparera par distillation fractionnée : la partie qui passe entre 160 et 170° contient de la triéthylbenzine symétrique, car en l'oxydant on a l'acide triméthique.

Dérivés tétra-substitués. — La théorie indique trois benzines tétra-méthylées, ou CH^3 occupe les positions (1.2.3.4), (1.2.3.5), (1.2.4.5), les deux dernières seules sont connues, le durol (1.2.4.5) et l'iodurol (1.2.3.5).

Le durol, corps blanc cristallise peut s'obtenir par l'action de CH^3Cl sur le toluène, la benzine ou le xylène ; on a un mélange de benzines polyméthylées ; on distille jusqu'à 200° on a une partie cristallisée que l'on comprime entre des doubles de papier joseph.

Le durol a été préparé par M. M. Jannayk et Fütig en faisant réagir le sodium sur un mélange de bromopseudocumène et de CH^3I .

En faisant passer de l'essence de térébenthine dans un tube chauffé au rouge, on a encore le durol (Montgolfier). On peut aussi décomposer $\text{C}^6(\text{CH}^3)^6$ par Al^2Cl^6 : les deux groupes CH^3 des positions 4 et 6 disparaissent, et on a le durol. C'est un corps cristallisé qui fond entre 70 et 80° et bouill à $193-195^\circ$. L'oxydation le transforme en acide cumilique $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^2$ ou en acide cumidique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$.

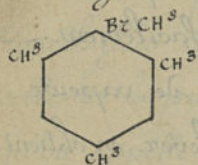
En même temps que le durol, il passe à la distillation l'isodurol, liquide bouillant à $195-197^\circ$; on l'isole du durol, en pressant les cristaux de ce dernier entre des feuilles de papier joseph; mais il n'est pas pur. Comme l'isodurol s'unit plus facilement à SO^4H^2 que le durol, on additionnera leur mélange d'acide sulfurique; il se sépare du durol cristallisé qui surnage, et dans le liquide on trouve l'acide sulfoconjugué de l'isodurol. On obtient l'isodurol en remplaçant dans le mésitylène bromé, Br par CH^3 au moyen de l'iode de méthyle et du sodium ce qui fixe la constitution de l'isodurol.

La pentaméthylbenzine ne peut pas avoir d'isomère; on n'en connaît qu'une seule qui cristallise en lames dans l'alcool, fond à 40° et bouill à 230° ; l'hexaméthylbenzine bout à 263° ; l'oxydation de la pentaméthylbenzine à froid par le permanganate de potassium pendant deux ou trois mois donne l'acide benzinopentacarbonique $\text{C}^6\text{H}(\text{CO}^2\text{H})^5$.

L'hexaméthylbenzine s'obtient facilement par l'action poussée convenablement de CH^3Cl sur la benzine en présence de Al^2Cl^6 ; c'est un corps blanc cristallisé qui fond à 164° bouill à 263° ; la condensation de la vapeur donne des paillettes brillantes à reflets colorés comme la naphthaline. M. M. Greene et Lebel l'ont obtenu en faisant réagir Zn Cl^2 fondu sur l'acétone et sur l'alcool méthylique; en chauffant à 330° l'iode de triméthylphényluine $\text{C}^6\text{H}^3\text{Ag}(\text{CH}^3)^3\text{CH}^3\text{I}$, on l'obtient aussi (Hofmann); elle se produit encore en chauffant à 300° le chlorhydrate de xylidine avec de l'esprit de bois.

L'hexaméthylbenzine correspond à l'acide mellique: Boeyer avait montré que cet acide a pour formule $\text{C}^6(\text{CO}^2\text{H})^6$; plus tard on vit qu'en faisant réagir à froid sur cette benzine hexaméthylée pendant deux ou trois mois du permanganate potassique on obtenait le mellate potassique $\text{C}^6(\text{CO}^2\text{K})^6$, après avoir filtré pour séparer l'oxyde de manganèse.

Ce corps est caractérisé par les combinaisons colorées qu'il donne avec l'acide picrique, en mélangeant les solutions alcalines de ces deux composés: on a des

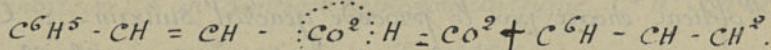


cristaux jaunes, aiguilles coupées, Ces combinaisons peuvent servir à séparer l'hexaméthylbenzine d'autres hydrocarbures. Ces cristaux jaunes se dissolvent facilement, et en les chauffant dans une étuve, au bout de quelques jours tout $C^6(CH^2)^6$ a disparu; il ne reste plus que l'acide picrique. On les décompose plus rapidement par l'eau bouillante ou par l'alcool.

4^e Leçon.

Tous les hydrocarbures dont nous nous sommes occupés jusqu'ici renfermaient avec le radical phényle des radicaux saturés; nous allons maintenant étudier des hydrocarbures où les atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux ^{non} saturés.

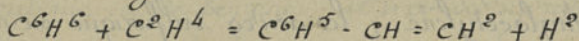
Le premier est le styrol $C^6H^5 \cdot CH = CH^2$, appelé aussi styrène, cinnamène. c'est de l'éthylène phényle: il présente les caractères d'un hydrocarbure aromatique et les caractères des hydrocarbures non saturés de la série grasse: en effet, il peut fixer Br^2 et donner $C^6H^5 \cdot CHBr \cdot CH^2 Br$, bromure de styrène. Il se trouve dans le styrax, résine liquide, pâteuse qui distillée seule ou avec de la vapeur d'eau donne ce composé. M. Berthelot l'a trouvé dans les produits de distillation du goudron de houille. Gerhardt et Cahours l'ont préparé en distillant l'acide cinnamique avec de la chaux: d'où son nom de cinnamène.



Si l'on traite la styrone $C^6H^5 \cdot CH = CH \cdot CH^2OH$ par l'amalgame de sodium, on obtient encore le styrol.

L'hexylbenzine $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^3$ traitée par le brome à chaud donne: $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2$ (Bz) qui traité par la potasse alcoolique perd HBr et donne le styrol.

M. Berthelot l'a encore obtenu en chauffant C^2H^2 jusqu'à la température de fusion du verre; on l'obtient encore plus nettement en chauffant au rouge dans un tube un mélange d'éthylène et de benzine.



Le styrène est un liquide qui bout à $144^\circ 5$: conserve longtemps il se transforme en une masse visqueuse, le mélastyrène, substance très réfringente dont on se sert pour coller les lentilles: cette transformation s'opère aussi au moyen de SO^4H^2 , ou en chauffant le styrol à 240° on reprend par l'alcool qui dissout le

styrrol non transformé et laisse une masse vitreuse, incolore qui est le métastyrol : celui-ci se retransforme en styrrol par distillation ; ce corps est cependant assez stable ; par l'action de AzO^3H , il donne un nitrométastyrol et non un dérivé du styrrol.

L'Allybenzine ($\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CH}^3$) s'obtient par l'amalgame de sodium sur la styrone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CH}^2\text{OH}$, par hydratation OH est remplacé par H ; on la prépare encore en bromant à chaud la propylbenzine et en enlevant HBr par la potasse. C'est un corps qui bout à 164° .

L'allylbenzine a un isomère qui est l'isoallylbenzine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH=CH}^2$, qui bout à 155° qu'on obtient en faisant agir l'iode d'allyle et le sodium sur la benzine bromée ; on peut remplacer dans cette réaction le sodium par la poudre de zinc : c'est le procédé général.

À côté des hydrocarbures éthyléniques, il existe plusieurs autres hydrocarbures acétyléniques qu'on obtient par des procédés analogues le premier est le phénylacétylène ($\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{CH}$) qu'on prépare en traitant le bromure de styroléne par la potasse alcoolique concentrée à 120° ; on enlève d'abord HBr dans le bromure $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHBr-CH}^2\text{Br}$ il reste $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CBr=CH}^2$, styroléne bromé et par une action plus énergique, on enlève de nouveau HBr ce qui donne $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{CH}$, dérivé acétylénique qui présente les propriétés des carbures acétyléniques : avec l'azotate d'argent ammoniacal, il donne un précipité blanc abondant de $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{CAg}$ avec le protochlorure de cuivre ammoniacal un précipité jaune ayant pour formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C}\cdot\text{Cu}^2$.

Le phénylacétylène fixe successivement 2 Br puis 4 Br.

On l'obtient encore par le procédé général suivant : Dans l'acétone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^3$, on peut au moyen de PCl^5 remplacer O par Cl^2 (ce méthylbenzoyle s'obtient par distillation d'un mélange de benzoate et d'acétate de calcium) ; on a le corps $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CCl}^2\text{CH}^3$ on enlève au moyen de la potasse alcoolique ; d'abord HCl ce qui donne le styroléne chloré $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CCl=CH}^2$ puis en continuant la réaction, une nouvelle molécule d'HCl est enlevée et l'on a $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{CH}$.

On peut encore décomposer l'acide phénylpropionique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CO}^2\text{H}$ (acide cinnamique ayant perdu 2 H) en le distillant seul, ou avec de la baryte. Le sel de baryte calciné donne le phénylacétylène ; les acides sulfurique ou nitrique concentrés le revivifient ; mais l'acide sulfurique étendu l'hydrate et en fait du méthylbenzoyle ou acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^3$.

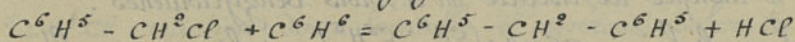
L'éthylphénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-C}^2\text{H}^5$ n'est plus ni carbure acétylénique car l'atome H caractéristique est remplacé par C^2H^5 . On peut le préparer au moyen

du phénylacétylène sodé $C^6H^5 - C \equiv C Na$, ou Na peut être remplacé par C^2H^5 au moyen de l'iode d'éthyle. Il ne donne plus de dérivés métalliques.

Le phénylcrotonylène $C^6H^5 - CH^2 - CH = CH - CH^2$ peut se préparer au moyen du phénylbutylène bromé qu'on obtient par l'action du chlorure de benzyle sur l'iode d'allyle.

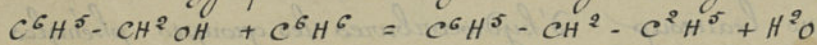
Carbones renfermant plusieurs noyaux benzéniques reliés par un groupement de la série grasse.

Le plus simple est le diphenylméthane, $C^6H^5 - CH^2 - C^6H^5$ qu'on obtient par l'action du chlorure de benzyle en présence de la poudre de zinc. Ce corps a été obtenu par hasard par M. Fincké qui voulant enlever HCl à $C^6H^5 - CH^2Cl$ par le zinc, avait pour modérer la réaction ajouté de la benzine. Cette réaction est d'abord lente; en chauffant on l'active, et on a bientôt un fort dégagement de HCl .



On croyait d'abord que le zinc agissait simplement par sa présence et se retrouvait tel quel comme résidu. Plus tard lorsqu'on eut étudié l'action de l'aluminium et du chlorure d'aluminium sur ce chlorure de benzyle, on reconnut que Zn , Al ne réagissait que par les chlorures $ZnCl^2$, Al^2Cl^6 . Dans la réaction des métaux, il y a formation d'hydrogène naissant et qui entraîne celle de toluène aux dépens du chlorure de benzyle. Au lieu d'employer le zinc, on emploie donc le chlorure de zinc qui donne un rendement meilleur, surtout s'il est pulvérisé: il y a encore probablement une formation transitoire d'un composé chlorométallique $C^6H^5 ZnCl$ qui réagissent sur $C^6H^5 - CH^2Cl$ donne $C^6H^5 - CH^2 - C^6H^5$ et $ZnCl^2$ qu'on retrouve intact à la fin de la réaction.

Il y a d'autres procédés de formation du diphenylméthane: 1° Action du chlorure d'aluminium sur le triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$ à une douce température en présence de benzine ou de tout autre liquide modérant la réaction. 2° Il se forme aussi dans la préparation du triphénylméthane au moyen du chloroforme et de la benzine surtout si le chloroforme est en excès et si l'on chauffe longtemps. 3° En faisant agir SO^4H^2 sur un mélange d'alcool benzylique et de benzine: il y a déshydratation.



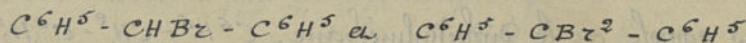
4° En réduisant la benzophénone par Zn et SO^4H^2 avec la poudre de zinc: $C^6H^5 - CO - C^6H^5$ devient en remplaçant O par H^2 : $C^6H^5 - CH^2 - C^6H^5$. La transformation inverse est facile.

C'est un corps solide qui fond à 26° , bout à 261° et présente le phénomène

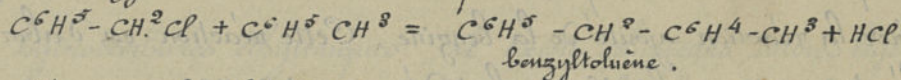
de la surfusion.

En l'oxydant au moyen de l'acide chromique dissous dans l'acide acétique cristallisable, on a la benzophénone, substance insoluble dans l'eau qui fond à $45-40^{\circ}$, qu'on peut dans la benzine maintenir facilement en surfusion et qui se dépose en magnifiques cristaux.

Le diphenylméthane a une odeur agréable d'orange, de fruits mûrs, par l'action du brome à chaud, il donne deux dérivés.

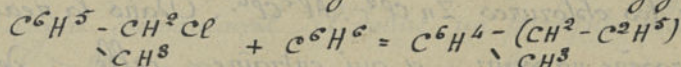


On peut obtenir par des méthodes identiques des Benzyltoluènes; en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le toluène en présence de Al^2Cl^6 .



Comme l'indique la théorie on a trois benzyltoluènes.

L'orthobenzyltoluène $C^6H^4 \begin{matrix} (CH_2 - C^6H^5) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ s'obtient par l'action du chlorure de zinc sur le mélange de chlorure de benzyle et de toluène (point d'ébullition $283-286^{\circ}$); mais il n'est pas pur, car il se produit en même temps l'isomère para (1,4) qui bouill. à $279-280^{\circ}$. Pour l'obtenir pur, M. Barbier a fait réagir le chlorure de xilyle sur la benzine.



en présence du chlorure de zinc ou d'aluminium; si on a soin de prendre de l'orthoxylyle pur on a l'orthodérivé.

Pour préparer le métabenzyltoluène on réduira par l'acide iodhydrique l'acétone correspondante la métabenzylphénylcarbonyle $(C^6H^5 - CO)(C^6H^4)(CH_3)_2$; O est remplacé par H et on a $(C^6H^5 - CH_2)(C^6H^4)(CH_3)_2$ qui bouill. à $268-269^{\circ}$.

L'oxydation de ces carbures au moyen de l'acide chromique donne l'acétone correspondante.

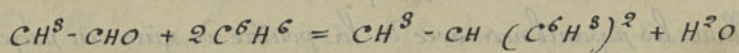
Le ditolylméthane $(C^6H^4 - CH_3)_2 - CH_2$ s'obtient en chauffant un mélange d'aldéhyde formique et de toluène en présence de l'acide sulfurique; ou en traitant par l'acide iodhydrique et le phosphore la diméthylbenzophénone.

C'est un corps qui bouill. à $289-291^{\circ}$.

Dans beaucoup d'hydrocarbures les groupes phényles sont liés par des groupes en C^2 , C^3 , de la série grasse; nous citerons:

1^o Le diphenyléthane dissymétrique $(C^6H^5)_2CH - CH_3$ qu'on prépare en remplaçant Br dans l'éthylbenzine monobromée $C^6H^5 - CHBr - CH_3$ par C^6H^5 au moyen de la benzine et de Al^2Cl^6 , ou comme M. Baeyer l'a préparée en faisant réagir sur la

benzine la paraaldehyde fonctionnant comme l'aldehyde, $\text{CH}^3\text{-CHO}$, dissoute dans l'acide sulfurique.



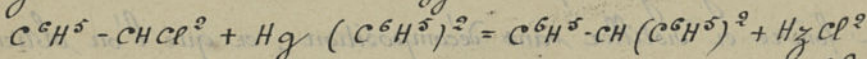
M^r Silva l'a préparée en faisant agir la benzine en présence du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'éthylidène ou chlorure d'éthyle chloré $\text{CH}^3\text{-CHCl}^2$ (obtenu lui-même par l'action de PCl^5 sur l'aldehyde $\text{CH}^3\text{-CHO}$)

Ce corps bout à $268 - 271^\circ$: il cristallise dans un mélange refroidissant en l'oxydant, on obtient la benzophénone.

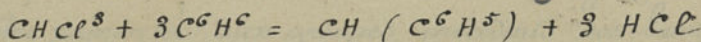
2^o Le diphenyléthane symétrique ($\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5$) M. Silva l'a préparé par une réaction analogue à la précédente : action de la benzine sur le chlorure ou bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$ en présence de Al^2Cl^6 .

Ce corps est connu depuis longtemps : Cannizzaro l'obtint en faisant réagir Na sur $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{Cl}$ réaction dans laquelle il espérait isoler le radical $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2$: mais deux radicaux identiques se soudent pour donner le dibenzyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5$

Comme nous l'avons déjà dit, le triphenylméthane (C^6H^5)³CH est un corps important car il sert de noyau à une multitude de matières colorantes. Il a été obtenu pour la première fois par M. M. Kekulé et Franchimont par l'action du mercure-phényle sur le chlorure de benzylène



On l'obtient d'une façon plus commode par l'action du chloroforme sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium



on met un excès de benzine et le triphenylméthane y reste dissous ; on distille : ce corps bout à $358 - 359^\circ$. Il forme avec la benzine une combinaison moléculaire qui permet de le reconnaître : c'est un composé blanc s'il y a peu de benzine, mais si la benzine est en excès il s'y dissout, et peut ensuite cristalliser en petits rhomboédres, ou en lames hexagonales d'abord transparentes et qui deviennent ensuite opaques ; Ce corps cristallisé est soluble dans l'alcool.

Le triphenylméthane oxydé donne le triphenylcarbinol $\text{C}^6\text{H}^5\text{-}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C}^6\text{H}^5}{\text{C}}}\text{-C}^6\text{H}^5$

C'est le pivot des rosanilines qui en sont les dérivés azotés : la plus simple, le triamidophénylcarbinol a pour formule : $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^3$ c'est la pararosaniline : on l'obtient en faisant agir AzO^3H sur le triphenylméthane, ce qui donne ce carbure trinitré qu'on réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique cristallisable :

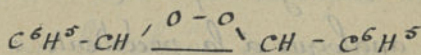
on a aussi la pararosanine. De même l'acide oxalique agissant sur le phénol et la benzine, on a le triphénolcarbinol $(C^6H^4OH)^3COH$ qui perdant OH donne l'aurine $(C^6H^4OH)^2-C-C^6H^4$

En distillant les rosanilines avec de la poudre de zinc on régénère les hydrocarbures correspondants, triphénylméthane, ou dérivés de celui-ci.

Il existe des hydrocarbures aromatiques et éthyliques:

Le stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$ se présente en cristaux lamellaires analogues aux cristaux de la stilbite

Pour le préparer, le procédé le plus simple est de désoxyder par le zinc la benzoïne.



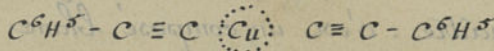
en enlevant les deux O on a le stilbène ou diphényléthylène symétrique, corps qui fond à 124° et bout à $306-307^\circ$.

On peut encore l'obtenir en faisant passer du toluène dans un tube chauffé au rouge et renfermant de l'oxyde de plomb.

Par oxydation il donne de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque; il se transforme en dibenzyle.

Il existe des méthylstilbènes, des di- des triméthylstilbènes. On connaît un dérivé encore moins hydrogéné que le stilbène, c'est le tolane $C^6H^5-C\equiv C-C^6H^5$ cristallin qui peuvenu fondre et distiller sans décomposition, et que l'on obtient en faisant réagir la potasse alcoolique sur le bromure de stilbène $C^6H^5-CH(Br)-CH(Br)-C^6H^5$. Ce corps est quadrivalent; il peut fixer $2Br$ et moins facilement $4Br$; oxydé, il donne l'aldéhyde benzoïque.

On connaît le diacéténylphényle qu'on obtient en enlevant Cu par une oxydation ménagée au benzoacétyle cuivreux.



on a aussi le corps $C^6H^5-C\equiv C-C\equiv C-C^6H^5$ aiguilles fondant à 84° ; soluble dans l'alcool et l'éther: il est octovalent, fixe directement $8Br$ et ne donne pas de précipité métallique car il ne renferme pas d'H acétylénique.

Carbures ou les groupes phényles sont directement liés entre eux.

Le diphényle $C^6H^5-C^6H^5$ cristallise en lames clinorhombiques, fond à 70° , bout à 254° , soluble à chaud dans l'alcool et l'éther, odeur particulière agréable. Il a été préparé par l'action du sodium sur C^6H^5Cl (Frankland et Fittig) ou en faisant passer de la benzine dans un tube chauffé au rouge. Oxydé en solution acétique par l'acide chromique, un des groupes C^6H^5 est transformé en CO^2H et on a l'acide

benzoïque. C'est un corps très stable qui par l'action de $Al^3 Cl^6$ donne la benzine.

A côté du diphenyle il y a les ditolyles $(C^6H^4CH^3)^2$

La diphenylbenzine $C^6H^4(C^6H^5)^2$ lames qui fondent à 205° et entrent en ébullition à 383° s'obtient au moyen de la benzine chauffée dans un tube au rouge oxydée, elle donne l'acide téréphthalique.

Si on abandonne pendant plusieurs jours du méthylbenzoyle saturé d' HCl , il y a formation synthétique de triphenylbenzine par condensation de l'acéténylphényle.

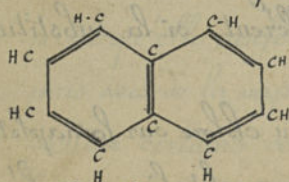
Le fluorène $\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} CH^2$ est fluoresceur excepté lorsqu'il est bien pur. M. Berthelot l'a trouvé dans le goudron de houille. On l'obtient en distillant sur la poudre de zinc du diphenyléne-carbonyle; il est difficilement soluble dans l'alcool; fond à 113° , bout à $294 - 295^\circ$

On le sépare de l'antracène et du phénanthrène du goudron de houille par oxydation partielle: il n'est pas attaqué on donne l'acétone $\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} CO$ qu'on peut facilement transformer en fluorène.

5^e Leçon.

La benzine n'est pas le seul hydrocarbure qui puisse jouer le rôle d'un noyau central auquel viennent se rattacher différents groupes carbonés. La naphthaline $C^{10}H^8$ ne peut être rapportée aux groupes précédents des benzines substituées; ses dérivés chlorés, oxygénés se comportent comme les dérivés correspondants de la benzine et on doit écarter l'idée que la naphthaline pourrait renfermer avec le radical phényle un radical gras: dans une seule circonstance, elle se comporte comme telle, c'est lorsqu'elle donne par oxydation l'acide phthalique comme les dérivés benziques à chaîne latérale; on ne peut rien conclure cependant de cette transformation, car l'acide phthalique obtenu renferme deux atomes de carbone de moins que la naphthalène et provient de la destruction d'une partie de la molécule de naphthalène.

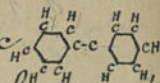
Or ce que la naphthalène ne donne que des dérivés aromatiques, on a conclu qu'elle devait être constituée par une sorte de noyau aromatique.



Naphthalène
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

M. Erlen Meyer suppose que deux noyaux benzéniques se sont soudés de façon à avoir deux atomes de carbone communs; dans le diphenyle que nous avons étudié, les deux noyaux benzéniques

n'étaient unis que par deux atomes de carbone différents chacun des noyaux restant d'ailleurs intacts, pour la naphthaline au contraire, il y aurait pénétration de deux noyaux



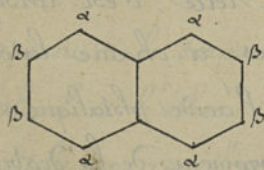
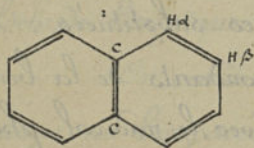
Les faits les plus importants parlent en faveur de ce schéma. M. Graebe a montré qu'on peut détruire soit l'un, soit l'autre des deux hexagones et obtenir ainsi le même acide phthalique. En prenant la dichloronaphthoquinone $C^6H^4Cl^2O^2$ dérivé oxyde de la naphthaline et en l'oxydant on a l'acide phthalique $C^6H^4(CO^2H)^2$ mais en la traitant par PCE^5 , on obtient la tétrachloronaphthaline qui ne s'oxyde pas de la même manière mais donne l'acide tétrachlorophthalique, $C^6Cl^4(CO^2H)^2$. Dans les deux cas l'oxydation a donc porté sur deux noyaux différents, ce qui montre la symétrie de la molécule. —

Autres preuves :

1°. La naphthaline fixe facilement Cl^4 et donne $C^{10}H^8Cl^4$; ce tétrachlorure par distillation seul ou avec de la potasse perd $2HCl$ donne la naphthaline dichlorurée $C^{10}H^6Cl^2$ qui par oxydation se transforme en acide dichlorophthalique $C^6H^2Cl^2(CO^2H)^2$ la distinction est la même que précédemment.

2°. Le tétrachlorure de naphthaline chloré $C^{10}H^7Cl^5$ oxyde donne de l'acide phthalique; mais oxyde par AzO^3H donne l'acide chloronitrophthalique; c'est donc l'anneau d'abord réservé qui a été ensuite oxyde.

3°. La nitronaphthaline oxydée donne l'acide nitrophthalique; un réducteur quelconque la transforme en naphtylamine qui oxydée donne l'acide phthalique: ici c'est le groupe nitre qui a disparu. Cette preuve est plus discutable que les autres. La meilleure est d'ailleurs celle tirée de l'explication complète des isoméries. Admettons donc



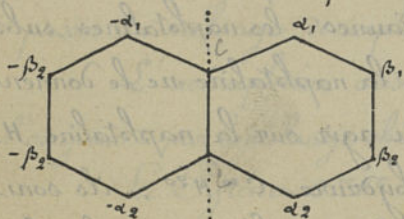
le schéma des deux hexagones accolés. Les atomes $H\alpha$ et $H\beta$ ne jouent pas le même rôle: ils ne sont pas situés de la même manière par rapport aux atomes de carbone liant la molécule; de fait, les dérivés monosubstitués de la naphthaline sont toujours au nombre de deux, on admet que les 4 positions α sont identiques ainsi que les 4 positions β ; on donne quelques preuves incomplètes de l'exactitude de cette hypothèse; la plus sérieuse réside dans le nombre connu des isomères. Voici le raisonnement qu'on a fait pour montrer qu'il y avait 4 positions α et 4 positions β : On trouve que la substitution d'un même groupe successivement aux 4 atomes d'hydrogène α donne le même dérivé; il est différent, si la substitution se fait aux places β , mais est le même pour les 4 β .

L'α chloronaphthaline, obtenue par l'action directe du chlore sur la naphthaline (on obtient toujours ainsi des dérivés α) ne donne qu'une chloronitronaphthaline par l'action

de AzO^3H : celle-ci peut être transformée en dichloronaphtaline $\alpha\alpha$. Cette α chloronaphtaline traitée par l'acide azotique fumant, et en instantané donne deux α chlorodinitronaphtalines, en remplaçant dans ces deux isomères AzO^2 par AzH^2 , puis AzH^2 par Cl , on a une trichloronaphtaline $\alpha\alpha\alpha$ et une seule, ce qui ne peut avoir lieu que s'il y a quatre positions équivalentes.

Pour montrer que les positions α et β sont différentes et que la 1^{ère} est celle qui est voisine du carbone commun avec deux anneaux, on nitre l'acide phthalique par l'acide nitrique fumant, on a deux acides nitrophthaliques, dont l'un, celui qui fond le plus haut s'obtient aussi par oxydation de la nitronaphtaline α ; l'autre peut être transformé en un acide oxyphthalique dont la formule est $\text{OH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO}^2\text{H}$, donc le premier a forcément pour formule $\text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO}^2\text{H}$.

Isomérisie possible dans les dérivés.



Il peut exister dix dérivés disubstitués : 3 pour les positions α_1 , ($-\alpha_1, \alpha_1$), (α_1, α_2) ($\alpha_1, -\alpha_2$), trois pour les positions β et 4 pour $\alpha\beta$.

Pour trois substitutions du même radical il peut exister 14 isomères pour 4 substitutions, 22 ; pour 5, (14) ; pour 6 (10), et pour 7 (2). AzO^2 , Cl , Br se substituent toujours directement en α , il n'y a que SO^4H^2 qui puisse donner des dérivés sulfoconjugués α et β qui transformés donnent des naphthols α et β qui transformés donnent des naphthols α et β .

Production de la Naphthaline. — La naphthaline a été trouvée dans certaines huiles minérales ; si on fait passer de l'alcool dans un tube chauffé au rouge, on voit se déposer une matière solide qui est de la naphthaline il se produit en même temps de la benzine, de l'éther, de l'acétone. On l'extrait habituellement du goudron de houille.

On l'a obtenu synthétiquement en enlevant par la chaux vive $2HBr$ au bromure de phénylbutylène $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CHBr - CH^2Br$ ou en faisant passer de l'isobutylbenzine sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge.

On la retire ordinairement des parties du goudron de houille qui passent à la distillation de 180° à 220° ; la soude enlève le phénol, l'acide sulfurique étendu enlève les bases ; mais elle n'est pas encore tout à fait pure ; elle rougit à la lumière parce qu'elle renferme du phénol ; on la purifie en la distillant avec SO^4H^2 à 180° , puis avec de la vapeur d'eau ; on ajoute ensuite du peroxyde de manganèse et SO^4H^2 pour oxyder certains corps étrangers ; puis on la lave à l'eau et à la soude. On la purifie encore par sublimation à une température inférieure à son point d'ébullition

(218°); on obtient aussi des cristaux clinorhombiques. Elle fond à 79° 2, le toluène en dissout 32 parties à 15° et l'alcool 5° 29.

Lorsqu'on fait passer la naphthaline dans un tube chauffé au rouge, elle donne un peu de dinaphstyle $C^{10}H^7$ - $C^{10}H^7$; elle en donne plus si on a ajouté $SbCl^3$. En chauffant à 140-150° un mélange de $C^{10}H^8$ et de Al^2Cl^6 reprenant par l'eau, et distillant, on obtient encore le dinaphstyle qui bout à 415-420° et fond à 196°. Il existe les trois dinaphstols prévus par la théorie (22) (23) et (33). Par le permanganate de potasse, le mélange chromique et AzO^3H on obtient l'acide phthalique; par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique on a l'isodinaphstyle. L'acide chromique en solution acétique donne la naphstaquinone $C^{10}H^6O^2$; avec le chlorure de chromyle on a la dichloronaphstaquinone. Les vapeurs hydrogéniques donnent la mono et la dinitronaphstaquinone et des corps simplement oxydés, la tétraoxynaphstaline $C^{10}H^8O^4$, la naphstodiquinone $C^{10}H^4O^4$. La naphstaline donne avec l'acide picrique une combinaison en longues aiguilles jaunes: les naphstalines substituées donnent toutes ce précipité tandis que les hydrures de la naphstaline ne le donnent pas. Ces hydrures mal étudiés peuvent être obtenus en faisant agir sur la naphstaline HI et du phosphore; on obtient aussi depuis le di- jusqu'au dodécahydrure $C^{10}H^{20}$; ils sont tous, sauf les deux derniers, très oxydables: ils ne résistent pas à l'air. On les obtient encore en distillant la naphstaline avec Al^2Cl^6 : on a en outre de la benzine. Ils bouillent de 200° à 210°. M. Berthelot a obtenu $C^{10}H^{10}$ par l'action de $20HI$ à 0° sur la naphstaline à 280°.

Le tétrahydrure bout à 170° (Baeyer), le deca à 173-180° et le dodéca à 153-158°. Ces corps ont été assez mal séparés.

La naphstaline, comme la benzine se prête aux substitutions.

La méthyl-naphstaline α qui bout à 230° se prépare par la méthode générale: bromonaphstaline α CH^3I et sodium, ou bien en distillant la colophane avec de la poudre de zinc; par une longue ébullition avec AzO^3H concentré elle donne l'acide isonaphstaique $C^{10}H^8O^2$.

La méthyl-naphstaline β se trouve dans le goudron de houille; elle bout à 242-243°; elle peut cristalliser dans un mélange réfrigérant et fond vers -18°.

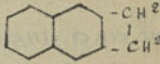
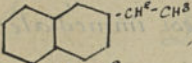
La diméthyl-naphstaline bout vers 262-264° on l'obtient au moyen de la dibromonaphstaline de CH^3I et du sodium.

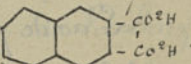
L'éthyl-naphstaline bout à 251-252°. M. Léon Roux a réussi à substituer dans la naphstaline les groupes propyle, amylo, à un atome d'H au moyen de Al^2Cl^6 qu'on ajoute peu à peu; on recueille la quantité théorique d' HCl , on ajoute du sulfure de carbone

pour rendre la masse fluide, puis de l'eau et on distille; on obtient ainsi les propyl- les isopropyl-naphthalines.

Les benzyl-naphthalines préparées par M. M. Vincen et Roux sont au nombre de deux α et β $C^{10}H^7CH^2 - C^6H^5$, substances bien cristallisées ayant des solubilités différentes. α qu'on obtient à basse température fond à 59° et distille à 335° ; la β préparée à haute température fond à 55° et bout à 345° .

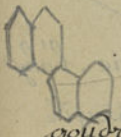
Les 2 phénylnaphthalines $C^{10}H^7C^6H^5$ s'obtiennent l'une par l'action de la chaux sodée sur un mélange de benzine bromée et de naphthaline, l'autre par la chaux sodée et la chrysoquinone.

Acénaphtène. L'acénaphtène $C^{12}H^{10}$ auquel on donne la formule  se trouve dans le goudron de houille; on peut l'obtenir en faisant passer l'éthyl-naphthaline  dans un tube chauffé au rouge, ou encore en fixant à 180° 2 Br sur l'éthyl-naphthaline et en chauffant ensuite avec de la potasse caustique. Il s'en forme aussi lorsqu'on fait passer un mélange de naphthaline et d'éthylène dans un tube chauffé au rouge.

L'acénaphtène cristallise dans l'alcool ou il est plus soluble à chaud qu'à froid; en l'oxydant par le mélange chromique, on obtient l'acide naphthalique, .

Le Pyrène $C^{10}H^6 - C^6H^4$ se trouve accompagné du chrysène dans les dernières portions des produits de distillation du goudron de houille; lamelles clinorhombiques qui fondent à 148° et bouillent bien au-dessus de 340° .

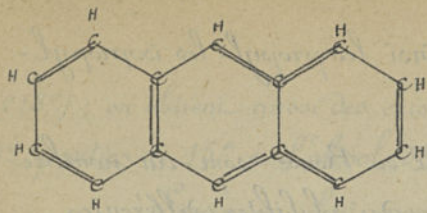
L'acide chromique le transforme en quinone.

 Le Chrysène $C^{10}H^6 - C^6H^4$ isomère du triphénylène $C^{10}H^6 - C^6H^4$ se trouve dans le goudron de houille; on l'obtient en faisant passer dans un tube chauffé au rouge des vapeurs de benzyl-naphthylméthane; on le purifie par cristallisation dans l'alcool; lamelles clinorhombiques qui fondent à 250° ;

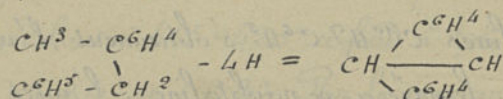
On connaît deux dinaphthylméthanes sur les trois prévus. L' α qui fond à 109° et cristallise, s'obtient au moyen du méthylal agissant sur la naphthaline en présence de SO^4H^2 (Bayer) L'acétone de l'acide β naphthoïque $(C^{10}H^7)^2CO$ réduite par HI donne l'isomère β .

Il existe trois dinaphthyles; on obtient l'isodynaphthyle qui fond à 187° par l'action de la chaleur sur la naphthaline en présence de Al^2Cl^6 . On prépare l' α en chauffant la bromonaphthaline avec de la benzine et du sodium; lamelles rhombiques qui fondent à 154° ; plus soluble que le précédent dans l'alcool et l'éther.

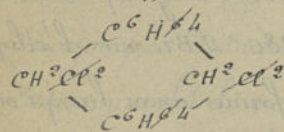
Anthracène... $C^{14}H^{10}$; on lui donne une formule analogue à celles de la benzine et de la naphthaline; il sert de pivot à un grand nombre de matières colorantes



entre autres aux couleurs de la garance. Il ne renferme aucune partie grasse; tous ses dérivés sont aromatiques. On l'obtient par la distillation sèche de beaucoup de matières organiques, ou en faisant passer dans un tube chauffé au rouge certains hydrocarbures, le benzyltoluène surtout $C^6H^5 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 \cdot C^6H^5$ qui perdant 4 H donne l'anthracène :



ce schéma équivalent à la formule précédente donne une preuve de l'exactitude de celle-ci; on en a une autre par ce fait que l'on peut dériver l'anthracène du chlorure de méthylène, en le chauffant avec de la benzine en présence de Al^2Cl^6 ; il y a départ de 4 ClH; il semble



qu'il se forme un hydrure d'anthracène, mais ce corps est immédiatement détruit avec le départ de 2 H; cet hydrogène réduit une partie de CH^2Cl^2 et le transforme en CH^3Cl qui réagissant sur la benzine

donne en outre du toluène.

L'acide picrique donne une réaction caractéristique de ce corps; versé sur l'anthracène, il fournit en présence de l'alcool une belle cristallisation de fines aiguilles rouge sauve.

Autre réaction caractéristique (réactif de Fritsche): dinitroanthraquinone dissoute dans le toluène, donne avec l'anthracène des lamelles violacées.

X On obtient l'anthracène en chauffant l'alizarine avec de la poudre de zinc, l'alizarine a été par suite rapportée à l'anthracène comme carbure générateur. Ce corps oxydé par l'acide chromique en solution acétique donne l'antraquinone qui traitée par SO^2H^2 donne le composé disulfoconjugué, ce composé traité par la potasse se transforme en alizarine ou dioxyanthraquinone qu'on précipitera par un acide.

On retire l'anthracène des huiles lourdes du goudron de houille; on prend les parties solides qui distillent vers $340 - 360^\circ$; dans une nouvelle distillation on ne prend que ce qui au-dessus de 350° . On fait cristalliser dans le xylène bouillant puis dans l'alcool; et on sublime à une température aussi basse que possible, on obtient ainsi des lamelles jaunâtres qu'on peut décolorer par une dissolution dans la benzine par une exposition à la lumière, en solution benzique il peut être transformé en peryanthracène dont on ne connaît pas bien les relations avec l'anthracène, corps assez soluble, qui cristallise, fond à 244° et régénère l'anthracène à température élevée; c'est un moyen d'avoir l'anthracène pur il résiste mieux que l'anthracène à l'action de Bz et

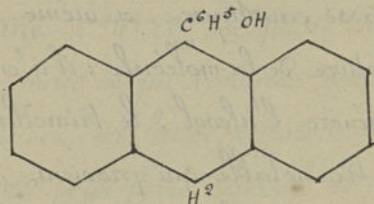
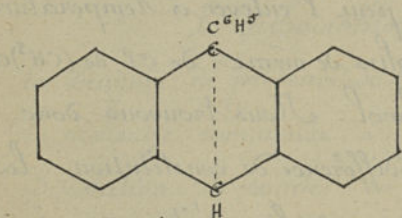
de AzO^3H . L'anthracène par l'action de AzO^3H ne donne pas de dérivés nitrés, mais de l'anthraquinone $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C^6H^4$.

L'amalgame de sodium agissant sur l'anthracène donne des hydrides d'anthracène. On dose l'anthracène pur contenu dans un anthracène brut en le transformant en anthraquinone par CrO^3 en solution acétique.

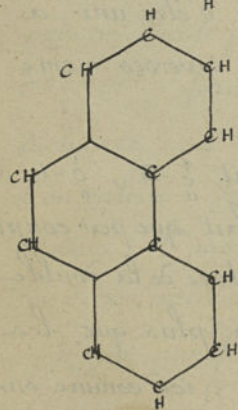
Il existe des anthracènes substitués.

Les méthylanthracènes se trouvent dans le goudron de houille; ils sont difficiles à séparer de l'anthracène; on les sépare par cristallisation. On les obtient en chauffant avec de l'eau à $210-220^\circ$ le chlorure de xyle C⁶H⁴ $\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^2Cl \end{matrix}$; la molécule se double; on devrait avoir du diméthylanthracène; ils donnent avec la liqueur de Fritsche des aiguilles grises ou vertes.

Les anthracènes polyméthylés s'obtiennent en faisant réagir $C^2H^2Cl^2$ sur les homologues supérieurs de la benzène, sur le toluène, ou le diméthylanthracène, sur le pseudocumène, l'hexaméthylanthracène; on peut aller jusqu'à l'anthracène octométhylé. Ces substances sont peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans la benzène, elles s'ob-



tiennent toutes en série car il se forme CH^3Cl qui agissant sur la benzène donne à son tour des xylènes etc...., Ces corps sont difficiles à séparer; on les sépare par cristallisation et par distillation fractionnée.



Le Phénylanthracène s'obtient par l'action de la poudre de zinc sur le phénylanthranol.

Le Phénanthrène $C^{14}H^{10}$ isomère de l'anthracène se rencontre dans les produits de distillation du goudron de houille, on a des raisons pour le représenter par le schéma ci-contre: il est plus soluble que l'anthracène dans l'alcool, il fond à 99° bouill à 340° et

donne des quinones.

6^e Leçon.

Fonctions chlorées, bromées, iodées.

Chlorures, bromures et iodures des hydrocarbures aromatiques.

Nous nous occuperons aujourd'hui des fonctions chlorées, bromées et iodées de la série aromatique. Prenons l'hexagone de la benzine ; à chaque atome de carbone nous ne trouvons associé qu'un seul atome d'hydrogène ; par suite par substitution, un seul atome de Cl viendra se lier à un C, et la fonction chlorée sera $\underset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl}$; il semble à première vue qu'il y ait dans cette fonction quelque chose d'analogue au chlorure tertiaire de la série grasse ; mais le Cl que nous trouvons ici n'a pas les mêmes propriétés que celui du composé $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ par exemple ; il résiste aux réactifs ; on ne peut l'enlever ni par la potasse alcoolique, ni par la potasse caustique, et même si on peut l'enlever à température élevée, ce n'est que grâce à la rupture de la molécule ; il n'en est plus de même de Cl de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ car la simple action de l'eau régénère l'alcool, le triméthylecarbinol. Nous trouvons donc entre ces fonctions une différence très notable qui provient d'une différence de constitution : les atomes de chlore sont liés autrement au charbon : dans la benzine au lieu d'être uni à trois atomes de charbon Cl est lié seulement à deux C. Les substitutions inverses même avec l'amalgame de sodium sont difficiles à réaliser.

Outre ces groupements fonctionnels $\underset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl}$ auxquels correspondent $\frac{1}{2}\text{-B}$, $\frac{1}{2}\text{-I}$ on n'a plus que ceux qui peuvent se former par addition ; l'addition ne se fait que par couples d'atomes ou par molécule entière par exemple : $\text{H}=\text{C}=\text{C}=\text{H}$ devient après rupture de la double liaison $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{CCl} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{C} - \text{C}$; les chlorures ainsi obtenus se rapprochent beaucoup plus que les précédents, par leurs propriétés des hydrocarbures chlorés de la série grasse ; ici comme sur l'éthylène chloré la potasse alcoolique enlève HCl, HBr ; les atomes de chlore d'addition sont attachés beaucoup moins solidement que ceux de substitution. Si au noyau benzique se trouve attaché un chaînon gras, toutes les substitutions et additions se feront dans ce groupe comme dans la série grasse ; les substitutions seront beaucoup plus faciles à effectuer que dans le noyau benzique, ainsi dans le corps $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$ nous pourrions remplacer Cl par OH et obtenir un alcool, ou par OC_2H_5 pour avoir un éther : donc nous aurons deux espèces de dérivés chlorés bien distincts.

Nous allons passer en revue ces dérivés dont le nombre est très grand ; nous étudierons les plus intéressants, en insistant surtout sur les isoméries dont la théorie nous rendra parfaitement compte.

Benzine monochlorée. La benzine monochlorée C^6H^5Cl est unique, on l'appelle aussi chlorure de phényle parce qu'on l'obtient facilement par l'action de PCl^5 sur le phénol C^6H^5OH comme nous l'avons déjà vu pour tous les alcools ; on la prépare encore par l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode ; on n'a jamais pu remonter de cet éther chlorhydrique du phénol au phénol lui-même, mais si l'on fait fondre avec de la potasse le dérivé sulfoconjugué de cet éther $C^6H^4-\frac{SO^2H}{Cl}$ on obtient le diphenol $C^6H^4\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$.

En dissolvant C^6H^5Cl dans AzO^3H fumant, on a les benzines chloronitrées ;


$C^6H^4(Cl)(AzO^2)_2$ orthochloronitrobenzine,

$C^6H^4(Cl)(AzO^2)_4$ parachloronitrobenzine.

Le chlore agissant sur ce corps au soleil donne des produits d'addition étudiés par M. Jungfleisch, entre autres $C^6H^5Cl-Cl^4$.

Benzines dichlorées. Les benzines dichlorées sont au nombre de trois comme cela doit être.

L'orthodichlorobenzine $C^6H^4Cl_{1,2}^2$ se forme en petite quantité quand on chlorure la benzine en présence de l'iode ; mais ce qui domine dans le mélange c'est la para_{1,4}. Quand le mélange commence à cristalliser on laisse refroidir, on décante ; on enlève I par une dissolution de soude ; on refroidit pour faire déposer le plus possible de benzine paradichlorée puis on traite par l'acide sulfurique fumant mélangé à de l'acide sulfurique ordinaire $C^6H^4Cl_{1,2}^2$ forme un dérivé sulfoconjugué bien plus facilement que la benzine paradichlorée ; au bout d'un certain temps les cristaux de celle-ci ont formé une couche que l'on enlève. On reprend le liquide par l'eau, on chauffe avec un courant de vapeur d'eau ; il passe d'abord à 110° un peu de $C^6H^4Cl_{1,4}^2$ venant de celle en dissolution ou de son acide sulfoconjugué. De 200 à 240° il passe la plus grande partie du corps ortho, que l'on purifiera en renouvelant la série des opérations précédentes.

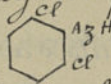
L'orthodichlorobenzine pure bout à $178-179^\circ$; on l'obtient encore par l'action de PCl^5 sur l'orthochlorophénol , mais difficilement.

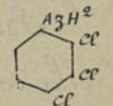
La métadichlorobenzine s'obtient en traitant par l'éther nitreux la dichloraniline $C^6H^3Cl^2AzH^2$, on remplace AzH^2 par H ; on la prépare encore en remplaçant dans la métadinitrobenzine $C^6H^4(AzO^2)_{1,3}^2$ les $2AzO^2$ par Cl, on réduit d'abord AzO^2 en AzH^2 $C^6H^4(AzH^2)(AzO^2)$ métanitroniline dans laquelle on substitue ensuite Cl à AzH^2 , $C^6H^4Cl(-AzO^2)$ on réduit de même AzO^2 en AzH^2 et on remplace AzH^2 par Cl ; on obtient

aussi $C^6H^4Cl^2$. Elle bout à 172° .

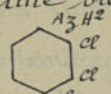
La paradichlorobenzine se prépare facilement par l'action de PCl^5 sur le para-chlorophénol, elle est soluble dans l'alcool et peut cristalliser en lames clinorhombiques fondant à 72° et bouillant à 169° . Les points d'ébullition de ces trois isomères ne permettent pas de les séparer.

Les Benzines trichlorées $C^6H^3Cl^3$ sont aussi au nombre de trois que l'on peut appeler (1,2,4) dissymétrique (1,3,5) symétrique (1,2,3) consécutive parce que les 3 Cl se suivent. La première se forme en chlorant la benzine en présence de l'iode (Jungfleisch); c'est le produit principal de cette réaction; ou bien en décomposant l'hexachlorure de benzine par la potasse alcoolique: $3HCl$ s'en vont mais on n'obtient pas la symétrique elle cristallise à 16° .

La symétrique (1,3,5) s'obtient au moyen de la trichloraniline et de l'éther nitreux; dans , AzH^2 est remplacé par H ou bien par l'action de la potasse alcoolique sur le tétrachlorure de la benzine chlorée $C^6H^5Cl.Cl^4$. Longues aiguilles fondant à $63^\circ/4$ et bouillant à 216° .

Enfin la consécutif (1,2,3) s'obtient par la trichloraniline  et l'éther nitreux. Elle cristallise dans l'alcool, fond à 53° et bout à 219° .

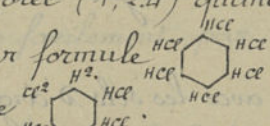
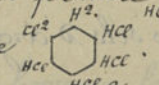
Les Benzines tétrachlorées sont au nombre de 3. La symétrique (1,2,4,5) qui correspond au divinyl s'obtient par chloruration directe de la benzine cristalline fondant à 137° et bouillant à 243° . C'est un corps très stable qui distille sans se décomposer.

La dissymétrique (1,3,4,5) s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur la sulfobenzine $(C^6H^5)^2 = S^2$ en présence du chlore, ou par la substitution de Cl à AzH^2 dans la trichloraniline ordinaire; fond à 51° , bout à 246° . La consécutif (1,2,3,4) s'obtient par l'aniline  ou l'on remplace AzH^2 par Cl; ce sont des aiguilles qui fondent à 45° et bouillent à 254° .

La Benzine pentachlorée n'a pas d'isomères C^6HCl^5 s'obtient en chlorant directement la benzine, ou par l'action du chlore sur la sulfobenzide ou sur le chlorure de benzyle tétrachlorée; fines aiguilles qui fondent à 86° , bouillent à 273° , presque insolubles à froid dans l'alcool, mais solubles à chaud; avec AzO^3H à chaud on a $C^6(AzO^3)Cl^5$.

Le dernier terme C^6Cl^6 benzine hexachlorée est connu depuis longtemps sous le nom de chlorure de Julin; il est très stable, résiste à la chaleur et se forme dans un grand nombre de réactions, surtout lorsqu'on fait passer du chlorure d'éthylène ou du chloroforme dans un tube chauffé au rouge. On l'obtient encore par l'action de PCl^5 sur le chloranile $C^6H^4O^2$ quinone perchlorée, ou en chauffant longtemps à 360°

du tétrachlorure d'acétylène. On peut encore chlorer complètement la benzine ou ses dérivés par $SbCl^3$, Al^3Cl^6 . Cristaux en prismes fusibles à 226° bouillant à 326° .

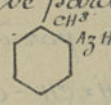
Produits d'addition. On obtient l'hexachlorure de benzine en faisant agir de grandes quantités de chlore sur de la benzine au soleil; cristaux clinorhombiques, fondant à 157° . Récemment M. Meunier dans cette réaction a trouvé un isomère de $C^6H^6Cl^6$. Outre les cristaux précédents, il a obtenu des cubes très nets, et, fait curieux, ces deux isomères deviennent la même benzine trichlorée (1, 2, 4) quand on les chauffe avec de la potasse alcoolique; la première ayant pour formule  on peut assigner à celle obtenue par M. Meunier une formule telle que .

L'hexachlorure de benzine résiste à l'action de AzO^3H ; il est très stable: le Zn en solution alcoolique peut lui enlever le Cl et donner C^6H^6 , l'eau à 100° agit très peu, l'acétate d'argent agissant longtemps à 160° , ou l'acide acétique substitue à Cl des groupes acétyles, et fournit des corps très peu étudiés.

Il existe encore $C^6H^6Cl^6$, Cl et $C^6H^6Cl^6$, Cl^2 .

Dérivés du toluène. Ils sont plus intéressants que les précédents car il y a deux ordres de dérivés possibles par des substitutions simultanées dans C^6H^5 et dans CH^3 ; les premiers sont stables.

Il existe trois toluènes monochlorés (substitution dans C^6H^5) car ce sont des dérivés disubstitués de la benzine, et un quatrième isomère provenant de la substitution de Cl dans CH^3 .

Le chlorure ortho $C^6H^4ClCH^3$ s'obtient en faisant agir de petites quantités de chlore sur du toluène; il se forme en même temps beaucoup plus de para, surtout en présence de l'iode. On obtient l'ortho au moyen de l'orthotoluidine  en substituant Cl à AzH^2 ; il est entièrement détruit par le mélange chromique.

Le toluène métachloré s'obtient en chlorant la métatoluidine: il bout à 157° ; le mélange chromique donne l'acide métachlorobenzoïque.

Le toluène parachloré liquide, bouillant à 160° s'obtient par l'action du chlore sur le toluène en présence de l'iode ou du chlorure de molybdène.

Le 4^e isomère, chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$ s'obtient par l'action du chlore sur le toluène bouillant (Cannizzaro); c'est un fait général, le chlore agissant à chaud sur les hydrocarbures à chaînes latérales se substitue dans la chaîne latérale, et à froid dans le noyau benzénique, il en est de même pour Br. C'est un corps qui bout à 176° , se purifie par distillation et oxyde donne l'acide benzoïque; en le faisant bouillir longtemps avec de l'eau, il donne de l'alcool benzylique; cette réaction

se fait plus facilement en ajoutant de l'hydrate de plomb récemment précipité. En ajoutant de l'azotate de plomb, il y a oxydation et on obtient $C^6H^5 \cdot CHO$, aldéhyde benzoïque, hydruve de benzoïle ou essence d'amandes amères.

Le chlorure d'aluminium agit vivement sur ce chlorure et donne de l'antracène et du toluène. Le même chlorure de benzyle réagit facilement en présence du chlorure d'aluminium sur tous les hydrocarbures aromatiques, HI le réduit à 110° en donnant du toluène qui le distingue de ses trois isomères. Le sodium le transforme en dibenzyle.

En le chauffant avec les sels d'argent ou alcalins on obtient les éthers de l'alcool benzylique.

Soluènes dichlorés. — Le toluène dichloré $C^6H^3(CH^3)(Cl^2)$ s'obtient quand on chlorure le toluène, par le chlore en présence de l'iode. Le mélange chromique le transforme en acide dichlorobenzoïque; il en existe deux autres $C^6H^3(CH^3)Cl_2$, Cl_4 , et (1.2.6)

Trois autres isomères sont prévus, chlorures de benzyle chlorés $C^6H^4ClCH^2Cl$; un seul, le para CH^2ClCl a été bien étudié, on l'obtient en chlorant à froid en présence de l'iode le chlorure de benzyle, ou par l'action du chlore à chaud sur la vapeur de toluène parachloré: Corps cristallisé qui fond à 22° et bout à 213° ; ses vapeurs piquent fortement les yeux.

Un dernier isomère est le chlorure de benzylidène $C^6H^5CHCl^2$ dans lequel on trouve le groupe fonctionnel $(CHCl^2)$ qui correspond aux aldéhydes; traité par l'eau à $110-160^\circ$ dans des conditions convenables il donne l'essence d'amandes amères C^6H^5CHO . Il bout à 206° ; on ne peut du reste l'obtenir bien pur car il est peu stable et se décompose par distillation; le sodium réagissant sur ce corps donne le stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$. L'ammoniaque donne $(C^7H^6)^3Az^3$ et Pb^4I donne la tribenzylphosphine $P(C^6H^5-CH^2)^3$.

Il y a grand nombre de toluènes trichlorés, quatre seulement sont connus, il y a le corps $C^6H^3Cl^3$ appelé improprement trichlorure de benzyle, et mieux phénylchloroforme. Il a été obtenu pour la première fois par l'action de PCl^5 sur le chlorure de benzoïle $C^6H^5 \cdot COCl$, ou en remplaçant par Cl^2 ; on le prépare encore en chlorant complètement le toluène à chaud; il faut éviter une action trop complète, car Cl s'introduirait dans le noyau benzique.

L'eau à 150° donne l'acide benzoïque, de même qu'avec le chloroforme on a dans les mêmes conditions l'acide formique. Ce corps réagit facilement sur les amides.

Tous les autres hydrocarbures aromatiques sont susceptibles de donner des produits de substitution chlorés de la même manière que le toluène.

Les dérivés bromés ont une histoire analogue à celle des dérivés chlorés.

Pour l'iode la substitution ne se fait pas directement ; il faut ajouter de l'acide iodique pour empêcher la formation de HI qui donnerait la réaction inverse.

Pour avoir C^6H^5I on peut aussi remplacer dans l'aniline AzH^2 par l'acide nitreux puis l'acide iodhydrique. La benzine iodée bout à 188° ; elle n'est pas attaquée par la potasse à 200° ; elle est réduite plus facilement par l'amalgame de sodium que les composés bromés et chlorés.

La naphthaline donne comme la benzine les dérivés de substitution prévus par la théorie. Celle-ci indique l'existence de deux naphthalines monochlorées et de dix naphthalines dichlorées. Sur ces dernières on en connaît déjà neuf.

On ne connaît parmi les composés d'addition que ceux résultant de l'addition de Cl^2 et de Cl^H .

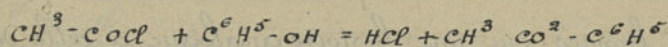
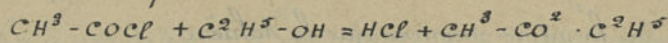
7^e Leçon.

Fonctions oxygénées, sulfurées, etc Phénols.

De même que dans la série grasse aux fonctions chlorées (CH^2Cl) , $(CHCl)$, (CCl) correspondent les fonctions alcools primaires secondaires et tertiaires (CH^2OH) , $(CHOH)$, (COH) , de même dans la série aromatique à l'unique groupement chloré - CCl - que nous avons étudié correspond une fonction oxygénée - COH - , et les composés dans lesquels on trouve ce groupement fonctionnel sont les phénols. Ces composés ont une fonction intermédiaire entre les fonctions alcool et acide ; ils se rapprochent de la fonction alcool tertiaire ; mais pour les phénols COH rentre dans le groupement benzique ; les trois valences du C non saturées par OH dans un alcool tertiaire le sont par des groupements hydrocarbonés, d'où la différence qui existe entre ces deux séries de composés.

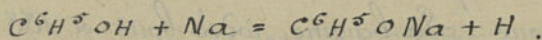
Nous avons vu que les alcools donnent des éthers ; il en est de même des

phénols, et l'on a les deux réactions parallèles :



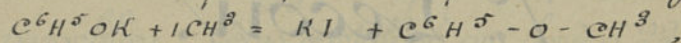
chlorure d'acétyle phénol acétate de phényle.

L'oxygène du phénol, comme celui de l'alcool est d'une nature telle que H peut y être remplacé par Na,



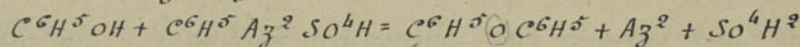
Ce qui distingue les phénols des alcools c'est qu'ils ont une tendance acide avec les alcalis, ils donnent des composés définis cristallisés qui ne sont pas aussi facilement décomposables par l'eau que les alcoolates; ainsi on peut préparer le phénate de potassium C^6H^5OK par l'action de la potasse sur le phénol; ce phénate est soluble dans l'eau qui ne le décompose pas, mais il est décomposable par un acide, HCl par exemple qui en chasse le phénol comme si c'était un acide: le phénol vient surnager la dissolution très dense de HCl.

Outre les éthers sels, les phénols donnent aussi des éthers oxydes et des éthers mixtes: ceux-ci s'obtiennent bien plus facilement que les éthers oxydes



éther mixte méthylphénylique.

Les phénols peuvent encore donner des éthers proprement dits, mais bien plus difficilement que les alcools de la série grasse: ainsi on ne pourra plus préparer $C^6H^5-O-C^6H^5$ par l'action de SO^4H^2 sur le phénol, mais on devra faire réagir sur le phénol le sulfate de diazobenzol $C^6H^5Az^2SO^4H$.



Cet éther est un corps extrêmement stable que Hl à 250° ne décompose pas, tandis qu'il décompose facilement les éthers mixtes pour faire l'iode correspondant.

Phénol, proprement dit. C^6H^5OH . Ce corps est la benzine ce que l'alcool méthylique est au gaz des marais. On le rencontre dans beaucoup de circonstances; l'urine normale de l'homme en contient 4 milligrammes par litre, proportion qui peut augmenter dans certaines maladies. On le trouve en grandes quantités dans les produits de distillation de houille, du bois, des huiles. On l'extrait habituellement du goudron de houille et ses principales applications sont basées sur ses propriétés antiseptiques. On traite le goudron de houille par la potasse qui dissout tous les phénols ainsi que des matières résineuses. Cette solution est précipitée par une quantité insuffisante de HCl ($\frac{1}{16}$ ou $\frac{1}{18}$ de la quantité nécessaire pour saturer toute la potasse); on précipite ainsi les matières

résineuse que l'on sépare ; il reste un liquide brun, limpide qu'on précipite de nouveau par une quantité insuffisante de HCl ; les phénols supérieurs sont tout d'abord précipités et ce qui reste est le phénol proprement dit. On le purifie par cristallisation et distillation ; on l'agite d'abord avec de l'eau, il se forme un hydrate $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, beaux cristaux qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation et qu'on décompose ensuite par distillation.

Le phénol cristallise en longues aiguilles rhombiques, lorsqu'il est pur il fond à $40-41^\circ$, et a une température plus basse lorsqu'il a absorbé de l'eau il bout à $180^\circ-180,5^\circ$, il est soluble dans 15 parties d'eau, en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; l'eau ne précipite pas le phénol de sa solution alcoolique.

Le phénol s'obtient dans la décomposition du phénylsulfonate de potassium par la potasse $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3\text{K} + \text{KOH} = \text{C}^6\text{H}^5\text{OH} + \text{SO}^3\text{K}^2$.

Ce procédé, le premier par lequel on a pu faire le phénol en partant de la benzine a été donné en même temps par M. M. Würtz, Kekulé et Musart. C'est une méthode générale qui s'applique à tous les phénols : tout acide sulfoné de la série aromatique perd par l'action de la potasse SO^3H qui est remplacé par OH . Aussi SO^3H^2 réagissant sur le phénol ordinaire donne $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})_2$, et la potasse agissant sur ce corps donne un diphénol $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})_2$.

On obtient encore le phénol en petite quantité en oxydant la benzine par l'eau oxygénée, ou l'ozone, ou en faisant passer un courant d'oxygène sur la benzine portée à l'ébullition en présence du chlorure d'aluminium : $\text{C}^6\text{H}^6 + \text{O} = \text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$; il y a simple fixation d'oxygène ; on explique cette réaction en admettant la formation d'un composé organo-métallique $\text{C}^6\text{H}^5\text{Al}^2\text{Cl}^5$: l'oxygène vient s'intercaler pour donner $\text{C}^6\text{H}^5\text{OAl}^2\text{Cl}^5$, et par l'action de l'eau, il se forme $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^5\text{OH}$. Outre du phénol, il se forme des produits accessoires rouges bruns, solubles dans l'éther et qu'on n'a pas encore étudiés. Le phénol se forme aussi dans la putréfaction d'un mélange d'albumine et de pancreas.

En le faisant passer dans un tube chauffé au rouge, il se produit de la benzine, du toluène, de la naphthaline, de l'anthracène, etc...

En distillant le phénol sur de l'oxyde de plomb, on obtient un corps très stable $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{matrix} \text{O}$.

Le phénol chauffé avec la combinaison du chlorure de zinc avec l'ammoniaque à la température de $280-300^\circ$ donne de l'aniline, transformation analogue à celle qui permet de passer de l'alcool à l'éthylamine.

Si cette réaction est difficile, par contre la réaction inverse est très-facile et on peut transformer aisément en phénols les amines aromatiques. L'aniline traitée par l'acide

azoteuse (ou par un azotate alcalin et $SO^4 H^2$) est transformé en phénol avec perte d'eau et d'azote : OH s'est substitué à AzH^2 ; c'est un procédé général pour avoir les phénols purs.

En distillant le phénol avec le sulfure de phosphore, on obtient le thiophénol ou sulfhydrate de phényle C^6H^5SH , et si l'action est plus prolongée, les corps $(C^6H^5)^2S$, $(C^6H^4)^2S^2$.

En fondant le phénol avec de la potasse et en prolongeant la réaction, la molécule est détruite, il y a oxydation et formation d'acides salicylique, métaoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ OH \end{matrix}$, et des diphenols $C^6H^4(OH)^2$. Les sels sulfonés de soude ou de potasse ne donnent pas les mêmes corps, avec de la soude on a le pirocatechine.

Le phénol chauffé avec du chlorure d'aluminium donne de la benzine et l'éther du phénol $(C^6H^5)^2O$. L'oxychlorure du brome donne l'éther de l'hydroquinone $(C^6H^4OH)^2O$.

Les solutions de phénol, comme celles de la plupart des corps analogues se colorent en bleu par le chlorure de fer ; on obtient une coloration bleue verdâtre, en ajoutant de l' AzH^3 au phénol et une petite quantité de chlorure de chaux. On peut aussi pour caractériser le phénol se servir du réactif de Milon (azotate de mercure avec vapeurs nitreuses) ; on a un précipité jaune ou si la solution est un peu acide une simple coloration rouge.

Une autre réaction peut servir à doser le phénol ; l'eau de brome donne avec le phénol un précipité blanc auquel on a jusque dans ces derniers temps attribué la formule $C^6H^2Br^3OH$, tribromophénol, mais qui semble plutôt être $C^6H^2Br^3OBr$; on a trois liqueurs titrées : eau de brome, iodure de potassium, hyposulfite de soude. On ajoute d'abord au phénol à étudier de l'eau de brome jusqu'à ce que la liqueur soit bien colorée, puis on ajoute KI qui décompose le précipité blanc d'éther hypobromeux formé $C^6H^2Br^3OBr$ en donnant du dibromophénate de potassium ; on n'a qu'à tenir compte du brome par l'iode mis en liberté ; on ajoute à la liqueur contenant l'iode de l'empois d'amidon qui la colore en bleu, et on ajoute de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration complète.

Le phénol donne outre les phénates de potassium et de sodium, le phénate de baryum qui cristallise avec $2H^2O$, le phénate d'aluminium qu'on obtient par la même méthode que l'alcoolate d'aluminium (action de Al en poudre sur le phénol en présence de l'iode) $(C^6H^5O)^6Al^2$.

Créols. — A côté du phénol se placent les trois créols C^7H^8O ou $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$; on les extrait du goudron de houille ou ils accompagnent le phénol ; on peut les séparer à peu près du phénol par distillation ; mais ils ne peuvent être séparés l'un de l'autre

Pour les préparer purs, on part des acides toluènesulfonés ou des amines correspondantes. Ainsi pour avoir l'orthocrésol $C^6H^4 \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$ on fond avec de la potasse l'acide orthotoluy-sulfoné $C^6H^4 \begin{matrix} SO^3H \\ CH_3 \end{matrix}$; c'est un corps cristallisé qui fond à $30-31^\circ$ et bout à 188° ; on peut encore l'obtenir en traitant le crvaacrol $C^{10}H^4O$ par l'anhydride phosphorique, ou l'orthotoluidine par l'acide azoteux. Ce corps fondu avec de la potasse donne l'acide salicylique.

On prépare le méta-crésol en traitant le thymol par P^2O^5 ; on reprend le produit par la potasse fondue, on dissout dans l'eau, on précipite par HCl et on reprend par l'éther qui dissout le crésol. On l'obtient encore par les procédés généraux indiqués avec la métatoluidine par exemple; fondu avec de la potasse il donne l'acide métaoxybenzoïque. C'est un corps liquide qui bout à 211° .

Le para-crésol se trouve dans l'urine normale de l'homme et du cheval à l'état d'acide sulfoconjugué; on le prépare par les deux procédés généraux. C'est un solide qui fond à 36° et bout à 218° ; fondu avec de la potasse il donne l'acide paraoxybenzoïque. Ce dernier crésol par oxydation ne peut donner la quinone car dans l'hexagone représentatif de la quinone les 2 atomes d'oxygène occupent les positions 1,4, or l'une de ces positions est déjà occupée dans le para-crésol par CH_3 ; les deux premiers crésols seuls donnent les quinones.

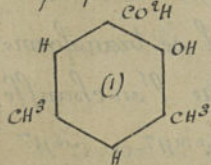
L'éthylphénol $C^6H^4 \begin{matrix} C^2H^5 \\ OH \end{matrix}$ s'obtient en fondant avec la potasse l'acide $C^6H^5 - C^6H^4 SO^3H$; il fond à 46° et bout à 215° ; il est assez soluble dans l'eau; l'anhydride phosphorique le décompose en phénol et éthylène.

Il existe aussi des propylphénols, des isopropylphénols, etc..

Carbures benzéniques deux fois substitués.

Les Xylénols (ou par abréviation Xénols) sont les phénols des benzènes disubstitués: leur formule est $(C^6H^3)^2 C^6H^3 OH$; on les obtient par la fusion avec la potasse des acides sulfoconjugués correspondants. On n'en connaît qu'un pour l'ortho-xylène $C^6H^3 (CH_3)_{1,2} OH$; c'est le paraphénol de l'ortho-xylène: longues aiguilles qui fondent à 61° et dont le point d'ébullition est 225° ; par la fusion avec la potasse il donne l'acide oxyphtalique.

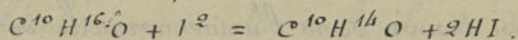
Pour le métaxylène on ne connaît que l'ortho et le paraphénol, ce dernier se prépare en chauffant l'acide oxyméthylique (1) avec l'acide chlorhydrique à 200° ou par le procédé des acides sulfonés. On obtient l'orthophénol du métaxylène $C^6H^3 (CH_3)_{1,3} OH$ en chauffant avec de la potasse l'acide métaxylènesulfoné; fond à 74° ; bout à 211° ; assez soluble dans l'eau chaude.



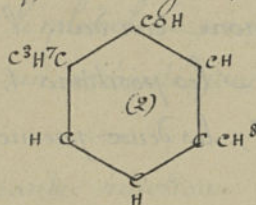
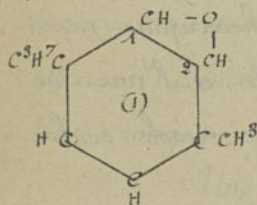
On connait un seul phénol du paraaxylène c'est le corps $C^6H^3(CH^3)_{1,2}^2(OH)_2$ qu'on prépare au moyen de l'acide sulfoné, grandes aiguilles plates; fond à $74^{\circ}5$ et bout à $211^{\circ}5$

Le thymol ou propylméta-crésol $C^6H^3(C^3H^7)_3(OH)_2$ se rencontre dans l'essence de thym avec le thymène ($C^{10}H^{16}$) et le cymène ($C^{10}H^{14}$): prismes clinorhombiques ou hexagonaux; fond à 50° et bout à 222° soluble dans 330 parties d'eau; distillé avec MnO^2 et SO^4H^2 donne la thymoquinone $C^{10}H^{12}O^2$; fondu avec la potasse il fournit une série d'acides, chauffé longtemps au contact du chlorure d'iode il se décompose et donne C^6Cl^6 , C^2Cl^6 et C^2Cl^4 chlorures correspondants aux groupes qu'il renferme.

Le carvaerol $C^6H^3(C^3H^7)_4(OH)_2$ est un isomère du phénol précédent, on le trouve dans l'essence d'Origan; on le prépare par l'acide cymène sulfoné et la potasse, ou en faisant bouillir longtemps du camphre avec de l'iode (Kékulé).



Le camphre bromé $C^{10}H^{15}BrO$ traité longtemps par $ZnCl^2$ donne encore ce phénol. En chauffant longtemps avec de l'acide phosphorique nitreux et de la potasse le carvol auquel M. Kékulé attribue la formule (1),



ce dernier a obtenu le carvaerol d'après la formule problématique O viendrait s'intercaler tout simplement entre C et H du groupe $CH(1)$ pour donner la formule

(2) du carvaerol. - Il existe deux phénols à trois chaînes latérales, 1° un dérivé du méditylène (I) qu'on obtient par l'action de l'acide azoteux sur la méditine base correspondante au méditylène ou encore par le méditylène sulfonate de potassium fondu avec de la potasse: c'est le méditol, il fond à 68° et bout à 255° . 2° Le pseudocuménal $C^6H^2(CH^3)_{1,2,4}^3(OH)_2$ correspondant par sa structure au diwol, et qu'on obtient par le procédé général avec le pseudocumène sulfonate de potassium fond à 60° et bout à 240° .

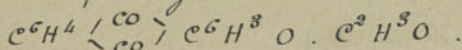
La benzène n'est pas le seul carbure aromatique qui donne des phénols, il existe deux Naphthols, deux dérivés monosubstitués α et β de la naphthaline; on les obtient par les deux procédés généraux:

L' α naphthol se présente en aiguilles brillantes fond à $94-96^{\circ}$; faible odeur phénolée, peu soluble dans l'eau à chaud, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzène; avec le perchlorure de fer il donne une coloration violette, le β naphthol donne avec $FeCl^3$ une coloration verte: par ébullition prolongée à l'air, l' α naphthol se transforme en oxyde de dinaphtylène $C^{10}H^6(OH)_2$ cette transformation s'opère encore lorsque l'on chauffe l' α naphthol à 200° en vase clos. Chauffé avec HCl à 200° on a l'oxyde de naphtyle $C^{10}H^7O$ $C^{10}H^7$.

Avec HClO^3 il donne la dichloronaphthoquinone.

Le β naphtol se présente en lamelles fondant à 122° , il bout à $285^\circ - 286^\circ$, il donne le β oxyde de dinaphtylène. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, le chlorure de chaux le colore faiblement en jaune. Il se combine avec l'ammoniaque, perd de l'eau et donne la naphtylamine.

Dérivés de l'Anthracène. Il sont de deux sortes : Le phénol proprement dit ou Anthrol $\text{C}^6\text{H}^4 \left(\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^6\text{H}^3\text{OH}$ s'obtient au moyen de l'acide anthracène sulfoné. L'Anthraquinone $\text{C}^6\text{H}^4 \left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^6\text{H}^4$ traitée sur l'acide sulfurique donne l'acide anthraquinone sulfoné $\text{C}^6\text{H}^4 \left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^6\text{H}^3\text{SO}^3\text{H}$ en acide porté à l'ébullition avec HI et Ph donne l'acide anthracène sulfoné $\text{C}^6\text{H}^4 \left(\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^6\text{H}^3\text{SO}^3\text{H}$ qui traité par la potasse donne l'anthrol, en lamelles solubles dans l'alcool, l'acétone. En le traitant par CH^3COCl , il donne un acétate qui repris par CrO^3 en solution acétique régénère l'acétate d'oxyanthraquinone



A côté de l'anthrol on trouve un isomère assez différent, c'est l'anthranol, qu'on obtient par la réduction partielle de l'anthraquinone par HI et P à l'ébullition; si la réduction allait trop on aurait de l'anthracène et ses hydrures. L'anthrol est un peu différent des autres phénols, ce sont des aiguilles jaune-citron qui fondent à $160 - 170^\circ$. Il se dissout facilement dans les alcalis, et sa solution absorbe l'oxygène à la longue; chauffé avec de la poudre de zinc, il redonne de l'anthracène.

Thiophénols. — Disons quelques mots des analogues sulfurés, les thiophénols :

Le sulfure de phosphore agissant sur le phénol remplace O par S et donne $\text{C}^6\text{H}^5\text{SH}$ sulfhydrate de phényle. Ce corps se forme dans la distillation du benzylsulfonate de potassium, en même temps que du sulfure de benzyle et de la sulfobenzide $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$; on l'obtient encore par l'action du zinc en poudre sur un mélange de chlorure de soufre et de benzine, ou par l'action du soufre sur la benzine en présence de Al^2Cl^6 $\text{C}^6\text{H}^5 + \text{S} = \text{C}^6\text{H}^5\text{SH}$; il se forme en même temps du sulfure de phényle, disulfure de diphenylène avec dégagement de H^2S .

Le sulfhydrate de phényle et le disulfure de diphenylène se dissolvent dans SO^4H^2 en donnant une coloration rouge intense.

Avec le chlorure d'acétyle $\text{CH}^3 \cdot \text{COCl}$, le sulfhydrate de phényle se comporte comme le phénol, H est remplacé par OC^2H^3 et on a l'acétate de thiophénol.

En chauffant le thiophénol avec de la potasse on a le phénol; par oxydation il donne le disulfure de phényle $\text{C}^6\text{H}^5\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$. Ce sulfhydrate comme ceux de la série

grasse (mercaptans) donne des composés avec les métaux avec le mercure on a $(C^6H^5S)^2 Hg$ et par action du chlorure de mercure $C^6H^5S. Hg. Cl$.

Il y a des thiocresols analogues aux thiophénols, l'orthothiocrésol donne un précipité rouge brique avec les sels de plomb; l'analogie est donc complète avec les mercaptans de la série grasse.

8^e Leçon.

Phénols polyatomiques.

Les phénols polyatomiques sont des corps provenant du remplacement dans les noyaux aromatiques de plusieurs atomes d'hydrogène par des oxydyles. Ces phénols peuvent être obtenus en appliquant aux corps déjà phénols les procédés généraux de substitution que nous avons indiqués; on obtient ainsi les diphénols; on les préparera donc au moyen des dérivés chlorés ou sulfonés des phénols monatomiques, en fondant ces dérivés avec de la potasse, ou bien en réduisant par l'acide azoteux les amidophénols: par exemple en prenant $C^6H^4 AzH^2-OH$, on remplacera AzH^2 par OH et on aura un diphénol $C^6H^4(OH)^2$.

On peut aussi partir des hydrocarbures, prendre des dérivés de substitués de la benzine $C^6H^4(SO^3H)^2$, fondu avec de la potasse à une température convenable, ce qui donnera $C^6H^4(OH)^2$. Ce procédé de préparation s'applique aux phénols plus complexes.

On peut aussi obtenir les phénols plurivalents par la décomposition des acides correspondants; ainsi nous avons vu qu'en enlevant CO^2 à l'acide salicylique $C^6H^4(CO^2H)(OH)$ on obtenait le phénol ordinaire C^6H^5OH de même en chauffant l'un des acides $C^6H^3(CO^2H)(OH)^2$, ou de préférence son sel de baryte, on obtiendra $C^6H^4(OH)^2$.

Le caractère général de ces corps, c'est qu'ils sont plus solubles dans l'eau que le phénol proprement dit; ils sont facilement solubles dans les alcalis. Ils présentent deux fois les réactions de la fonction phénol: les recherches de M. M. Berthelot et Werner ont montré que ces phénols divalents, trivalents se comportent vis-à-vis des alcalis absolument comme deux, trois molécules de phénol; ces conclusions résultent de l'examen des chaleurs de saturation et ne sont exactes pour les diphénols que pour les méta et paradiphénols, ces chaleurs de saturation sont sensiblement

Doubles des chaleurs de saturation des phénols monovalents, mais pour les orthodiphénols, elles sont bien moindres que pour leurs isomères méta et para et à peu près égales à celles correspondant au phénol. Nous donnons quelques uns de ces nombres lorsque la base saturante est la soude; le dernier équivalent n'entre pas en combinaison, mais est ajouté pour combattre une faible dissociation qui a lieu dans l'excès d'eau où l'on opère.

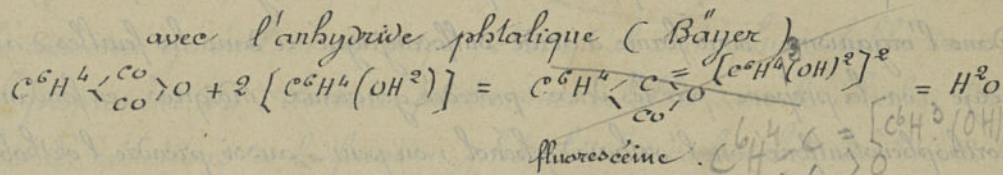
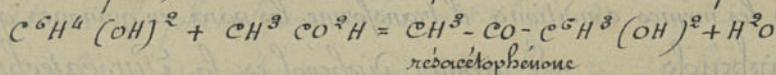
		Phénol ordinaire	7 ^{cal} , 9	
Diphénola	Résorcine $C^6H^4(OH)_2$ 1,3	1 ^{er} Equivalen . . .	8, 29	} 15, 70
		2 ^e — 2 ^e —	7, 36	
		3 ^e — 2 ^e —	0, 705	
	Hydroquinone $C^6H^4(OH)_2$ 1,4	1 ^{er} — 2 ^e —	8, "	} 15, 50
		2 ^e — 2 ^e —	6, 36	
		3 ^e — 2 ^e —	1, 20	
Pyrocatechine $C^6H^4(OH)_2$ 1,2	1 ^{er} — 2 ^e —	6, 26	} 8, 27	
	2 ^e — 2 ^e —	1, 40		
	3 ^e — 2 ^e —	0, 60		
Triphénola	Phloroglucine	1 ^{er} — 2 ^e —	8, 35	} 18, 27
		2 ^e — 2 ^e —	8, 39	
		3 ^e — 2 ^e —	1, 53	
		4 ^e — 2 ^e —	" "	
	Pyrogallol (ortho)	1 ^{er} — 2 ^e —	6, 40	} 13, 81
		2 ^e — 2 ^e —	1, 39	
		3 ^e — 2 ^e —	1, 02	
		4 ^e — 2 ^e —	" "	

Comme caractère distinctif des différents phénols, isomères nous citons l'action du perchlorure de fer qui donne avec les ortho et les méta des colorations violettes, bleuâtres ou vertes tandis que dans les mêmes conditions il transforme les para en quinones qui sont incolores.

Diphénols — Le premier diphénol est la Pyrocatechine $C^6H^4(OH)_{1,2}$; on la trouve dans l'organisme sous forme d'acide sulfoconjugué et dans les feuilles d'automne de la vigne vierge, on la prépare par les deux procédés généraux indiqués, en fondant avec la potasse l'acide orthophénolsulfoné ou l'orthoiodophénol; on peut aussi prendre l'orthobromophénol, mais on n'obtient qu'une petite quantité de pyrocatechine: la majeure partie du produit est son isomère la résorcine qui est plus stable et se forme par transposition; le metabromophénol donne régulièrement la résorcine avec un peu de pyrocatechine. Le phénol fondu avec la potasse s'oxyde et donne aussi ces deux mêmes corps. L'acide protocatechique $C^6H^3(CO^2H)(OH)_2$ chauffé se

transforme en pyrocatechine. Le meilleur procédé de préparation de ce phénol est de faire passer à 200°-205° un courant d'acide iodhydrique dans le gaïacal partie. Bouillan. de 200° à 205° de la créosote du goudron de hêtre, ou de la distillation de la résine de gaïac, qui est l'éther méthylique de la pyrocatechine on obtient ainsi ce phénol C_6H^3 (cette réaction est générale pour les éthers, et réussit parfaitement pour les éthers méthyliques surtout). On distille ensuite et l'on fait cristalliser la pyrocatechine dans la benzine. Ce phénol se présente en larges lames fondant à 10/11°. il bouill. à 240° et s'altère facilement à la lumière, il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le toluène; ses solutions réduisent les solutions des métaux nobles, et la liqueur de Fehling (tartrate cupro-potassique); il donne avec Al^3Cl^6 une coloration vert sale, avec les sels de cuivre une coloration verte qui passe au violet; il peut être dosé comme le phénol par l'eau de brome; comme dernière réaction, nous citerons l'action de l'anhydride phthalique et de SO^4H^2 , concentré, qui réagissant sur la pyrocatechine à 140° donnent l'alizarine $C_6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$, $C_6H^2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ qu'on précipite par l'eau; en épuisant par l'alcool bouillant évaporant et sublimant, on a de belles aiguilles rouges qui dissoutes et reprises par l'alun donnent un précipité d'un beau rouge (laque de garance).

Résorcine. — Son premier isomère, la résorcine $C_6H^4(OH)_{1,3}^2$ s'obtient en fondant avec la potasse le métaiodophénol (avec ce dernier il y a transposition) ou en fondant avec la potasse ou la soude diverses résines (galbanum ammoniacque) et d'autres corps renfermant des acides disulfonés; en fondant avec les mêmes alcalis les acides méta et paradisulfonés de la benzine. On l'obtient encore par la distillation sèche de la brésiline ou extrait sec du bois de brésil. Elle se présente en aiguilles ou en grandes tables qui sont des prismes clinorhombiques; elle fond à 140° et bouill. à 276°. Elle réduit à chaud la liqueur d'argent; fondue avec de la soude elle donne la phloroglucine phénol trivalent. Elle se combine à certains radicaux lorsqu'on la chauffe avec des déshydratants, des chlorures, des anhydrides d'acides; par exemple avec l'acide acétique on a une acétone phénol, la rés-acétophénone



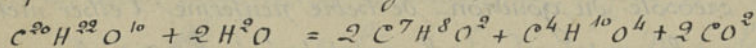
c'est une phthaléine. M. Bayer a désigné sous ce nom générique des dérivés de l'anhydride phthalique; ainsi la phthaléine du phénol a pour formule $C_6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} O \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} O [C_6H^4(OH)^2]^2$.

La naphthaléine de la résorcine a été appelée fluorescéine à cause de la magnifique fluorescence verte que sa solution alcaline donne avec l'eau; ses dérivés bromés sont de

matières colorantes rouges. Il existe des *tréacines*, des *citréines*, etc de la *rédoïcine*. En ajoutant à une solution étherée de *rédoïcine* une petite quantité d'acide azotique renfermant des vapeurs nitreuses, il se dépose des cristaux de *diazorédoïcine* qui se dissolvent dans l'ammoniaque en donnant une couleur bleu-violetée, elle donne avec l'ammoniaque une combinaison cristallisée $C^6H^6O^2 - AzH^2$ cristaux déliquescents qui à l'air se colorent en vert, l'acétate de plomb la précipite ce qui la distingue de la *pyrocatechine*.

Hydroquinone. - Le dernier isomère, le *paradi-phénol*, est l'*hydroquinone* $C^6H^4(OH)_{1,4}^2$, on l'obtient en chauffant à 140° avec de l'eau le sulfate de *paradiazoanisole* $C^6H^4O(CH^3)Az^2HSO^4$; il se dégage de l'azote de l'acide sulfurique, et il reste $C^6H^4(OH)^2$. On le prépare aussi en chauffant avec de l'eau et 10 à 15 % d' SO^4H^2 le sulfate de *paradiazophénol* $C^6H^4(OH)Az^2SO^4H$, ou en traitant le *paranitrosophénol* par le chlorhydrate d'hydroxylamine. On peut encore l'obtenir par la distillation sèche de l'acide quinique, l'hydrogénation de la quinone, ou l'oxydation incomplète de l'aniline par l'acide chromique et SO^4H^2 , l'oxydation donnerait la quinone. L'*hydroquinone* fond à 169° ; ce sont des prismes hexagonaux ou orthorhombiques d'une saveur légèrement sucrée, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; la solution alcaline brunit à l'air. L'acide sulfhydrique, dans une solution froide d'*hydroquinone* donne le corps 3 $C^6H^6O^2 + H^2S$ et à chaud 4 $C^6H^6O^2 + H^2S$, de même l'acide sulfureux donne 3 $C^6H^6O^2SO^2$.

On connaît la *méthylpyrocatechine* $CH^3(CH^3)(OH)_{2,5}^2$ et la *méthylrédoïcine*, ou *Orcine* $(C^6H^3)(CH^3)(OH)_{3,5}^2$ phénol important, par les matières colorantes qu'on en dérive. L'*orcine* s'extrait des lichens de l'espèce *roccella* ou *lecanora* par distillation sèche, ou les faisant bouillir avec un lait de chaux. La meilleure manière de la préparer et de faire bouillir l'*écithrine* $C^{20}H^{22}O^{10}$, qui est un diocellate d'*écithrite* avec un excès de chaux:



en retenant par la benzine, on dissout l'*orcine* et on laisse l'*écithrite*. L'*orcine* se présente en prismes clinorhombiques fondant à 58° et renfermant H^2O qu'elle perd à 86° ; elle distille presque sans décomposition à 287° . Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine; le chlorure de sodium la sépare de la solution aqueuse; elle a une saveur sucrée; le chlorure de chaux, avec l'*orcine* donne une coloration rouge; elle a les propriétés réductrices des phénols; en présence de l'ammoniaque, elle absorbe l'oxygène de l'air et donne une matière colorante violette $C^7H^7AzO^3$; *orcine*.

Il existe des phénols isomères de l'*orcine* les deux *isorcines* α et β que l'on prépare en fondant avec la potasse les acides toluène disulfonés α et β .

On obtient l'*hydrophlorone* $C^8H^{10}O^2$ en traitant la *phlorone* par l'acide sulfureux

qui fixe H^2O sur les quinones.

On connaît quatre Diphénols $(C^6H^4OH)^2$, ce sont des dérivés non de la benzine mais du diphényle, en fondant le phénol avec de la potasse on en obtient deux les diphénols α et β , corps cristallisés, de constitution assez mal connue.

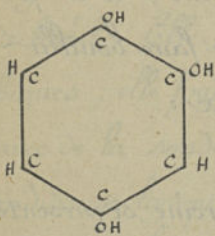
On connaît quatre dioxy-naphtalines $C^{10}H^6(OH)^2$ on les obtient en chauffant les acides naphtalinedisulfonés avec de la potasse ou de la soude; ce sont des aiguilles fondant à haute température.

On prépare les deux hydronaphtoquinones $C^{10}H^6(OH)^2$ isomères α et β en réduisant par H et le phosphore les α et β naphthoquinones. Le dérivé α se présente en aiguilles fondant à 176° , solubles dans l'eau bouillante.

Il existe deux dioxyanthracènes $C^{14}H^8(OH)^2$ dont les solutions alcooliques se colorent en vert par le perchlorure de fer; l'un d'eux, le Chryzazol s'obtient en chauffant avec cinq parties de potasse hydratée l' α anthracène disulfonate de potassium jusqu'à ce que la masse redevienne liquide ce sont des aiguilles jaunes qu'on ne peut fondre sans décomposition. Le second appelé rusol, se prépare par le β anthracène disulfonate de potassium.

Il existe aussi des dimaphtols $C^{20}H^{14}O^2$ obtenu par la réunion de deux molécules de naphtol, on les obtient par l'action de Fe^2Cl^6 sur l' α et le β naphtol, le premier fond à 300° il peut être sublime, non distillé.

Phénols triatomiques. Le plus important est le pyrogallol, on l'obtient par la distillation sèche de l'acide gallique $C^6H^2(CO^2H)(OH)^3$; on chauffe à $200^\circ - 210^\circ$ avec trois parties d'eau dans un digesteur en cuivre. La créosote du goudron de hêtre renferme l'éther méthylique du pyrogallol; on l'en retirera par le procédé général indiqué, par un courant d' H ; on l'obtient en chauffant avec la potasse l'acide α ou β chlorophénolsulfoné. On le trouve en feuilletés ou en aiguilles incolores, d'un goût amer, il est vénéneux, sublimable à l'air sans décomposition, soluble dans 2, 25 ou 2, 50 parties d'eau à 13° ; sa solution alcaline absorbe l'oxygène; on s'en sert pour l'analyse des gaz; une solution de sulfate ferreux pur donne seulement un léger précipité blanc; s'il y a du sesquioxyde en présence ou avec une coloration bleue; avec le perchlorure de fer en excès il se forme de la purpurogalline qui cristallise en belles aiguilles rouges c'est une combinaison du pyrogallol avec la quinone. En traitant le pyrogallol par la poudre de zinc on obtient la benzine.



La Chloroglucine $C^6H^3(OH)^3$ cristallise avec H^2O , on attribue aux $3OH$ les positions 1, 3, 5, ce qui n'est pas encore démontré; on la trouve dans le sang dragon,

la gomme gutte, l'écorce de quinquina; on peut l'extraire de ces substances en les chauffant avec de la potasse; on la prépare encore en chauffant avec de la potasse la phlorétine, ou l'acide phénoldisulfoné. Ce sont de grandes lames fondant à 206° solubles dans l'alcool, l'éther. Elle donne une coloration bleu violacé avec le perchlore de fer; elle réduit la liqueur de Fehling; un courant de chlore passant dans sa solution aqueuse donne $C_6H_5Cl_2 \cdot CO_2H$.

La trioxynaphthaline $C^{10}H^5(OH)^3$, aiguilles jaunes, se forme lorsqu'on réduit une oxynaphthoquinone $C^{10}H^5(OH)O^2$ par l'étain et HCl (Græbe).

Signalons aussi le triphénolméthane $CH(C_6H_4OH)^3$ qu'on obtient par la réduction de l'aurine anhydride du triphénolcarbinol $COH(C_6H_4OH)^3$, corps alcool tertiaire et trois fois phénol; on obtient l'aurine dans l'industrie par l'action de l'acide oxalique sur le phénol; si on la réduit par la poudre de zinc en solution alcaline, on retombe sur le triphénolméthane ou l'enceurine, il se colore à l'air et par l'action des alcalis régénère l'aurine.

Il existe des phénols à 4, à 6 atomes d'oxygène: ils dérivent de deux molécules de benzine et n'ont pas d'importance, ainsi par l'action de KHO sur l'acide α diphenol-sulfoné, on obtient la divésorine $(OH)^2 C_6H^2 \cdot C_6H^2 (OH)^2$.

Dérivés chlorés du phénol.

Il y a trois monochlorophénols C_6H_4ClOH ; on obtient l'orthochlorophénol au moyen de l'orthonitrophénol en remplaçant Azo^2 par Cl, ou encore par la chloruration directe du phénol: on fait passer pendant quelques heures sur du phénol refroidi un courant de chlore: ce qui se produit surtout dans cette réaction, c'est le dérivé para:

L'orthochlorophénol a un odeur désagréable et persistante, il fond à 7° , bout à 175° et fondu avec la potasse et donne la pyrocatechine. Le dérivé méta s'obtient en traitant la métachloraniline par la potasse, et le para en chlorant le phénol, ou au moyen du paranitrophénol; ce dernier corps fond à 37° et bout à 217° .

Phénols dichlorés. Le phénol dichloré $C_6H^3(OH)_2Cl_2$ s'obtient par l'action du chlore sur le phénol. L'auteur par cette préparation ne l'avait obtenu qu'à l'état huileux. Fischer en soumettant le produit de la réaction à de nombreuses distillations fractionnées et le faisant cristalliser dans la benzine l'obtint en fines aiguilles hexagonales longues de plusieurs centimètres, fondant à 43° et bouillant à 210° ; très soluble dans l'alcool et la benzine; odeur désagréable et persistante; à l'ébullition il déplace CO_2 des carbonates: c'est un fait général, le phénol ne donne pas cette réaction, mais la substitution dans le noyau de Cl, Br, Azo^2 augmente les

propriétés acides du phénol ; PCl^5 agissant sur ce composé donne la benzine trichlorée $\text{C}^6\text{H}^3(\text{Cl})^3$. Le dichlorophénol $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\text{Cl}_2$ s'obtient en réduisant par l'acide azoteux le dichloroparaminophénol.

Le trichlorophénol $(\text{C}^6\text{H}^2)\text{Cl}^3(\text{OH})$ s'obtient par l'action prolongée du chlore sur le phénol jusqu'à ce que le phénol se prenne en masse pâteuse et cristalline ; peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther AzO^3H le transforme à l'ébullition en dichloroquinone.

Le pentachlorophénol $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{OH}$ s'obtient par l'action de PCl^5 sur le phénol ; du chlore sur l'isatine, ou du chlore sur le phénol en présence de Al^2Cl^6 ; on l'a obtenu récemment en fondant avec la potasse le chlorure de Jolin ; il fond à $186-187^\circ$, se sublime en longues aiguilles blanches, il a une odeur suffocante ; le perchlorure de phosphore réagissant sur ce corps donne le chlorure de Jolin.

Dérivés bromés et iodés du phénol.

Le monobromophénol a été découvert par Cahours en distillant l'acide bromosalicylique avec un mélange de sable et de baryte ; on l'obtient par l'action directe du brome sur le phénol (Körner) ; le dérivé ortho est huileux, le para est cristallisé.

Les phénols bi ou tribromés s'obtiennent aussi par une action plus prolongée du brome froid en plus grande quantité sur le phénol ; on les purifiera par cristallisation dans l'alcool faible.

Il existe un hexabromophénol $\text{C}^6\text{Br}^5\text{OBz}$, qui est peut-être un dérivé d'addition plutôt que de substitution.

Les monoiodophénols sont au nombre de trois ; les procédés à employer pour les préparer sont les mêmes ; action de l'iode sur le phénol en présence de l'acide iodique ; fondus avec de la potasse ils donnent les phénols bivalents correspondants.

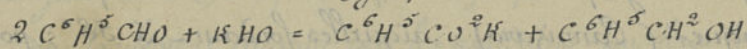
9^e Leçon.

Alcools de la Série aromatique.

Nous avons vu que dans les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^3$ lorsqu'on opère des substitutions, l'action du chlore, par exemple peut porter

ou sur le noyau benzénique pour donner des chlorures correspondants, aux phénols indécomposables par la potasse, ou sur la chaîne latérale, le radical gras pour donner des chlorures dont les propriétés sont identiques à celles des chlorures d'alcools de la série grasse l'eau agissant sur ces chlorures remplace Cl par OH . Nous avons à nous occuper de corps ainsi obtenus correspondants aux chlorures où la substitution s'est faite dans la chaîne latérale : ce sont des alcools analogues aux alcools gras et ne dépendant de la série aromatique que par le radical hydrocarbure dont le rôle dans la molécule est tout à fait secondaire ; le rôle important est celui des groupes fonctionnels alcool primaire - (CH^2OH) , alcool secondaire = (CHOH) , alcool tertiaire $\equiv (\text{COH})$ comme dans la série grasse les alcools primaires donnent des aldéhydes, les alcools secondaires, des acétones, les tertiaires ne donnent ni aldéhydes, ni acétones, ni acides ; ces alcools tertiaires s'obtiennent par des hydrocarbures correspondants. Tout ce que nous avons dit des alcools de la série grasse peut se répéter pour les alcools que nous allons étudier, ajoutons que le noyau aromatique qu'ils renferment se prête naturellement aux réactions de la série aromatique.

Alcools primaires. - Le premier alcool primaire est l'alcool benzylique $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2\text{OH})$: c'est le type le plus simple de ces alcools. On le trouve dans le baume du Pérou à l'état libre en petite quantité et surtout à l'état d'éther cinnamique, de cinnamène et d'éther benzoïque ou benzoïne ; on le trouve aussi dans le storace, le baume de tolu. Il a été découvert par Cannizzaro qui l'a obtenu en chauffant de l'aldéhyde benzoïque avec de la potasse alcoolique, il y a oxydation d'un côté, il se forme du benzoate de potassium $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{K}$ et une partie de l'hydrogène dégagée se porte sur l'autre molécule d'aldéhyde pour donner l'alcool benzylique :

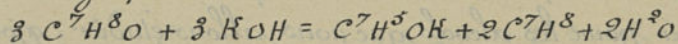


2°. - On peut aussi hydrogéner autrement l'aldéhyde benzoïque ; dans un vase on met d'une solution de carbonate de potasse, puis au-dessus une couche d'aldéhyde benzoïque, on laisse tomber de petits fragments de sodium qui viennent à la surface de séparation des deux liquides décomposent l'eau de la solution de carbonate ; l'hydrogène naissant produit réagissant sur l'aldéhyde, donne l'alcool benzylique ; méthode identique à la précédente nous a servi déjà à préparer l'alcool isopropylique au moyen de l'acétone. L'action du sodium étant terminée, on distille ; on obtient, outre l'alcool benzylique une substance appelée hydrobenzoïne formée par fixation de 2H sur deux molécules d'aldéhyde benzoïque.

3°. On peut encore obtenir cet alcool par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'acide benzoïque ; on réduit ainsi le groupe (CO^2H) , réduction plus

facile que dans la série grasse. 4° On peut encore traiter le chlorure de benzyle par l'amalgame de sodium et par un courant d'acide chlorhydrique : 5° Le procédé le plus pratique de préparation consiste à faire bouillir avec un excès d'eau le chlorure de benzyle $C^6H^5-CH_2Cl$ qu'on obtient facilement par l'action du chlore à chaud sur le toluène ; la préparation se fera bien mieux si on enlève HCl à mesure qu'il se forme au moyen de l'oxyde de plomb fraîchement précipité (Sauth et Grimaux).

C'est un liquide à faible odeur aromatique qui bouill à 206° . L'acide azotique étendu le transforme en essence d'amandes amères C^6H^5-CHO , l'acide chromique en acide benzoïque. On peut le réduire à 140° avec H_2 et le phosphore on a du toluène et avec les déshydratants une résine $C^{14}H^{12}$. En le chauffant avec l'acide borique on a l'éther benzylique $\frac{C^6H^5-CH_2}{C^6H^5-CH_2}O$. En le chauffant à une haute température avec de la potasse alcoolique on a de l'acide benzoïque et du toluène



L'alcool phényléthylique homologue du précédent $C^6H^5-CH_2-CH_2OH$, bouill à 212° , on l'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde de l'acide α toluïque $C^6H^5-CH_2-CO^eH$; la transformation inverse s'effectue par une action ménagée de l'acide chromique.

Il existe trois alcools tolyliques : $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$ l'ortho se prépare par l'action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde correspondante ; ce sont des aiguilles fondant à 54° ; son point d'ébullition est 208° . Ces alcools ne correspondent pas au toluène, mais aux xylènes ; on obtiendra donc l'alcool orthotolylique au moyen de l'orthoxyène monochloré et de la potasse.

L'alcool paratolylique s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde paratoluïque (Cannizzaro) ; aiguilles fondant à 58° ; point d'ébullition 218° .

L'alcool phénylpropylique $C^6H^5-CH_2-CH_2-CH_2OH$ est combiné avec l'acide cynamonique dans le storax ; on le prépare en hydrogénant la styrone $C^6H^5-CH=CH-CH_2OH$ par l'amalgame de sodium ; c'est un liquide bouillant à 235° ; en l'oxydant par CrO^3 on a l'acide hydrocynamonique.

L'alcool cuminique $C^6H^4 (C^3H^7) (CH_2OH)_2$ bouill à 246° ; on l'obtient par KHO alcoolique agissant sur le Cuménol $C^6H^4 C^3H^7CHO$, aldéhyde correspondante ; en le faisant bouillir longtemps avec de la poudre de zinc on a un cumène identique à celui obtenu au moyen de l'essence de Cumin.

Alcools secondaires. - L'alcool phényléthylique secondaire $C^6H^5-CHOH-CH_2$ s'obtient : 1° par l'action de l'acétate d'argent sur le bromure d'éthylphényle ($C^6H^5-CHBr-CH_2$)

on obtient ainsi l'éther acétique de cet alcool que l'on saponifie, 2^o par l'hydratation de la méthylbenzoïle, $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^3$ qu'on prépare en distillant un mélange d'acétate et de benzoate de calcium; l'amalgame de sodium fixe $2H$ et donne l'alcool phényléthylique qui bouill. à $202-204^\circ$ et se dissout facilement dans l'alcool aqueux.

Le benzhydrol $(C^6H^5)^2 = CHOH$ se prépare en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acétone $C^6H^5 \cdot CO \cdot C^6H^5$ en solution alcoolique. C'est un corps qui fond à $67-68^\circ$ bout à $297-298^\circ$ par une ébullition prolongée avec l'eau donne l'éther oxyde correspondant $(C^6H^5)^2 = CH \cdot O \cdot CH (C^6H^5)^2$. Les oxydants le transforment facilement en benzophénone qu'on prépare encore par oxydation du diphenylméthane. En le faisant bouillir avec de l'acide acétique et du zinc on a la benzopinacone $\begin{matrix} C^6H^5 \cdot COH \cdot C^6H^5 \\ C^6H^5 \cdot COH \cdot C^6H^5 \end{matrix}$.

L'alcool secondaire $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CHOH \cdot C^6H^5$ fond à 42° et distille sans décomposition, on l'obtient en faisant réagir l'amalgame de sodium sur la desoxybenzoïne $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot C^6H^5$ en solution alcoolique; en le déshydratant on a l'acétone qui l'a produit; en le desoxydant par H on a le dibenzyle.

L'alcool fluorénique $\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} \cdot CHOH$ est intéressant; l'oxydation du fluorène donne une espèce d'acétone $\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} \cdot CO$ qui traitée par l'amalgame de sodium donne l'alcool fluorénique en lames hexagonales fondant à 153° .

Alcools tertiaires. Le premier de ces alcools, le triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3 = COH$ correspond au triphénylméthane $(C^6H^5)^3 = CH$. On peut l'obtenir de la manière suivante: Dans le triphénylméthane, l'atome d'hydrogène de $\equiv CH$ peut être facilement remplacé par Cl ou Bz à chaud ou à froid; on a ainsi $(C^6H^5)^3 = CBz$ bromure qui au lieu de présenter une certaine résistance à l'action de l'eau lui cède facilement Bz qui est remplacé par OH ; on a ainsi le triphénylcarbinol, on peut encore le préparer autrement: le groupe $\equiv CH$ du triphénylméthane est facilement attaqué par les oxydants: on fera donc agir la quantité convenable d'acide chromique en solution acétique, on précipitera par l'eau et on fera cristalliser dans l'alcool.

C'est un corps qui fond à 159° et peut distiller sans décomposition à une température supérieure à 300° ; il est très intéressant au point de vue cristallographique: il est trimorphe, lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool, on obtient des prismes hexagonaux ou des rhomboèdres avec des formes secondaires variées; dans la benzine on a des cubes ou des dodécaèdres rhomboïdaux; enfin la première forme que l'on reconnaît, la forme clinorhombique peut être reproduite en le faisant cristalliser dans un mélange d'acétone et d'alcool.

En faisant réagir CCl_4 sur la benzine en présence de $Al^2 Cl^6$, il semblerait

d'après les analogies qu'on devrait obtenir le tétraphénylméthane, de même que par l'action du chloroforme sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium - on a $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$; cependant, il n'en est rien: avec CCl^4 la réaction s'arrête en chemin; jusqu'ici, dans cette réaction le dernier Cl n'a pas encore pu être éliminé et on obtient l'éther chlorhydrique $\text{CCl}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$ en ajoutant au mélange des trois corps la quantité d'eau nécessaire pour décomposer Al^2Cl^6 sans décomposer l'éther et en reprenant par la benzine (il faut se garder de distiller car on obtiendrait $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CH}$), on obtient $\text{CCl}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$ qui perdra par l'eau donne $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{COH}$; en reprenant par l'alcool on aurait $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$.

Le perchlorure de phosphore réagissant sur $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$ donne $\text{CCl}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$

Le Phénylanthranol s'obtient en dissolvant l'acide triphénylméthane carboné $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^4$ que $\text{C}^6\text{H}^5 = \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ dans trois parties d'acide sulfurique, laissant digérer et précipitant par l'eau. Ce sont des aiguilles jaunes qui fondent à $141-144^\circ$. Par l'action de l'acide chromique en solution acétique il donne le phényloxanthranol $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}^6\text{H}^4$ (Boëyer)

Il existe aussi des glycols à valences plus ou moins élevées et correspondant à une ou plusieurs chaînes latérales

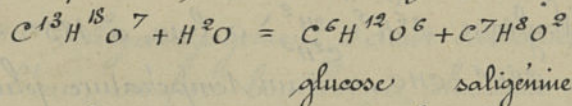
L'alcool styroléique $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$ est le phénylglycol; pour le préparer on fait bouillir le bromure de styrène avec de l'eau additionnée de carbonate de potasse; dans ce bromure $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}^2\text{Br}$ qu'on obtient par l'action du brome sur le styrène ou sur l'éthylbenzine à chaud, les 2 Br sont remplacés par 2 OH. L'alcool styroléique fond à 167° . L'acide sulfurique à 16% le transforme en $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}$ par perte de OH^2 ; on a ainsi la pinacoline analogue à l'oxyde d'éthylène. L'acide sulfurique à 20% donne l'aldéhyde α toluïque. L'acide iodhydrique donne C^6H^{12} ; et les oxydants de l'essence d'amandes amères

Parmi les glycols correspondant à deux chaînes latérales, nous citerons l'alcool phtalique $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} (1) \\ \text{CH}^2\text{OH} (2) \end{array} \right\rangle$; on a dit qu'on pouvait l'obtenir par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure de phtalyle; ceci nous semble inexact car le chlorure de phtalyle n'a pas la constitution symétrique qu'on lui attribue; mais on peut le préparer au moyen de l'orthoxyène chloré dans les deux chaînes latérales $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{array} \right\rangle$ que l'on saponifie. C'est un corps qui fond à $56-60^\circ$ soluble dans l'eau froide et que AzO^3H transforme en phtalide.

L'alcool tolyléique $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} (1) \\ \text{CH}^2\text{OH} (2) \end{array} \right\rangle$ s'obtient par l'action de l'eau sur le chlorure de tolylène (Grimaux); ce sont des aiguilles solubles dans l'eau. L'alcool, l'éther, oxyde cet alcool donne l'acide téréphtalique.

On connaît une glycérine aromatique découverte par M. Grimaux, que l'on obtient en faisant bouillir avec 30 parties d'eau un bromure $C^6H^5-CH-CH-CH^2OH$ dérivé de l'alcool cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CH^2OH$; dans ce bromure chaque Bz est remplacé par OH et on a la glycérine phénylée $C^6H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH$; on n'a pu encore l'obtenir en cristaux; c'est une masse gommeuse, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Corps à la fois phénols et alcools. — La saligénine $C^6H^4 \begin{matrix} OH^{(1)} \\ CH^2OH^{(2)} \end{matrix}$ correspond à l'acide salicylique; elle peut être obtenue par l'amalgame de sodium agissant sur l'aldéhyde salicylique, ou par l'action de l'aniline sur la salicine $C^{13}H^{18}O^7$, qui comme les glucosides sous l'action d'un ferment donnent de la glucose et de la saligénine:



On peut encore la préparer en chauffant 7 parties de phénol avec 3 parties de chlorure de méthylène et 4 parties de soude.

C'est un corps qui fond à 82° , se sublime à partir de 100° en tables rhombiques solubles dans l'eau; par oxydation, il donne l'aldéhyde salicylique $C^6H^4 \begin{matrix} OH \\ CHO \end{matrix}$; les acides minéraux forts le transforment en un résine rouge, et le chlore agissant sur sa solution aqueuse donne le phénol trichloré $C^6H^2Cl^3OH$.

L'alcool paraoxybenzylique $C^6H^4 \begin{matrix} OH^{(1)} \\ CH^2OH^{(4)} \end{matrix}$ se prépare par l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde paraoxybenzylique, ce sont des cristaux fondant à 197° , solubles dans l'eau, l'alcool, se colorant par Fe^2Cl^6 ; son dérivé méthyle est l'alcool anidique $C^6H^4 \begin{matrix} OCH^3 \\ CH^2OH \end{matrix}$.

L'alcool métoxybenzylique $C^6H^4 \begin{matrix} OH^{(1)} \\ CH^2OH^{(3)} \end{matrix}$ s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution d'acide métoxybenzylique conservée acide par addition d' HCl ; ce corps est cristallisé: il fond à 67° , bout à 300° avec décomposition partielle.

L'oxydanthranol $C^6H^4 \begin{matrix} CH^2 \\ CHOH \end{matrix}$; C^6H^3OH est à la fois alcool et phénol; on le prépare en faisant bouillir pendant quelques heures avec H_2 et du phosphore, la quinizarine $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$; $C^6H^2(OH)^2$, qui est un dérivé de l'antraquinone $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$; C^6H^4 .

Ce sont des lamelles rhombiques fondant à 99° , solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable; en le faisant bouillir avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique et de l'acide acétique on obtient l'orthoxyantraquinone.

La déoxyalizarine $C^6H^4 \begin{matrix} COH \\ CH \end{matrix}$; $C^6H^2(OH)^2$ s'obtient en faisant réagir la poudre de zinc sur une solution alcaline d'alizarine; ce sont de grandes lames jaunes fondant à 208 et ne se sublimant pas; elle s'oxyde à l'air et donne l'alizarine.

Ethers oxydes de alcools aromatiques.

Nous citons parmi ces éthers celui qu'on obtient en chauffant l'alcool benzylique avec de l'acide borique il a pour formule $(C^6H^5CH^2)^2O$ c'est l'éther benzylique; on l'obtiendra plus facilement par l'action du chlorure de benzyle sur le benzylate de sodium; c'est un corps stable qui bout à $310 - 315^\circ$. En faisant réagir le chlorure de benzyle sur les alcools on obtient des éthers mixtes. L'éther benzylméthylique $C^6H^5-CH^2-O-CH^3$ bout à 168° . M. Cahours l'a préparé en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le sulfure de benzyle $(C^6H^5)^2S$ en présence de l'alcool méthylique.

L'éther benzyléthylque $C^6H^5-CH^2-O-C^2H^5$ bout à 185° : le choix à froid le redouble en HCl C^2H^5Cl et C^6H^5-CHO , et à une température plus élevée le transforme en C^6H^5-COCl .

Ethers oxydes d'alcools phénols. L'alcool anisique $C^6H^4 \begin{matrix} (CH^2OH) (1) \\ (OC^2H^3) (2) \end{matrix}$, s'obtient en faisant la potasse alcoolique sur l'aldéhyde anisique $C^6H^4 \begin{matrix} CHO \\ OC^2H^3 \end{matrix}$: il y a formation d'acide anisique et d'alcool, on distille le produit et on extrait l'alcool anisique au moyen de l'éther: il se présente en aiguilles fondant à 25° : il bout à 258° . Cet alcool oxydé, donne l'aldéhyde et l'acide correspondants.

L'alcool vanillique $C^6H^3 \begin{matrix} (OC^2H^3) (3) \\ (OH) (4) \\ (CH^2OH) (5) \end{matrix}$ à la fois éther phénol et alcool s'obtient par hydrogénation de l'aldéhyde correspondante, la vanilline $C^6H^3 \begin{matrix} OC^2H^3 \\ OH \\ CHO \end{matrix}$. Ce sont des petits prismes fondant à $103 - 105^\circ$, insolubles dans l'eau chaude que la potasse alcoolique transforme en hydrovanilloïne, et que SO^2H^2 dissout en donnant une coloration rouge violacée.

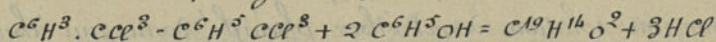
L'alcool pipéronilique $CH^2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C^6H^2 CH^2 OH$ éther d'un diphénol s'obtient en même temps que deux hydropipéroïnes en hydrogénant le pipéronal, aldéhyde correspondante $CH^2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} C^6H^3 - CHO$, par l'amalgame de sodium et retirant le mélange par l'éther; ce sont de longues aiguilles fondant à 51° : la vapeur d'eau le transforme en un hydrate et les oxydants redonnent le pipéronal.

L'alcool coniférique $(CH^3O) - C^6H^3 \begin{matrix} OH (3) \\ C^2H^4OH (1) \end{matrix}$ qui fond à $73^\circ - 74^\circ$, s'extrait de la sève du pin et par l'action des oxydants donne une vanilline artificielle.

Il existe d'autres fonctions appelées anhydrides internes qui résultent de la perte d'une molécule d'eau entre les groupements alcooliques et phénoliques d'une même molécule.

Ainsi par la perte de H^2O dans l'alcool phénol $C^6H^5 \begin{matrix} OH \\ CH^2OH \end{matrix}$ on obtient l'anhydride interne $C^6H^5 \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}$. Le corps $(C^6H^4OH)^2 (COH) (C^6H^5)$ qui est un dérivé du triphénylméthane, où l'hydrogène du méthane est remplacé par OH , et deux groupes phényle

ou, été oxydés, n'existe pas, car dans les circonstances ou il pourrait se former il perd H^2O pour donner l'anhydride interne $(C^6H^4OH) - C^6H^5$ qui est la benzaurine : on l'obtient encore par l'action d'une molécule de phénylchloroforme sur deux molécules de phénol :



on isole la benzaurine en faisant bouillir le produit avec de l'eau. Le Zinc et HCl agissant sur la benzaurine donne le diphenoltriphénylméthane $C^6H^5(C^6H^4OH)^2$.

L'aurine est de même l'anhydride interne du triphénolcarbinol $(C^6H^4OH)^3COH$ qui n'existe pas libre et donne l'aurine $(C^6H^4OH)^2 = \begin{matrix} C-O \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}$ que l'on obtient dans l'industrie en chauffant longtemps à $120-130^\circ$ 1 partie de phénol avec 0,6-0,7 parties d'acide oxalique et $\frac{1}{2}$ partie de SO^4H^2 ; il y a dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; on verse le produit dans l'eau, on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution de soude ; on reprend par SO^4H^2 qui enlève des résines, des dérivés accessoires, on laisse déposer pendant quelques jours ; on chauffe enfin avec HCl , et on obtient l'aurine commerciale employée en teinture ; en la dissolvant et la faisant cristalliser dans l'alcool, on a des prismes à reflets métalliques ; elle donne dans les alcalis une coloration rouge-susine. En la chauffant à 120° avec l'ammoniaque, par le remplacement de 3OH phénoliques par $3AzH^2$, on obtient la paratoluidine $COH(C^6H^4AzH^2)^3$. A une température plus élevée la paratoluidine $COH(C^6H^4AzH^2C^6H^5)^3$.

10^e Leçon.

Ethers Oxydes - Ethers Sels - Quinones.

Les phénols peuvent donner des oxydes comme les alcools ordinaires ; la fonction oxyde de phénol a pour groupement caractéristique $\begin{matrix} C-O-C \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$; on l'obtient dans diverses réactions ; ainsi, si nous distillons du benzoate de cuivre il y a oxydation, et nous obtenons l'oxyde de phényle $C^6H^5-O-C^6H^5$; ce corps se prépare encore en chauffant le phénol avec le sulfate de diazobenzol $C^6H^5Az^2SO^4H + C^6H^5OH = C^6H^5-O-C^6H^5 + Az^2 + SO^4H^2$ ou en faisant agir une molécule de chlorure d'aluminium sur deux molécules de phénol ; on distille et on reprend par l'éther ; on obtient un corps cristallisé, qui fond à 28° bouillit à $252-253^\circ$, d'une odeur agréable de géranium, à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; il est très stable, on n'a pas encore pu le décomposer

ainsi par l'action de PCl_5 l'oxyde d'éthyle est dédoublé. Tandis que l'oxyde de phényle donne des produits de chloruration. L'acide iodhydrique à 250° est sans action ainsi que l'acide chromique en solution acétique; l'acide sulfurique concentré donne un acide disulfoné, et le brome agissant sur une solution de cet éther phényle donne un éther dibromé auquel on donne la formule $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$; cette formule n'a pas encore été vérifiée.

Les naphthols donnent aussi des éthers très stables, mais moins stables cependant que l'éther précédent; ces éthers naphtholiques sont au nombre de deux. L'éther α $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$ s'obtient en chauffant vers $180-200^\circ$ le naphthol avec du chlorure de zinc ou de l'acide chlorhydrique; il s'obtient en lames cristallisées fondant à 108° qu'on peut distiller sans décomposition; une molécule de cet éther avec deux molécules d'acide picrique donnent une combinaison cristallisée en cristaux jaunes fondant à $114-115^\circ$.

L'éther β s'obtient de même en faisant bouillir pendant plusieurs heures le β naphthol avec de l'acide sulfurique concentré, il y a élimination de H_2O entre deux molécules de naphthol $2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}) - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$; ce sont des lames cristallisées fondant à 105° , peu solubles dans l'eau et donnant avec l'acide picrique une combinaison définie, de couleur orangée, fondant à 122° .

Fonction éther oxyde mixte. - Il existe aussi des fonctions éthers oxydes à la fois phénoliques et alcooliques dont les groupements caractéristiques sont $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$. Le plus simple de ces oxydes est l'anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ éther mixte phénylméthylé que l'on obtient en distillant avec de la baryte l'acide anisique $(\text{CO}_2\text{H})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_3)_2$, il se forme du carbonate de baryte; on peut aussi le préparer en distillant avec de la baryte le salicylate de méthyle. M. Cahours l'a obtenu synthétiquement en chauffant à 120° avec de l'iode de méthyle, du phénol additionné de potasse; il se forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ qui réagissant sur CH_3I donne KI et l'anisol. Cet éther bouill. à 151° ; HCl ne l'attaque pas à $120-130^\circ$; à cette température par l'action de HI on obtient du phénol et CH_3I . M. Sylva a montré que l'attaque par l'acide iodhydrique pouvait avoir lieu même à basse température; on peut le distiller sur du zinc en poudre sans altération; c'est un liquide insoluble dans l'eau et doué d'une odeur agréable.

On prépare le phénéthol ou éther éthylphénique $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ par des procédés analogues, par l'action de la baryte sur l'éther salicylique par l'action de la potasse sur un mélange de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ et de phénol; il bouill. à 152° .

Corps à la fois acides et éthers. - Si on fait agir sur du phénol ou de préférence sur du phénol sodé ou potassé de l'acide chloracétique, on obtient l'acide phénylglycolique, à la fois acide et éther $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} - \text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OK} = \text{KCl} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$

cette réaction est identique à celle qui donne l'acide glycolique en faisant agir l'eau ou l'argent humide sur l'acide chloracétique. L'acide phénylglycolique se présente en longues aiguilles soyeuses fondant à 96° , il bout à 285° en se décomposant; c'est un antiseptique; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther; l'action de l'acide azotique donne le dinitrophénol; en faisant agir le brome dans sa solution aqueuse on obtient un acide monobromophénylglycolique; il donne avec la potasse, la soude les composés cristallisés en petites aiguilles, $C^6H^5O-CH^2-CO^2K + \frac{1}{2} H^2O$ et $C^6H^5O-CH^2-CO^2Na + \frac{3}{2} H^2O$

Il existe aussi l'acide phényllaétique dont le groupement caractéristique est $\text{CO}-CH^2$; sa formule est $C^6H^5O-CH^2-\overset{CH^3}{\underset{CO^2H}{|}}$ on l'obtient comme le corps précédent. Ce sont de longues aiguilles fondant à 112° , peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau à chaud, solubles dans l'alcool; avec le perchlore de fer on a une coloration jaune et avec le bromure on obtient l'acide phénylbromolaétique. Ses sels de sodium, de potassium, de calcium sont identiques aux précédents; on obtient facilement son éther éthylique $C^6H^5O-CH^2-\overset{CH^3}{\underset{CO^2C^2H^5}{|}}$; il suffit de faire passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide phényllaétique.

Corps dans lesquels la fonction éther phénol et alcool est répétée deux fois. — En faisant réagir le bromure d'éthylène CH^2Br-CH^2Br sur le phénol en présence de la potasse on a le corps $C^6H^5OCH^2-CH^2-OC^6H^5$ qui fond à 140° , soluble dans l'alcool et l'éther. Il existe toute une série d'éthers des crésols. A chaque naphtol correspond un éther méthylique $C^{10}H^{10}CH^3$; on obtient ces éthers en chauffant la naphtylamine correspondante avec de l'alcool méthylique et du chlorure de zinc; il se dégage de l'ammoniaque; ce sont des huiles aromatiques qui donnent des combinaisons picriques.

Nous signalons aussi l'éther éthylique de l'anthrol: $C^6H^4-\overset{CH^3}{\underset{CH}{|}}-OC^2H^5$ aiguilles qui fondent à $130-140^{\circ}$ et qu'on obtient par l'action de l'iode d'éthyle sur l'anthrol en présence de la potasse.

Guaiacol. L'éther méthylique de la pyrocatechine est le guaiacol dont nous avons déjà parlé; c'est un éther alcool: $OH-C^6H^4(OCH^3)$; on l'obtient par la distillation sèche de la résine de guaiac; on peut le préparer par synthèse en chauffant la pyrocatechine avec de la potasse et du méthylsulfate de potassium $SO^2-\overset{OCH^3}{\underset{OK}{|}}$; il se produit cet éther et du sulfate de potassium.

En le chauffant avec l'acide iodhydrique, il donne CH^3I et de la pyrocatechine; on obtient aussi la pyrocatechine en le fondant avec de la potasse; la poudre de zinc le réduit et donne de l'aniol; il se combine à l'alcool aux alcalis et donne une coloration verte avec le perchlore de fer.

Vératrol. — L'éther diméthylique de la pyrocatechine $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OCH}^3$ ou vératrol s'obtient en fondant l'acide vératrique $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{OCH}^3)^2 \text{CO}^2\text{H}$ avec de la potasse; il y a perte de CO^2 .
Les éthers méthyliques de la résorcine et de l'hydroquinone s'obtiennent par le même procédé.

Améthol — Il existe des éthers phénoliques qui possèdent en même temps la fonction hydrocarbure non saturé: nous citerons comme exemple l'améthol $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ ^{allyle.} qu'on trouve un terpène dans l'essence d'anis, on l'obtient en chauffant avec de la potasse, l'acide paraméthoxyphénylrotonique $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$, il est cristallisé en lamelles fondant à 21° ; il bouillit à 232° , peu soluble dans l'eau soluble dans l'alcool et l'éther; comme tous les corps non saturés, il se polymérise facilement sous l'action du chlorure de zinc en anisoline, aiguilles fondant à 140° et en méthanthol qui fond à 132° . En le chauffant à 230° avec de la potasse on obtient l'acide paracoxybenzoïque et l'allol ou allylphénol; traité par l'acide chromique et l'acide sulfurique, il se détruit en donnant de l'acide acétique et de l'acide anidique.

Eugénol. — L'eugénol est l'éther méthylé de l'allylphénol; sa formule de constitution est $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^3\text{OH} - \text{C}^6\text{H}^3\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$. On le trouve dans l'essence de girofles, l'essence de cannelle; on peut le préparer en réduisant l'alcool coniférique par l'amalgame de sodium, H remplace alors OH. On l'extrait de l'essence de girofles en la traitant par la potasse; on décante l'huile et on précipite l'eugénol par un acide.

Cet éther a une odeur de girofle; il bouillit à 247° , il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il ne réduit pas la liqueur de Fehling, il réduit l'azotate d'argent ammoniacal; fondu avec la potasse il donne $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^4$, acide protocatechique. Par l'action du permanganate de potasse on oxyde le groupe allyle et on a l'acide vanillique.

Ethers-sels des phénols. Les phénols peuvent non seulement donner des éthers oxydes, mais ils peuvent aussi, comme les alcools, donner avec les acides minéraux des éthers-sels; les conditions de formation sont les mêmes que pour les alcools, mais les réactions sont en général plus difficiles. En chauffant directement les phénols avec les acides, on a une transformation partielle de phénol en éther, mais la limite d'éthérification est de 6 à 10% pour les différents phénols, c'est-à-dire qu'elle est voisine de celle des alcools tertiaires dont le groupement fonctionnel se rapproche du reste par ses autres propriétés de la fonction phénol.

On les obtient d'une manière générale par l'action des chlorures d'acides sur les phénols correspondants $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH} + \text{CH}^3\text{COCl} = \text{C}^6\text{H}^5\text{O}(\text{CH}^3\text{CO}) + \text{HCl}$.

Il est à remarquer que l'éthérisation des alcools ordinaires réussit parfaitement en employant HCl, tandis que par l'action de cet acide sur les phénols, on n'obtient que de petites quantités d'éther.

L'acétate de phényle dont nous venons de donner une préparation s'obtient aussi en faisant réagir le phosphate de phényle sur l'acétate de potassium et l'alcool, il y a double échange; on peut encore le préparer par l'action de l'acétate de plomb sur le phénol en présence du sulfure de carbone, ou en chauffant un mélange d'acétamide et de phénol.

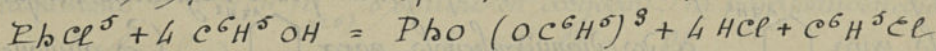
C'est un liquide bouillant à 193° , qu'on peut facilement saponifier par la potasse. Chauffé avec l'aniline, il donne du phénol et de l'acétanilide $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5O \end{matrix} \cdot AzH$; cette réaction prise parallèle à celle qui donne l'acétamide par l'action de l'ammoniaque sur l'acide acétique. En le faisant agir sur une solution alcoolique de sulphydrate de potassium on a un diacétate de potassium.

Le succinate de phényle s'obtient par la réaction générale en faisant agir le chlorure de succinyle sur le phénol; lames fondant à 118° et bouillant à 330° .

Le carbonate de phényle $CO(OC^6H^5)^2$ se prépare en chauffant en vase clos à 140° de l'oxychlorure de carbone avec du phénol; aiguilles soyeuses solubles dans l'alcool fondant à 70° .

Le carbonate mixte de phényléthyle $CO \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^6H^5 \end{matrix}$ s'obtient par l'action du phéniolate de potassium sur l'éther chlorocarbonique. On a décrit plusieurs borates entre autres C^6H^5OBeO (M. Schiff) obtenus en chauffant du phénol et de l'acide borique; ce sont des masses vitreuses insolubles dans la plupart des dissolvants et dont la composition n'est pas parfaitement définie.

Le phosphate phénilique $PO(OC^6H^5)^3$ est un très beau corps que l'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol:



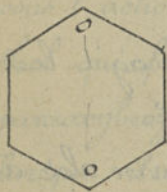
on distille; le chlorure de phényle passe facilement; le phosphate est cristallisable dans l'alcool ou l'éther, on lave les cristaux à la soude qui s'empare du phénol; ce sont des aiguilles fondant à 45° ; il bout au-dessous de 350° ; l'acide sulfurique concentré le dissout sans altération.

En faisant agir l'anhydride phosphorique sur le phénol, on obtient un phosphate diphénylé encore acide $PO \begin{matrix} (C^6H^5O) \\ OH \end{matrix}^2$ (qu'on peut obtenir en faisant bouillir le phosphate de phényle avec de la baryte); on obtient en même temps $PO \begin{matrix} OC^6H^5 \\ (OH) \end{matrix}^2$; l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le phénol donne $PO \begin{matrix} (OC^6H^5) \\ Cl \end{matrix}^2$ qui repzis par l'eau donne encore $PO \begin{matrix} (OC^6H^5) \\ OH \end{matrix}^2$. Ces acides sont cristallisés, et donnent des sels définis.

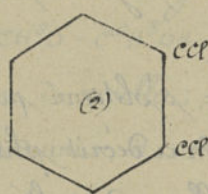
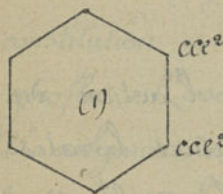
Les naphtolols donnent des éthers comme les alcools et les phénols ; les éthers acétiques α et β du naphtol s'obtiennent par l'action de $\text{C}_2\text{H}_3\text{COCl}$ sur le naphtol correspondant ; ces éthers sont décomposables par ébullition prolongée avec l'eau. Le premier fond à 46° le second à 70° . Il existe un carbonate double de méthyle et de naphtyle en tables rhombiques des benzoates, des phosphates de naphtyle.

Quinones.

Le noyau benzénique présente comme caractère particulier qu'il peut prendre deux atomes d'hydrogène remplaçables par deux atomes d'oxygène, et non pas par un seul comme dans la série grasse ; on a été amené à supposer que ces deux atomes oc-



cupaient toujours la position para de plus, on est tenté d'admettre que les doubles liaisons de la chaîne ont été rompues et que les 2 atomes d'oxygène sont unis directement par une de leurs valences ; en effet, si les quinones renfermaient deux groupes carbonyles et avaient pour

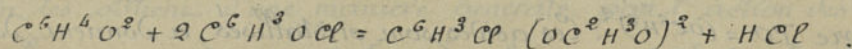


formule $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$ c'est-à-dire présenteraient deux fois le groupement alcoolique en faisant agir sur ces composés PCl_5 ; on devrait obtenir une benzine chlorée ayant pour formule (1) ; or on obtient une benzine dichlorée (2) ; cette réaction semble confirmer la formule de saturation que

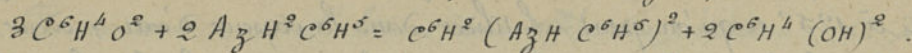
nous donnons aux quinones dont les propriétés montrent en outre que ce ne sont pas des diacétones.

Préparation Générale. — Les quinones s'obtiennent par l'oxydation des dérivés para des hydrocarbures aromatiques. Ces para-dérivés se prêtent seuls à la formation des quinones ; on pourra donc les préparer par l'oxydation des paradiphénols $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ des amidophénols para $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})$ et des diamidophénols para $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$. Les quinones réduites donnent des hydroquinones ou paraoxyphénols ; cette transformation ne se fait pas du premier coup, on obtient comme composés intermédiaires des combinaisons moléculaires de quinones et de phénols appelés quinhydrones.

Les quinones sont en général colorées en jaune ; elles sont volatiles avec la vapeur d'eau ; la quinone proprement dite se sublime facilement. Le chlore les attaque facilement en donnant des produits de substitution ; HCl réagissant sur les quinones donne des dérivés chlorés $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$; on a des substitutions identiques avec HBr , les chlorures, les bromures d'acides :



Les quinones se combinent directement avec l'ammoniaque et les amines ; ainsi avec l'aniline on a la réaction suivante avec production d'hydroquinone :



Quinone proprement dite $C^6H^4O^2$. - La quinone proprement dite s'obtient : 1.° par l'action du mélange chromique ou du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide quinique. 2.° par l'oxydation de l'hydroquinone, de l'aniline ou de l'aniline parasulfoné et d'un grand nombre de substances aromatiques ; 3.° en décomposant par l'eau le corps $C^6H^4(2CrO^2)$. Pour le préparer au moyen de l'aniline, on dissout une partie d'aniline dans 8 parties d'acide sulfurique, on ajoute 30 parties d'eau et on refroidit ; on ajoute ensuite 3,5 parties de MnO^2 pulvérisé ; on laisse reposer et on chauffe à 35° ; on reprend par l'éther qui dissout la quinone et laisse le noir d'aniline formé ; on évapore la distillation étherée de quinone et on purifie par sublimation.

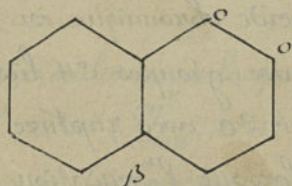
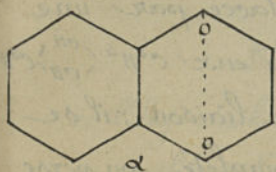
La quinone chauffée a une odeur pénétrante rappelant un peu celle du chlore, elle fond à $115^\circ 5$; on peut la sublimer, puis la distiller sans décomposition ; elle est soluble dans l'eau à chaud, peu soluble à froid. L'acide azotique concentré la transforme à chaud en acide oxalique et en acide picrique ; l'oxygène de l'air attaque la quinone en solution alcaline et donne l'acide tannomelonique : Le chlore la transforme surtout en trichloroquinone $C^6HCl^3O^2$ et en chloranyle $C^6Cl^4O^2$ qui se forme encore dans beaucoup d'autres réactions.

L'acide iodhydrique, l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique la transforment en hydroquinone en passant par la quinhydrone ; elle se combine directement à l'aniline, au phénol, au pyrogallol. En la faisant bouillir avec l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, on a l'acétate d'hydroquinone $C^6H^4O^2(C^2H^3O)^2$.

La toluquinone $C^6H^3(CH^3)O^2$ s'obtient en oxydant la paratoluïdénediamine ; ce sont des aiguilles dorées volatiles, fondant à 69° à odeur faible de chlore.

La phlorone, ou paraoxyloquinone $C^6H^2(CH^3)_{(1,4)}O^2_{(2,5)}$ s'obtient en traitant par le bioxyde de manganèse et SO^4H^2 la partie du créosol du goudron de houille qui passe à la distillation entre 200 et 220° . On l'obtient aussi par l'oxydation du paradiamidoxylène, ce sont de belles aiguilles fondant à 125° , l'acide sulfureux la transforme en hydrophlorone.

Naphthoquinones. - Il existe deux naphthoquinones auxquelles on attribue les formules (α) et (β) : la formule de la seconde n'est pas certaine.




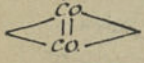
La quinone α serait la véritable quinone, la quinone β serait une diacétone ; la

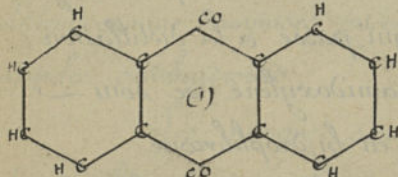
naphthoquinone (α) s'obtient en traitant la naphthaline par l'acide chromique en solution acétique ou l' α naphtylènediamine par le mélange chromique; ce sont des aiguilles anorthiques fondant à 125° et qu'on peut volatiliser dans la vapeur d'eau; odeur de la quinone; sa solution dans les alcalis est brune. L'acide iodhydrique et le phosphore la réduisent en paradinaphtol.

La (β) naphthoquinone s'obtient en traitant par le mélange chromique, l'amido (β) naphthol; ce sont des aiguilles rouges fondant à $115 - 120^\circ$ en se décomposant; elle se distingue de la précédente par sa couleur et l'absence d'odeur et de volatilité avec la vapeur d'eau; SO_2 et HI la transforment en β naphthohydroquinone; oxydée longtemps par MnO_4H et AzO_3H concentré elle donne l'acide phthalique.

11^e Leçon.

Quinones, (Suite).

Anthraquinone. — L'anthraquinone est la plus importante des quinones au point de vue des résultats pratiques qu'elle fournit; il est toutefois probable qu'elle n'appartient pas réellement au groupe des quinones proprement dites. Nous avons en effet admis pour les quinones (qui jouissent de propriétés oxydantes particulières) le groupement caractéristique : cette supposition est vérifiée par les réactions générales des quinones; il n'en est plus de même de l'anthraquinone; par analogie avec les quinones véritables, on pourrait être tenté d'admettre pour groupement caractéristique  mais les synthèses qu'on a faites et l'ensemble de ses propriétés, ne le permettent pas et conduisent à considérer l'anthraquinone comme une diacétone dont la formule de saturation est: (1).



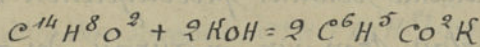
Préparation. On l'obtient par l'oxydation de l'anthracène: on fait agir sur l'anthracène, dissous dans de l'acide acétique cristallisable, de l'acide chromique en solution acétique; la réaction est rapide; la couleur brune de l'acide chromique est remplacée par une coloration verte; l'oxydation porte sur les deux groupes CH liés entre eux $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^4$; les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par 2O avec rupture d'une liaison; il se forme de l'acétate de sesquioxyde de chrome, lorsque l'oxydation est complète, on verse

le liquide dans l'eau ; l'antraquinone se précipitera ; on peut le purifier par sublimation, ou en la faisant cristalliser dans l'alcool.

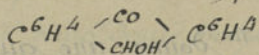
Formations . . . On l'obtient dans différentes réactions : 1° dans la distillation sèche du benzoate de calcium, on obtient, comme pour les acides monobasiques de l'acétone $C^6H^5O - C^6H^5$; mais il peut y avoir une réaction plus compliquée, celle que donnent deux molécules d'acide benzoïque par la perte de deux molécules d'eau : $C^6H^4 \begin{matrix} H & CO & OH \\ | & | & | \\ CO & OH & - C^6H^4 & H \end{matrix}$, on voit qu'il reste l'antraquinone ; 2° il se forme encore dans la distillation de l'acide benzoïque avec l'anhydride phosphorique ; 3° dans la distillation avec le même anhydride de l'acide orthobenzoïlbenzoïque $C^6H^4 \begin{matrix} H & CO & C^6H^4 & CO & OH \\ | & | & | & | & | \end{matrix}$, en présence du chlorure d'aluminium ; 4° pour l'oxydation de l'orthotolylbenzoïle au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique ; dans l'orthotolylbenzoïle qui a pour formule $C^6H^5 - CO - C^6H^4 - CH^3$ le groupe CH^3 est transformé en CO^2H puis il y a élimination de H^2O ; 5° On la produit aussi en chauffant avec de la poudre de zinc un mélange de benzine et de chlorure de phthalyle ; c'est un produit accessoire de l'action de chlorure d'aluminium sur le même mélange ; on a admis pendant longtemps que le chlorure de phthalyle avait pour formule de constitution $C^6H^4 \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix}$; s'il en était ainsi dans la réaction précédente, ce corps devrait donner une grande quantité d'antraquinone tandis qu'on en a fort peu et beaucoup d'un autre corps la phthalophénone ; on doit donc admettre comme formule du chlorure de phthalyle $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} (C^6H^5)^2 \\ | \\ O \end{matrix}$; on ne sait si l'antraquinone produite provient d'une transposition ou de l'idomère $C^6H^4 \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix}$ qui pourrait exister en petite quantité dans le chlorure de phthalyle, $C^6H^4 \begin{matrix} COCl \\ | \\ CO \end{matrix} O$.

Propriétés . . . L'antraquinone se sublime facilement : ce sont des aiguilles jaunes d'or orthorhombiques qui fondent à 273° ; 100^{gr} d'alcool absolu en dissolvent 0,05 à 18° ; on peut cependant la faire cristalliser dans l'alcool ; elle est plus soluble dans le toluène.

C'est un corps très stable que les oxydants attaquent très difficilement ; à 200° la potasse alcoolique ne l'attaque pas ; ce n'est qu'en chauffant à 250° qu'on obtient de l'acide benzoïque par une réaction inverse de celle qui nous l'a donné :



En le chauffant avec de la soude et de la poudre de zinc, on a l'anthranol :



L'action simultanée de la poudre de zinc et de l'ammoniaque donne l'anthranol et l'hydranthranol $C^6H^4 \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CHOH \end{matrix} C^6H^4$. L'acide iodhydrique et le phosphore le transforment en anthranol, puis en anthracène, avec PCl^5 et $POCl^3$ on a le trichloroanthracène.

Il semblerait que $C^6H^4 \cdot \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ C^6H^4 peu donner un tétrachlorure $C^6H^4 \cdot \begin{matrix} CCl^2 \\ CCl^2 \end{matrix}$ C^6H^4 ; mais comme l'hydrate d'anthracène correspondant est très peu stable, à fortiori ce chlorure se décomposera il se forme du chlore qui attaque la molécule en partie et finalement on a un trichlorure $C^6H^3 \cdot \begin{matrix} CCl \\ CCl \\ CCl \end{matrix}$ C^6H^4 . La réaction n'est donc pas la même que pour les quinones proprement dites ou 20 sont remplacés par 2 Cl.

Le brome n'agit pas, à froid, à chaud il donne la dibromoanthraquinone ; l'acide sulfurique à chaud donne des acides mono et disulfonés corps importants pour la fabrication de l'alizarine.

Pour montrer l'existence de l'anthraquinone dans un mélange, on le traitera par l'amalgame de sodium et l'éther absolu, puis on ajoutera quelques gouttes d'eau ; on verra apparaître une coloration d'un beau rouge vif, rouge sang qui disparaît en ajoutant à l'air ; si on traite le mélange par l'amalgame de sodium et l'alcool absolu, on a une coloration verte. Le meilleur caractère est celui obtenu en faisant fondre avec la potasse l'acide anthraquinone-sulfoné : on a une coloration violette due à la formation de dioxyanthraquinone ou alizarine qui s'en dissout dans la potasse.

A l'isocanthracène, isomère de l'anthracène correspond l'isocanthraquinone longues aiguilles fondant à 211° ; on l'obtient en masse blanche en fondant avec la potasse l'acide sulfoconjugué.

Le phénanthrène, autre isomère de l'anthracène donne la phénanthraquinone $\begin{matrix} C^6H^4 \cdot CO \\ C^6H^4 \cdot CO \end{matrix}$ prismes d'un jaune d'or qu'on obtient en oxydant le phénanthrène par l'acide chromique en solution acétique. Ce corps fond à 198° ; il peut distiller sans décomposition peu soluble dans l'eau à froid, un peu plus à chaud, soluble dans l'acide acétique cristallisable, dans l'acide sulfurique qu'il colore en vert foncé. En l'oxydant au moyen du permanganate de potasse et de SO^4H^2 , il donne l'acide diphénique $\begin{matrix} C^6H^5 \cdot CO^2H \\ C^6H^5 \cdot CO^2H \end{matrix}$.

En le faisant bouillir avec de la soude on a un acide plus oxydé que le précédent ; la potasse concentrée donne le phénanthrène quinhydrone ; il est facilement réductible et fixe H pour donner de l'hydrophénanthrène quinone.

Les méthylantracènes donnent par oxydation ménagée des méthylanthraquinones ; si l'oxydation était trop vive on aurait des acides par la transformation des groupes CH^3 en CO^2H .

Le fluoranthrène $C^{15}H^{10}$ donne une quinone $C^{15}H^8O^2$; aiguilles rouges fondant à 188° .

Le chrysoène donne la chrysoquinone $C^{18}H^{10}O^2$.

Fonctions quinones chlorées. - En traitant la quinone par le bioxyde de

manganèse et HCl ou par le chlore, il y a transformation de $C^6H^4O^2$ en $C^6H^2Cl^2O^2$; c'est le premier terme de la réaction, mais les autres sont connus; il y a deux dichloroquinones, une tri et une tétrachloroquinones $C^6Cl^4O^2$ qu'on appelle chloranyle.

On prépare la monochloroquinone en distillant du quinate de cuivre avec MnO^2 , $NaCl$ et SO^4H^2 ou par l'oxydation de la chlorohydroquinone $C^6H^2ClO^2$, elle fond à 57° ; ce sont des cristaux jaune-orangé qui se subliment dans les flacons à la façon du camphre; elle se dissout dans SO^4H^2 en le colorant en noir, l'acide sulfurique la transforme en chlorohydroquinone; HCl peut se fixer sur la chloroquinone et on a la quinone dichlorée. Avec l'aniline en solution alcoolique elle donne une combinaison en lames cristalline noires à reflets métalliques.

Il existe deux quinones dichlorées: 1° L' α dichloroquinone $C^6H^2Cl_{2.5}^2O_{1.4}^2$ s'obtient en distillant le quinate de cuivre avec du peroxyde de manganèse $NaCl$ et SO^4H^2 , ou en traitant la benzine par l'acide hypochloreux; lames clinorhombiques, d'un jaune foncé foncé, fondant à 159° , solubles dans l'alcool; 2° La β dichloroquinone $C^6H^2Cl_{2.5}^2O_{1.4}^2$ s'obtient par l'action de AzO^3H fumant sur le trichlorophénol; ce sont de longs prismes jaunes, sublimables, qui fondent à 120° .

La quinone trichlorée, lames jaunes fondant à 165° s'obtient par l'action de ClO^3K et HCl sur l'acide phénolsulfoné.

Le chloranyle $C^6Cl^4O^2$, corps jaune, volatil, facile à sublimer comme la quinone, se produit dans beaucoup de réactions chlorantes et oxydantes, en faisant passer un courant de chlore dans de l'isatine chlorée; par l'action de HCl et ClO^3K sur le phénol; par l'action de l'acide azotique fumant sur le phénol perchloré C^6Cl^5OH , et au moyen du tétrachlorure de benzine qui fond à 137° . L'action de PCl^5 sur le chloranyle donne le chlorure de Julin; les réducteurs le transforment en tétrachlorohydroquinone.

Les quinones bromées sont d'un jaune d'or.

Corps phénols et quinones. - On ne connaît pas d'une façon certaine de ces corps qui dérivent de la quinone proprement dite, si ce n'est la trioxyquinone $C^6H^4O^5$ ou $C^6H(OH)^3O^2$, lamelles foncées qu'on obtient en chauffant avec HCl pendant 3 heures à 150° le chlorhydrate d'amidodiimidoreosorcine $C^6H(AzH^3)(AzH^2)(OH)^2$.

À côté de ces combinaisons quinones-phénols nous plaçons des corps dont la structure est mal établie, et qui sont sans doute des simples combinaisons moléculaires de phénols et de quinones, comme la phénoquinone $C^6H^4O^2$, 2 C^6H^5OH , corps très peu stables dont on peut facilement extraire les composants; ce sont des cristaux rouges très volatiles fondant à 171° ; solubles dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, qu'on obtient

par l'oxydation incomplète du phénol, ou en mélangeant la quinone avec le phénol.

La quinhydrone ou l'hydroquinone verte $C^6H^4O^2$, $C^6H^6O^2$ peut s'obtenir par combinaison directe de la quinone avec l'hydroquinone, molécule à molécule, ou par hydrogénation imparfaite de la quinone; ce sont des cristaux verts par réflexion, rouges par transmission qu'on peut sublimer presque sans décomposition, insolubles dans l'éther du pétrole.

La pyrogalloquinone $C^{18}H^{14}O^8$ s'obtient par l'union directe d'une molécule de quinone et de 2 molécules de pyrogallol, ou en abandonnant à l'air une solution argentique d'acide pyrogallique. La série de la naphthaline donne une oxy-naphthoquinone qu'on obtient en faisant bouillir avec HCl l'oxymidonaphthol; ce sont des aiguilles jaunes fondant à 180° avec décomposition, se sublime sans décomposition. Cette même série donne deux dioxy-naphthoquinones $C^{10}H^4O^2(OH)^2$; la quinone et aiguilles rouge-brun qui avec les alcalis donnent une coloration vert-foncé, s'obtient en chauffant à 180° avec AzO^2H l'amido-oxy-naphthoquinone.

La quinone ou naphthazarine est importante dans l'histoire de la synthèse organique; on crut longtemps que l'alizarine était un dérivé de la naphthaline: M^r Roussin qui parvint à préparer la naphthazarine crut avoir fait la synthèse de l'alizarine car ces deux matières se ressemblent étrangement, mais les propriétés tinctoriales de la naphthazarine sont loin de valoir celles de l'alizarine; ce sont des cristaux rouges dont on se sert pour teindre en bleu, en violet les étoffes mordancées à l'alumine.

On prépare la naphthazarine en chauffant à 200° l' α -dinitronaphthaline dissous dans SO^4H^2 et additionné d' $\frac{1}{10}$ d'acide fumant; à 200° on ajoute du zinc en poudre, il se produit une vive réaction; on ajoute de l'eau, et la naphthazarine se précipite; elle est peu soluble dans l'éther bouillant, elle colore les alcools en rouge et les alcalis en bleu de bleuét. L'action du zinc en poudre régénère la naphthaline.

La trioxy-naphthoquinone se prépare par le même procédé.

Il existe deux oxyanthraquinones $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C^6H^3(OH)$ qui a proprement parler ne sont pas des quinones. L'ortho ou érythrooxyanthraquinone s'obtient en même temps que son isomère en chauffant fortement un mélange de phénol, d'acide phthalique et d'acide sulfurique $C^6H^3 \begin{matrix} H^2 \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} OH$ ou en oxydant par MnO^2 et SO^4H^2 l'oxydanthranol $C^6H^4 \begin{matrix} CH^2 \\ CHOH \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} OH$. Ce sont des aiguilles orangées fondant à 190° , sublimables solubles dans la soude caustique.

La seconde ou méta aiguilles jaunes dont on a déjà vu une préparation, s'obtient encore en fondant avec de la potasse l'acide anthraquinonesulfonique, ou par

la fusion de la métabromanthraquinone ; AzO^3H la transforme en acide phthalique, et l'action de HI et du phosphore donne l'anthrol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}} \\ \text{C}^{\text{H}} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^8\text{OH}$.

Les dioxyanthraquinones sont nombreuses, la théorie en indique 10 : elles sont toutes connues, mais la plus importante est l'alizarine.

Alizarine. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})_{1,2}$; on la connaît depuis longtemps ; mais on lui attribuait une formule en C^{10} . On l'a longtemps extraite de la racine de garance ; mais cette industrie tend à disparaître depuis qu'on la prépare par synthèse. La racine de garance renferme le glucoside de la garance, ou acide ruberythrique $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ qui sous l'action d'un ferment de la garance, d'acides faibles ou d'alcalis se dédouble en $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4$, en $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ et eau, contrairement à la manière ordinaire de se dédoubler des glucosides : $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}^{11} = \text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^4 + \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 + \text{H}^2\text{O}$. On pulvérise grossièrement la racine, on la dessèche, on l'épuise par l'eau chargée d'acide sulfureux ; l'eau renferme en dissolution les glucosides, purpurine, alizarine, etc, etc : elle a une couleur jaune, on traite par HCl , on chauffe à $50-60^\circ$; il se dépose un précipité de purpurine ou trioxyanthraquinone ; on porte à l'ébullition le liquide filtré, il se précipite de l'alizarine mélangée à une matière verte : ce précipité constitue l'alizarine verte du commerce ; on en extrait l'alizarine en la dissolvant dans l'alcool, l'éther, ou mieux l'éther du pétrole (qui passe à 150°) ; on agite cette dissolution étherée avec une solution de soude qui dissout l'alizarine que l'on précipite ensuite par un acide même faible car c'est un phénol ; on obtient ainsi une poudre jaune mélange d'alizarine et d'alizarate de sodium très acide ; on filtre, on sèche, on sublime, et on a l'alizarine pure.

On peut la préparer par la fusion avec de la potasse de la dibromanthraquinone. Ce procédé industriel a été découvert par M. M. Græbe et Liebermann, élèves de M. Böyer : pour en faire la synthèse ils ont commencé par chercher à quel carbone se rapportait l'alizarine ; en faisant agir la poudre de zinc sur de l'alizarine extraite de la garance, ils ont obtenu l'anthracène : ils sont donc ensuite partis de ce carbone ; en l'oxydant, ils ont préparé l'antraquinone, dans laquelle ils ont introduit deux atomes de Br qu'ils ont ensuite remplacés par 2OH ; on pourrait ainsi obtenir l'une des 10 dioxyanthraquinones possibles : ce fut l'alizarine qu'ils obtinrent. - Aujourd'hui, on attaque l'antraquinone par SO^4H^2 fumant ; il se produit les acides anthraquinones mono ou disulfonés qui fondus, tous deux, avec de la potasse, donnent de l'alizarine.

Formations : L'alizarine se forme encore : 1^o par la fusion avec de la potasse de la nitroanthraquinone ; 2^o par la fusion de la pyrocatechine avec l'anhydride

phthalique ; 3° en traitant l'acide fusigallique par l'amalgame de sodium.

On l'obtient abondamment dans le commerce sous forme de pâte jaune qui renferme environ 10 à 20 % d'alizarine et d'autres oxyanthraquinones. Pour l'avoir pure on traite cette pâte par la soude caustique et on précipite par un acide, même faible, par un courant d'acide carbonique par exemple ; la purpurine reste en dissolution ; on sublime pour achever la purification : l'alizarine se sublime à 110°, c'est un moyen de la séparer de la flavopurpurine et de l'anthrapurpurine qui se subliment à 160°.

L'alizarine se présente en aiguilles rouges fondant à 289°-290° très peu soluble dans l'eau ; ($\frac{3}{10000}$ à 100° et $\frac{3}{100}$ à 150°) cette solubilité est suffisante pour qu'on puisse se servir de la dissolution d'alizarine pour teindre les étoffes. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis ; l'acide azotique la transforme en acide phthalique ; fondue avec de la potasse elle donne l'acide benzoïque et de l'acide protocatechique ; la poudre de zinc agissant sur une solution alcaline d'alizarine le transforme en désoxyalzarine $C^{14}H^8(OH)^2O$. Elle tire son importance industrielle de la propriété qu'elle a de se fixer sur les étoffes mordancées à l'alumine ou au fer ; on obtient des couleurs variables suivant le degré de concentration des mordants, et suivant le titre des mélanges en fer et alumine.

Il existe des trioxyanthraquinones, la purpurine, l'idopurpurine, etc. corps moins connus que les précédents ; des tétraoxyanthraquinones et jusqu'à l'hexaoxyanthraquinone ou acide fusigallique $(OH)^2C^6H(\overset{CO}{\parallel})C^6H(OH)^3$.

La purpurine $C^6H^4(\overset{CO}{\parallel})C^6H(OH)^3$ existe dans la racine de garance à côté de l'alizarine ; elle prend naissance par l'oxydation de l'alizarine et de la quinizarine au moyen du peroxyde de manganèse et de SO^4H^2 à 150°. Ce sont des prismes d'un jaune-rougeâtre, facilement fusibles et qu'on peut sublimer en les altérant partiellement ; elle est plus soluble dans l'eau que l'alizarine, facilement soluble dans l'alcool et l'éther ; elle donne un précipité rouge pourpre avec l'eau de chaux ou de baryte ; la poudre de zinc la transforme sous l'action de la chaleur en anthracène.

12^e Leçon.

Aldéhydes. Acétone

Les aldéhydes aromatiques comme les aldéhydes de la série grasse, ont

pour groupement caractéristique (CHO) ; on les obtient d'une manière générale :

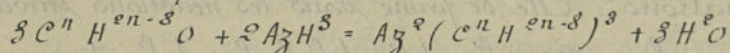
1^o Par l'oxydation ménagée des alcools primaires, aussi l'alcool benzylique $C^6H^5 \cdot CH^2OH$ par la perte de H^2 donne l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5 \cdot CHO$;

2^o En faisant bouillir longtemps avec de l'eau le chlorure correspondant ($CHCl^2$) .

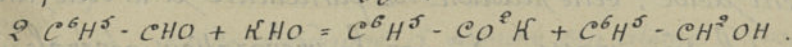
3^o En partant du groupe fonctionnel chlorure non plus correspondant à l'aldéhyde, mais à l'alcool (CH^2Cl) ; par l'action de l'eau et en neutralisant l'acide chlorhydrique formé par un oxyde quelconque ; on obtient ainsi l'alcool correspondant, et si l'on a eu soin de mettre en oxydant AzO^3H étendu ou $(AzO^3)^2Pb$ on obtiendra encore une aldéhyde : ainsi $C^6H^5CH^2Cl$ par cette réaction donne C^6H^5CHO .

4^o Par l'action du chlorure de chromyle sur les carbures à chaîne latérale, par exemple le toluène $C^6H^5 \cdot CH^3 + CrO^2Cl^2$; il se forme une combinaison métallique que l'eau détruit pour donner l'aldéhyde benzoïque ; cette réaction est générale .

Propriétés générales. — Les aldéhydes sont des liquides volatiles peu solubles dans l'eau, à l'alcool, l'éther ; elles s'unissent avec bisulfites alcalins pour donner des combinaisons cristallisées : cette propriété est utilisée pour leur purification ; on décompose ces combinaisons par l'eau, un carbonate alcalin ou un acide, et on obtient l'aldéhyde pure. Les aldéhydes aromatiques réduisent pour la plupart les solutions des métaux facilement réductibles ; mais cette réduction est moins facile qu'au moyen des aldéhydes de la série grasse ; elles réduisent très mal la liqueur de Fehling. Elles se combinent à l'ammoniaque avec élimination d'eau, tandis que les aldéhydes de la série grasse se combinent à l'ammoniaque sans élimination d'eau



En les chauffant avec la potasse, on a un acide et un alcool ; il y a oxydation d'une part, desoxydation de l'autre : cette réaction générale est due à Cannizzaro si l'on a employé pour préparer l'alcool benzylique



Aldéhyde benzoïque. — La plus importante des aldéhydes aromatiques est l'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères, $C^6H^5 \cdot CHO$, on la connaît depuis longtemps ; elle se forme dans la fermentation particulière de l'amygdaline, glucoside contenu dans les amandes douces ; celles-ci renferment en outre un ferment l'émulsine qui a la propriété de dédoubler l'amygdaline en acide cyanhydrique aldéhyde benzoïque

et glucose $C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^6H^5 \cdot CHO + CAzH + AzH + 2C^6H^{12}O^6$

L'acide cyanhydrique que renferme toujours l'aldéhyde benzoïque l'empêche de s'oxyder, au contact de l'air pour donner de l'acide benzoïque. Pour préparer cette aldéhyde au moyen des amandes amères, on commence par les concasser et les comprimer à une douce température; on en forme ainsi des tourteaux, que l'on broie et que l'on fait bouillir pendant longtemps, avec dix fois leur poids d'eau; on laisse reposer pendant douze heures, puis on ajoute une nouvelle quantité de tourteaux non bouillis ($\frac{2}{3}$ de ce qu'on a porté à l'ébullition), l'ébullition a empêché la fermentation, qui s'opère sous l'action des tourteaux non chauffés, on laisse la fermentation s'effectuer pendant douze heures, puis, on distille dans un courant de vapeur d'eau; l'aldéhyde est entraîné avec $HCAz$ et se condense en un liquide huileux; on le sépare de l'eau; cette eau contient la majeure partie de $HCAz$ et un peu d'aldéhyde; on l'emploie en médecine sous le nom d'eau distillée d'amandes amères (*aqua amygdalarum amaram, aqua laurocerasi*); on obtient ainsi 1,5 ou 2 p% d'essence d'amandes amères; elle n'est jamais complètement pure, car elle renferme toujours de l'acide cyanhydrique. Pour la purifier, on peut la rectifier après l'avoir agitée avec un peu de chlorure de fer et de chaux hydratée, ou en passant par sa combinaison cristallisée avec les bisulfites alcalins.

La plus grande quantité de l'aldéhyde benzoïque employée se prépare par des procédés purement chimiques, en particulier par la troisième réaction générale indiquée; l'action du chlore sur le toluène à l'ébullition donne $C^6H^5 \cdot CH^2Cl$ qui attaque par l'eau et l'azotate de plomb donne l'aldéhyde benzoïque. Comme il se forme en même temps du toluène chloré $C^6H^4Cl \cdot CH^3$, son odeur est moins agréable que celle de l'aldéhyde préparée au moyen des amandes amères. On la purifie en passant par la combinaison cristallisée avec le bisulfate de soude.

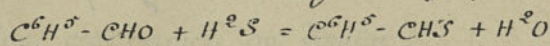
Formations. Elle se forme dans les réactions suivantes: 1° par l'oxydation de l'alcool benzylique; 2° par l'oxydation de l'alcool ou de l'acide cinnamique $C^6H^5 \cdot CH=CH \cdot CO^2H$; 3° par l'oxydation de la dibenzylamine $AzH(C^6H^5 \cdot CH^2)^2$ et de la tribenzylamine $Az(C^6H^5 \cdot CH^2)^3$; 4° par la réduction de l'acide benzoïque par l'action prolongée de l'amalgame de sodium en solution légèrement acide, cette réaction est particulière à la série aromatique et ne se rencontre pas dans la série grasse; 5° par la préparation générale des aldéhydes dans la série grasse; distillation de benzoate et de formiate de calcium; 6° par la réduction du chlorure de benzoyle $C^6H^5 \cdot COCl$ au moyen de l'hydruite de cuivre qui restitue H à Cl; 7° en traitant le cyanure de benzoyle $C^6H^5 \cdot CO^2CAz$ par le zinc et l'acide chlorhydrique; la molécule se soude, car on passe ainsi d'un corps en C^8 à l'aldéhyde benzoïque qui est en C^7 (Kolbe); 8° par l'action du chlorure de chromyle sur le toluène;

9° en chauffant avec de l'eau à température assez élevée le chlorure de benzylidène $C^6H^5CHCl^2$; on ajoute de l'oxyde d'argent ou de mercure pour absorber l'acide chlorhydrique formé ;
 10° Par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure de benzylidène (Cahours) 11° Par l'action de l'acide sulfurique sur le même chlorure ; ajouter un peu d'eau (Wolmann)

Propriétés. — L'aldehyde benzoïque boue à 179° sous la pression de 751^{mm} , sa densité est 1,56, elle est soluble dans 300 parties d'eau ; elle n'est pas vénéneuse ; elle doit ses propriétés toxiques à l'acide cyanhydrique qu'elle contient toujours. Dans l'organisme elle se transforme en acide hippurique ; si on la fait passer sur de la pierre ponce elle se redouble en benzine et oxyde de carbone ; à la lumière solaire elle s'oxyde et ozonise l'air. Sous l'action directe du chlore elle se transforme en $C^6H^5 \cdot CO \cdot Cl$; mais dans d'autres conditions elle peut donner du benzoate de benzyle chloré $C^6H^5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot C^6H^5$; ce corps se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur l'aldehyde benzoïque : cette aldehyde peut en effet se comporter comme un corps non saturé et fixer soit HOH soit HCl ; ainsi dans la réaction précédente par l'action de HCl on a le composé intermédiaire peu stable $C^6H^5 \cdot C \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}$ qui réagissant sur le chlorure de benzoyle donne $C^6H^5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot C^6H^5$.

Le perchlorure de phosphore donne avec l'aldehyde benzoïque, le chlorure de benzylidène (Cahours) $C^6H^5CHO + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5CHCl^2$. L'oxychlorure de carbone donne la même réaction $C^6H^5CHO + COCl^2 = C^6H^5CHCl^2 + CO^2$. On peut hydrogéner l'aldehyde benzoïque par l'amalgame de sodium, mais la réaction n'est terminée qu'au bout de plusieurs jours on obtient l'alcool benzylique $C^6H^5CHO + H^2 = C^6H^5CH^2OH$, il se produit de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne ; l'hydrobenzoïne est une pinacone $C^6H^5 \cdot CHOH$; l'isohydrobenzoïne se forme par une transposition moléculaire. Dans la première ou encore par l'action de Zn et HCl sur l'aldehyde benzoïque.

En la mettant en contact avec $HCAz$, elle se transforme en son polymère la benzoïne $C^{14}H^{12}O^2$. Avec H^2S , on a l'aldehyde benzoïque sulfurée

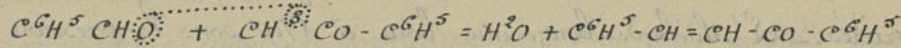


Avec l'ammoniaque, on a l'hydrobenzamine $Az^3 \equiv (C^6H^5 \cdot CH)^3$.

Elle s'unit facilement aux alcools, aux amines, aux amides, avec élimination d'eau. Elle a une grande tendance à prendre son atome d'oxygène sous forme d'eau, ainsi en faisant agir sur un mélange d'aldehyde benzoïque et d'acétone un déshydratant peu énergique, l'anhydride acétique par exemple, il se dégage H^2O et il se forme le corps $C^6H^5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH^3$, si le déshydratant est plus énergique, deux molécules d'aldehyde et une molécule d'acétone peuvent donner $(C^6H^5 \cdot CH = CH)^2 \cdot CO$; cette dernière réaction ne se produit qu'environ que quand le groupe méthyle, sur lequel on enlève H^2 est lié directement au groupe

acétonique CO ; ce n'est donc pas une réaction générale.

En faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur la méthylbenzoïle; il y a encore élimination d'eau entre la molécule d'oxygène de l'aldéhyde et le groupe CH^3 lié à CO dans la méthylbenzoïle et on a la réaction suivante:



Quand on fait réagir sur l'aldéhyde benzoïque CAzH et HCl étendus, on obtient l'acide amygdalique, il y a en effet fixation de CAzH sur l'aldéhyde, ce qui donne $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}^{\text{CAz}}_{\text{HOH}}$, corps qui sous l'action de HCl et de l'eau, par la transformation de CAz en CO^2H donne l'acide amygdalique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^{\text{CO}^2\text{H}}_{\text{OH}}$ corps à la fois acide et alcool.

L'acide sulfurique fumant transforme l'aldéhyde benzoïque en acide sulfocoujugue $\text{C}^7\text{H}^6\text{SO}^4$; avec le chlorure d'acétyle, il y a formation transitoire de $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$ qui réagit sur l'eau donne de l'acide chlorhydrique et l'acide cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$.

Aldéhydes toluïques $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CHO}$. Elles sont au nombre de trois; on les obtient par les réactions générales indiquées par exemple par l'action du nitrate de plomb sur $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^2\text{Cl}$, ou en chlorant à chaud l'un des trois xylènes et remplaçant au moyen de la potasse HCl par O ; l'aldéhyde orthotoluïque bout à 205° ; la méta, à 98° , et la para à 204° .

L'aldéhyde α toluïque, ou aldéhyde éthylique phénylée $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{CHO}$, s'obtient par la distillation de l' α toluaté et du formiate de calcium, ou par l'action du chlorure de chromyle sur le propylbenzine (Etard). C'est un liquide qui bout à 205° , en se décomposant légèrement.

Don homologue est $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CHO}$ aldéhyde cinnamique hydrogénée.

L'aldéhyde cuminique ou cuminal $\text{C}^8\text{H}^7-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CHO}$, se trouve dans l'essence de cumin, dans les huiles essentielles de la Ciguë; on la prépare par les réactions générales; elle bout à 237° ; l'acide azotique la transforme en acide cuminique.

Les aldéhydes naphthoïques $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{CHO}$ s'obtiennent en distillant un mélange de formiate de calcium avec du naphthoate de calcium; ce sont des lamelles qui fondent à $57^\circ 5$, un peu solubles dans l'eau.

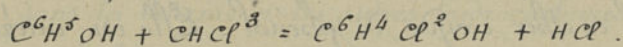
L'aldéhyde diphenylacétique $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}-\text{CHO}$ s'obtient en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique à 20° l'hydrobenzoïne ou l'isohydrobenzoïne; il y a perte d'eau; par une oxydation ménagée, ce corps donne l'acide diphenylacétique; si l'oxydation est vive, on a la benzophénone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5$.

Fonctions mixtes et aldéhydiques. L'aldéhyde cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$

qui renferme la fonction hydrocarbure non saturé, se trouve dans l'essence de Cannelle à côté d'un hydrocarbure; cette constitution est à peu près celle de toutes les essences. On l'obtient en l'oxydant la styrone au moyen de la mousse de platine; par la distillation du formiate et de cinnamate de calcium (Girtia); par l'action de HCl sur un mélange d'aldéhyde ordinaire et d'aldéhyde benzoïque, $C^6H^5-CHO + CH^3-CHO = H^2O + C^6H^5-CH=CH-CHO$, on la purifie en l'unissant au bisulfite de sodium; on la distille avec de l'eau. Par une oxydation ménagée, on a l'acide cinnamique, si l'oxydation est vive, on a l'aldéhyde benzoïque, puis l'acide benzoïque. Elle fixe 2 Br 2 Cl et ces réactions permettent de passer à l'aldéhyde hydrocinnamique.

Aldéhydes phénols. On obtient ces composés d'une manière générale:

- 1° par l'oxydation des alcools phénols correspondants: ainsi $C^6H^4 \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ OH \end{matrix}$ donne $C^6H^4 \begin{matrix} CHO \\ | \\ OH \end{matrix}$;
- 2° par l'action du chloroforme et de la soude sur les phénols (Reimer et Tiemann)



et sous l'action de la soude, le groupe Cl^2 est remplacé par O

Les aldéhydes phénols sont difficilement attaquables par les oxydants; on y réussit par la fusion avec la potasse; on obtient ainsi des acides.

Ils forment avec les bases des sels assez stables, qui traités par des anhydrides d'acides ou des iodures alcooliques donnent des dérivés éthers des phénols.

Aldéhyde salicylique $C^6H^4 \begin{matrix} (CHO) \\ | \\ (OH) \end{matrix}$: On prépare cette aldéhyde de plusieurs manières:

- 1° Elle se trouve dans la nature dans l'essence de reine des prés; on peut l'en extraire.
- 2° Elle résulte de l'oxydation de la saligénine $C^6H^4 \begin{matrix} (CH^2OH) \\ | \\ (OH) \end{matrix}$, qui existe à l'état de glucoside dans la salicine.

3° On l'obtient encore par l'oxydation de la salicine en présence d'un acide.

4° Par la distillation sèche de l'acide quinique.

5° Par l'action du chloroforme sur le phénol, on obtient en même temps les aldéhydes ortho et parasalicylique; c'est surtout cette dernière qui domine.

C'est une huile douée d'une odeur agréable qui cristallise à -20° et bouill à 187° , un peu soluble dans l'eau; oxydée elle donne l'acide salicylique, réduite par l'amalgame de sodium elle fixe H^2 et donne la saligénine; elle colore en violet le perchlorure de fer; elle se combine aux bases puisque c'est un phénol, aux bisulfites alcalins, puisque c'est une aldéhyde; le perchlorure de phosphore donne d'abord $C^6H^4 \begin{matrix} CHCl^2 \\ | \\ OH \end{matrix}$ et en insistant $C^6H^4 \begin{matrix} CHCl \\ | \\ Cl \end{matrix}$.

L'aldéhyde métaoxybenzoïque est peu importante, on la prépare par la méthode générale des sels de chaux elle est très altérable. Nous avons obtenu

l'aldéhyde para avec l'aldéhyde orthooxybenzoïque ou salicylique : pour les séparer, on distille avec de l'eau, l'ortho distille ; on reprend le résidu par l'éther qui distille la para.

L'aldéhyde protocatéchique, $C^6H^3 \begin{matrix} (CHO)_1 \\ (OH)_{3,4} \end{matrix}$ homologue des précédents qui correspond à l'acide protocatéchique $C^6H^3 (CO^2H) (OH)^2$ s'obtient :

- 1° en chauffant avec de l'eau le dichloropiperonal $CCl^2 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} C^6H^3 CHO$;
- 2° en chauffant le piperonal $CH^2 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} C^6H^3 CHO$ avec de l'acide azotique étendu à 200° ;
- 3° en chauffant avec HI en HCl le vaniline qui en est l'éther monoéthylrique $C^6H^3 (CHO) (OCH^2)_3 (OH)_4$ il se forme CH^3I et reste l'aldéhyde ;
- 4° Enfin en traitant le pyrocatechine par la soude et le chloroforme. Elle est colorée en vert par $Fe^2 Cl^6$; ce sont des cristaux fondant à 150° très solubles dans l'eau.

Nous dirons en passant un mot de la Vaniline $C^6H^3 (CHO) (OCH^2)_3 (OH)_4$, corps à la fois aldéhyde phénol et éther oxyde de phénol. Elle est intéressante par ses qualités physiologiques ; on la connaît depuis longtemps : elle constitue le genre de la vanille ; sa véritable constitution a été donnée par Kahl, Liemann et Mannmann ; on peut l'extraire de la vanille au moyen de l'éther ; on la reprend à l'éther cinq à six fois après l'avoir broyée en petits fragments ; puis on distille ; il reste un résidu qui traité par le bisulfite de soude donne une combinaison non cristallisée de vaniline ; on ajoute une petite quantité d'acide qui s'empare du bisulfite ; puis on reprend par l'éther qui dissout la vaniline ; il ne reste plus qu'à évaporer ; les gouttes de vanille en fermentent environ de 2 à 2,5 %.

Aujourd'hui on fabrique la vanille artificielle :

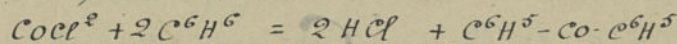
- 1° en oxydant la coniférine par le mélange chromique. La coniférine $C^{16}H^{22}O^8 + 2H^2O$ est un glucoside contenu dans le cambium des pins :
 $C^{16}H^{22}O^8 = CHO - (CHOH)^4 CH^2O \cdot C^6H^3 (OCH^2) C^3H^4 OH$
 Cette glucoside s'étant redoublée, il reste l'alcool coniférique $HO C^6H^3 (OCH^2) C^3H^4 OH$; l'oxydation transforme dans cette acide le groupe $C^3H^4 OH$ en CHO et donne la vaniline ; ce procédé a été le premier employé ;
- 2° Mais on peut l'obtenir par le procédé général des sels de chaux : distillation d'un mélange de vanilate et de formiate de calcium ;
- 3° ou en traitant le gaïacol par la soude et le chloroforme ; on a en même temps un isomère de position ;
- 4° par l'oxydation de l'eugénol $C^6H^3 (C^3H^5) (OH)_3 (OCH^2)_4$ par le permanganate de potasse en solution alcaline ; C^3H^5 est transformé en CHO .

La vaniline fond à 80-81°, boue dans CO^2 à 280-285°; à l'air, elle s'oxyderait.
Il existe un grand nombre de dialdéhydes, de dialdéhydes phénols et alcools.

Acétones Aromatiques.

Les procédés généraux de préparation des acétones aromatiques sont les mêmes que pour la série grasse, on les obtient:

- 1° Par la distillation des sels de chaux correspondants, ou des sels de chaux aromatiques avec d'autres sels de chaux aromatiques ou gras. On obtient ainsi des acétones proprement dites $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$, benzophénone, ou des acétones mixtes $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^3$, méthybenzoïle;
- 2° Par l'action d'un chlorure d'acide gras ou aromatique sur un hydrocarbure aromatique en présence du chlorure d'aluminium — $\text{C}^6\text{H}^6 + \text{C}^6\text{H}^5 \text{COCl} = \text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5 + \text{HCl}$;
- 3° Par une réaction intéressante utilisée dans l'industrie, action du chlorure de carbone COCl^2 (facilement soluble dans la benzine et les autres hydrocarbures aromatiques) dissous dans la benzine sur un hydrocarbure aromatique en présence de Al^2Cl^6 .



Les acétones aromatiques qui ont les mêmes propriétés que les acétones grasses; elles fixent facilement une molécule d'hydrogène, ainsi le benzophénone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ fixant H^2 donne un alcool secondaire, le benzhydrol $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{C}^6\text{H}^5$, comme l'acétone ordinaire donne l'alcool isopropylique, ou en se doublant, une pinacone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{COH} - \text{C}^6\text{H}^5$
 $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{COH} - \text{C}^6\text{H}^5$

Les deux principales de ces acétones sont:

- 1° La méthybenzoïle $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^3$ qu'on obtient par les procédés généraux, ou encore en fixant H^2O au moyen de SO^4H^2 sur $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{CH}$, et en faisant agir H^2O sur le styrène bromé $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} = \text{CH}^2$; l'action de l'anhydride phosphorique devrait donner la phénylacétylène mais comme l'action a lieu à température élevée, il y a polymérisation et on a la triphénylbenzine par perte d'eau.
- 2° La benzophénone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$ type des acétones aromatiques qui a été obtenue par M. Chanul, et antérieurement par M. Féligot; on l'obtient par les procédés généraux indiqués. Ce sont de beaux cristaux orthorhombiques binnés fusibles à 48°; elle boue à 305°; comme on peut l'obtenir très pure, ce point d'ébullition est absolument fixe, et peut servir dans les déterminations de température. Elle est difficilement oxydable, car les deux groupements C^6H^5 et CO sont très rapprochés.

Pour la décomposer, il faut la porter à température élevée avec la potasse; presque à la fusion; on obtient alors $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ et C^6H^6 . L'acide iodhydrique sous l'action de la chaleur la transforme en diphenylméthane $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 = \text{CH}^2$; réciproquement

l'acide chromique en solution acétique chauffé doucement avec le diphenylméthane donne la benzophénone.

La benzophénone est douce d'une odeur agréable ; le perchlorure de phosphore donne $(C^6H^5)_2COCl^2$, l'acide sulfurique la transforme en acide disulfoné $(C^6H^4SO^3H)_2 = CO$, cet acide fondu avec la potasse donne $(C^6H^4OH)_2 = CO$, corps à la fois acétone et diphenol.

En faisant agir le chlorure C^6H^5COCl sur la naphthaline en présence de Al^2Cl^6 on a l'acétone $C^{10}H^7 - CO - C^6H^5$ corps cristallisé.

Certains composés renferment deux fois le groupe acétonique CO , nous citerons le benzyle $C^6H^5 - CO - CO - C^6H^5$ corps intéressant par ses propriétés optiques, ce sont des prismes hexagonaux réguliers doués du pouvoir rotatoire cristallin.

Enfin il existe aussi des acétones à fonctions mixtes, comme celle qui dérive de l'acide cynamique et est à la fois acétone et hydrocarbure non saturé des acétones phénols, etc...

13^e Leçon.

Acides Aromatiques.

Les acides aromatiques renferment tous le groupement fonctionnel $(CO^2H)'$; ce groupement peut être rattaché soit au noyau benzénique soit aux chaînes latérales, d'où un grand nombre d'isoméries possibles ; ainsi au carbure $C^6H^5 - CH^2 - CH^3$ correspondent cinq acides monobasiques différents, trois pour la substitution de CO^2H à H dans le noyau benzénique et deux se rapportant aux groupes CH^2 et CH^3 ; la complication sera encore plus grande lorsque nous arriverons aux acides polybasiques et à fonctions mixtes.

On obtient d'une façon générale les acides dans une série de réactions régulières :

1^o — Oxydation des aldéhydes et des alcools les aldéhydes se transforment facilement en acides ; l'oxydation ménagée des alcools donne les aldéhydes et une oxydation plus complète des acides ;

2^o — Oxydation des hydrocarbures ; cette réaction qui se fait assez difficilement dans la série grasse (l'oxydation de l'acétone $CH^3 - CO - CH^3$ donne par rupture de la molécule

HCO^2H et $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO}^2\text{H}$), se fait très-régulièrement dans la série aromatique : par exemple l'oxydation du toluène par un oxydant AzO^3H étendu, le mélange chromique, ou le permanganate de potasse, donne l'acide benzoïque. Cette oxydation se fait aussi sur les hydrocarbures à plusieurs chaînes latérales : l'oxydation de ces chaînes peut se faire en tout ou en partie : ainsi avec l'hydrocarbure $\text{C}^6\text{H}^4\left(\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}\right)$ on obtiendra $\text{C}^6\text{H}^4\left(\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{O} \end{smallmatrix}\right)$ ou $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2$; cette réaction est importante car elle permet comme nous l'avons dit, de trouver le nombre des chaînes latérales contenues dans un hydrocarbure ; la réaction la plus commode pour trouver sa formule est de l'oxyder et de déterminer la basicité de l'acide formé.

Le meilleur procédé d'oxydation, le plus régulier et le plus doux est de traiter l'hydrocarbure par AzO^3H étendu ; cependant, outre l'acide que l'on veut préparer, il se forme toujours en même temps des acides nitroés, que l'on réduira par l'étain et l'acide chlorhydrique ; c'est ainsi que dans la préparation de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ par le toluène, on réduira l'acide nitrobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}^2\text{-CO}^2\text{H}$ formé.

3° — On peut obtenir les acides aromatiques par l'action de l'acide carbonique sur les carbures, la benzine par exemple, en présence de Al^3Cl^6 ; au bout d'un certain temps, il y a dégagement d' HCl ; on traite par l'eau, on reprend par la potasse l'acide benzoïque reste en solution ; on peut l'en extraire par l'éther : $\text{C}^6\text{H}^6 + \text{CO}^2 = \text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$. On explique encore cette réaction par la formation du composé organométallique intermédiaire $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Al}^2\text{Cl}^5$ qui fixe CO^2 pour donner $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO}^2\text{-Al}^2\text{Cl}^5$; ce corps sous l'action de l'eau donne de l'acide benzoïque et du chlorhydrate d'alumine.

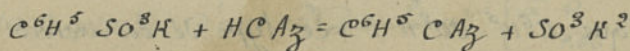
4° — On peut faire agir COCl^2 sur la benzine en présence de Al^2Cl^6 : un chimiste russe avait prétendu que dans le chlorure d'aluminium on avait la réaction suivante $\text{COCl}^2 + \text{C}^6\text{H}^6 = \text{C}^6\text{H}^5\text{COCl} + \text{HCl}$. M. Berthelot a montré que cette réaction ne se produit pas dans ces conditions, du reste, on obtient très peu de $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$, car ce chlorure réagit sur la benzine pour donner $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 = \text{CO}$.

5° — On peut préparer encore les acides aromatiques en chauffant avec les formiates alcalins les sels des acides sulfonés ; ainsi avec le phénylsulfite de potassium on a

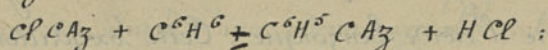
$$\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^3\text{K} + \text{HCO}^2\text{Na} = \text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{Na} + \text{SO}^3\text{HK}$$

il y a en échange de bases entre SO^3K et CO^2Na .

6° — En chauffant l'acide sulfoné avec un cyanure alcalin : on a le nitrile correspondant à l'acide ; en traitant ce nitrile par la potasse ou un autre alcali on obtient l'acide :



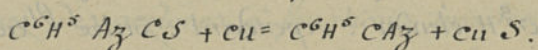
7° — Ces nitriles peuvent être obtenus par l'intermédiaire du chlorure d'aluminium, en faisant agir $\text{Cl} \text{CAz}$ sur les hydrocarbures :



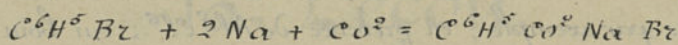
Benzonitrile

Cette réaction se fait aussi par l'action du cyanogène, qui réagit comme le chlore, en présence de Al^2Cl^6 ; on obtient ainsi la benzonitrile et des nitriles plus élevés ou on trouve plusieurs molécules de cyanogène, ou plusieurs groupes CAz ; en les décomposant par KHO , on a les acides polybasiques; un inconvénient grave de cette méthode est que le chlorure de cyanogène $\text{Cl} \text{CAz}$ se polymérise facilement en $(\text{Cl} \text{CAz})^3$ qui n'agit plus.

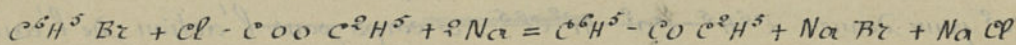
8° — En chauffant les sénétoles avec de la poudre de cuivre, on a encore des nitriles



9° — On les prépare encore en chauffant les bromures $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \text{Br}$ à chaîne latérale avec de l'alcool et du cyanure de potassium; Br est remplacé par CAz ; cette réaction ne réussit pas facilement quand Cl , Br se trouvent dans le noyau central; on peut cependant les enlever par l'action et du sodium —



10° — L'action de l'éther chlorocarbonique (obtenu en faisant agir le chlorure de carbone sur l'alcool) $\text{Cl} - \text{COO} \text{C}^2\text{H}^5$ sur un chlorure ou un bromure correspondant à l'acide, donne l'éther correspondant



en saponifiant cet éther par la potasse le groupe C^2H^5 est remplacé par H et on obtient ainsi un acide aromatique, ici $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CO}^2\text{H}$ (Wütz)

11° — En faisant agir le chlorure de benzyle ou les analogues sur l'éther acétylacétique sodé $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHNa} - \text{CO}^2 \text{C}^2\text{H}^5$, corps se prêtant facilement aux substitutions, on a $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 - \text{CO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ corps qui chauffé avec de l'alcool se dédouble en donnant $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CO}^2 \text{C}^2\text{H}^5$, éther acétique et $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$, éther éthylique de l'acide hydrocynamique; on n'a plus qu'à saponifier pour avoir l'acide correspondant.

Les acides donnent des éthers, des anhydrides, des amides, des nitriles. En les calcinant avec de la chaux, il y a départ de CO^2 et on obtient l'hydrocarbure correspondant; cette réaction a lieu spécialement quand CO^2 est attaché au noyau benzénique; $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2 = \text{C}^6\text{H}^6$; elle se fait aussi bien avec l'acide mellique $\text{C}^6(\text{CO}^2\text{H})^6$ qu'avec l'acide benzoïque; on a toujours de la benzine.

Acides monobasiques à une seule chaîne latérale.

Acide benzoïque, $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CO}^2\text{H}$. Le type de ces acides est l'acide benzoïque.

1.^o — On le rencontre dans certaines résines, particulièrement dans la résine de benjoin, dans le sang dragon, les baumes du Tériou et de Tolu, dont on peut l'extraire par distillation. On l'a longtemps exclusivement extrait du benjoin par sublimation : la résine est placée dans un vase qu'on recouvre de papier Joseph pour retenir les matières empyreumatiques ; on surmonte le tout d'un cornet de papier sur les parois duquel l'acide benzoïque vient se sublimer en belles aiguilles blanches très pures : cette préparation est encore employée en pharmacie ;

2.^o — On l'obtient comme nous l'avons dit par l'oxydation du toluène et en général de tous les hydrocarbures à chaîne latérale unique ; l'acide nitrobenzoïque et la nitrobenzine formés sont réduits par l'étain et HCl ; on purifie l'acide benzoïque en le distillant avec de la vapeur d'eau ;

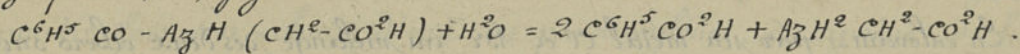
3.^o — L'oxydation de l'aldéhyde benzoïque qui se fait d'elle même dans les flacons mal bouchés, donne aussi $C^6H^5CO^2H$. On le prépare encore :

4.^o — en oxydant l'acide cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CO^2H$;

5.^o — En faisant réagir à froid sur la benzine le peroxyde de manganèse et SO^4H^2 . On peut en même temps obtenir de l'acide phthalique $C^6H^4(CO^2H)^2$; la formation de ce dernier acide montre que l'acide benzoïque obtenu provient bien de l'oxydation de la benzine et non du toluène qu'elle peut contenir, du reste en ajoutant au mélange une certaine quantité d'acide formique, la proportion d'acide benzoïque augmente : il y a donc bien fixation de CO^2 sur la benzine ;

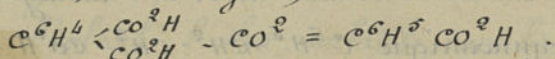
6.^o — En chauffant le phénylchloroforme $C^6H^5CCl^3$ avec de l'eau ou de la potasse à température élevée, Cl^2 , Cl sont remplacés par O , OH .

7.^o — En chauffant avec HCl l'acide hippurique ou benzoïlamidoglycolique $C^6H^5CO-AzH(CH^2-CO^2H)$ qu'on extrait de l'urine des herbivores ; il se forme de l'acide benzoïque et du glycofolle :



L'acide benzoïque ainsi obtenu, est appelé acide benzoïque des herbivores : son odeur est loin d'être aussi agréable que celle de l'acide extrait du benjoin.

8.^o — En calcinant le phthalate calcique avec un peu de chaux (si la chaux était en excès on obtiendrait de la benzine) ;



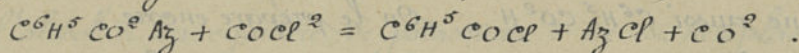
Propriétés. L'acide benzoïque se présente en lames brillantes clinorhombiques fondant à $121^{\circ}4$ quand il est sec, et à une température plus basse quand il est en présence de l'eau ; 1000 parties d'eau en dissolvent

à	0°	31°	70°	il est plus
	1.56	4.24	17.81	

plus soluble ; dans l'alcool et l'éther que dans l'eau et l'éther l'enlève facilement de ses solutions, il bout à 249° 2 ; mais il se sublime déjà à 100° ; un des meilleurs procédés de purification est de le sublimer :

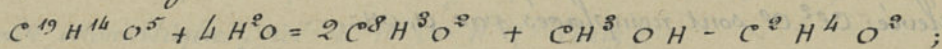
En le faisant passer dans un tube chauffé au rouge, on obtient CO^2 , C^6H^6 , $(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ provenant de l'action de la chaleur sur la benzine formée ; en le faisant bouillir en solution légèrement acide et aqueuse avec l'amalgame de sodium, on a l'alcool benzylique et un autre corps qui est probablement de l'isohydrobenzoïne ; chauffé avec de la poudre de zinc, il donne l'aldéhyde benzoïque ; en chauffant du benzoate et du formiate de calcium on a encore cette aldéhyde ; la distillation du benzoate seul donne la benzine, de la benzophénone, du tétraphénylméthane ; La distillation du benzoate de cuivre donne aussi la benzophénone.

Le benzoate d'argent et COCl^2 donne facilement la réaction suivante :



Les benzoates sont en général solubles, surtout les benzoates alcalins, aussi les autres benzoates sont précipités par les alcalis concentrés ; HCl versé dans une dissolution d'un benzoate alcalin précipite l'acide benzoïque ; un des benzoates les moins solubles est le benzoate d'argent.

L'Acide phénylacétique ou α Naliquie $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2 \text{H}$ s'obtient facilement par l'action de la potasse sur le nitrile correspondant $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}^2 \cdot \text{CAz}$ qu'on prépare par l'action de KCAz sur $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}^2 \text{Cl}$. On le prépare aussi en faisant bouillir l'acide sulfurique avec de la baryte.



en réduisant l'acide amygdalique par HI et le phosphore ; en traitant l'acide atropique par la potasse ; en abandonnant à la putrefaction l'albumine du sérum avec du pancréas.

En enlevant par un métal Cl et Br au mélange des deux éthers suivants :

$\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5$ et $\text{C}^6\text{H}^5 \text{Br}$, on obtient l'éther éthylique de cet acide $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}^2 - \text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5$ dont on tire l'acide par saponification.

Ce sont des aiguilles qui fondent à 76,5, son point d'ébullition est 275° ; l'action de MnO^2 et $\text{SO}^4 \text{H}^2$ rompt la chaîne et donne l'acide et l'aldéhyde benzoïque.

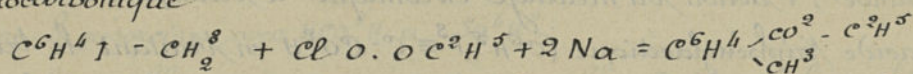
L'acide hydrocynamique $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2 \text{H}$ s'obtient 1° en hydrogénant l'acide cynamique $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}^2 \text{H}$ par l'amalgame de sodium ; 2° son nitrile s'obtient par l'action de CAzK sur le chlorure d'éthylphényle $\text{C}^6\text{H}^5 \text{CH}^2 \text{CH}^2 \text{Cl}$; on passe à l'acide par la méthode générale ; 3° En chauffant à 180° l'acide benzylmalonique

$C^6H^5 - CH^2 - CH - \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$ il perd CO^2 et donne l'acide hydrocynnamique ; 4.^o enfin par la réaction du chlorure de benzyle sur l'acide acétylacétique sodé, on obtient un corps complexe qui chauffé avec l'alcool donne l'éther de l'acide hydrocynnamique et de l'acide acétique.

L'acide hydroatropique $C^6H^5 - CH - \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}$ dérive de l'acide atropique $C^6H^5 - C - \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}$ par hydrogénation ; c'est un liq. bouillant à $264 - 265^{\circ}$

Acides à deux chaînes latérales. Il existe trois acides toluïques $C^6H^4 - \begin{matrix} CO^2H \\ CH^3 \end{matrix}$ correspond aux trois xylènes.

I L'acide orthotoluïque s'obtient 1.^o en oxydant l'orthoxylène par AZO^3H détrempé 1, 4 étendu de 2 fois son volume d'eau ; 2.^o par l'oxydation de ceintoxène par AZO^3H ; 3.^o par l'action de l'amalgame de sodium sur l'orthoiodotoluène mélangé à de l'éther chloro-carbonique



éther de l'acide, il suffit de saponifier ; 4.^o En passant par les nitriles, en chauffant $C^6H^4 - \begin{matrix} SO^2H \\ CH^3 \end{matrix}$ avec du cyanure jaune.

Ce sont de longues aiguilles fondant à 102° , solubles dans la vapeur d'eau peu solubles dans l'eau à froid, solubles à chaud, solubles dans l'alcool.

Le mélange chromique le détruit comme l'orthoxylène ; l'oxydation finit par donner l'acide phthalique.

II. L'acide métatoluïque s'obtient en traitant l'acide bromométatoluïque par l'amalgame de sodium, ou en chauffant $C^6H^3 - \begin{matrix} (CO^2H)_{1.8} \\ (CH^3) \end{matrix}$, cet acide peut prendre CO^2 . Il se présente en cristaux prismatiques fondant à 109° , volatils avec la vapeur d'eau, il est plus soluble que ses deux isomères ; en l'oxydant par le mélange chromique on a l'acide isophthalique $C^6H^4 - \begin{matrix} (CO^2H)_{1.3} \end{matrix}$.

III L'acide paratoluïque s'obtient 1.^o par l'oxydation au moyen de AZO^3H étendu de quatre fois son volume d'eau du paraxylène, du cymène, de l'essence de térébenthine, du terpène ; 2.^o par l'action de CO^2 sur le parabromotoluène en présence du sodium (Kékulé) ; 3.^o par l'action du parabromotoluène sur l'éther carbonique en présence du sodium (Wurtz)

Ce sont des aiguilles fondant à 176° ; point d'ébullition : 264° ; soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, volatile dans la vapeur d'eau.

L'acide méthylnique $C^6H^3 - \begin{matrix} (CH^3)_{1.3} \\ CO^2H \end{matrix}$ est ainsi appelé parce qu'on l'obtient par l'oxydation du méthylène $C^6H^3 - \begin{matrix} (CH^3)_{1.3} \end{matrix}$ au moyen de AZO^3H (Fittig) ; l'action se prolonge pendant quelques jours ; on le purifie en le distillant dans la vapeur d'eau,

puis en le traitant par l'étain et HCl pour réduire l'acide nitre; il n'y a pas d'isomère possible: ce sont des cristaux clinorhombiques fondant à 166° solubles dans l'eau; par son oxydation on obtient les acides uoitiqne et himésique.

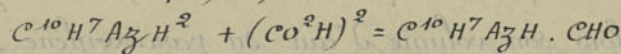
L'acide $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ s'obtient par l'oxydation partielle du diuol; il fond à 150°; peu soluble dans l'eau bouillante, volatil dans la vapeur d'eau. Il a deux isomères qu'on obtient par oxydation de l'ioduol: leur formule de constitution n'est pas connue; l'acide α fond à 120°, l'acide β à 205°.

L'acide diphenylacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ s'obtient en réduisant par HI l'acide benzylique $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCO}_2\text{H}$. En bromant le diphenylméthane on a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ qui traité par KCAz donne le nitrile $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCAz}$ qui traité par la potasse donne l'acide correspondant. Ce sont des aiguilles fondant à 145°, solubles dans l'eau froide; l'action du mélange chromique le transforme en benzophénone avec CO_2H . L'acide triphenylacétique $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ en traitant le triphenylméthane bromé ou chloré $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ par KCAz; on a ainsi le nitrile $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCAz}$ qui saponifié par la potasse, ou traité par HCl donne l'acide. Ce sont des lames hexagonales fondant à 260° en se décomposant partiellement; chauffé il se décompose en acide carbonique et en triphenylméthane.

L'acide diphenylcarbonique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ s'obtient en fondant avec de la potasse le diphenylène-carbonyle $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ résultant de l'oxydation du fluorène; il existe trois isomères, l'ortho dont nous venons d'indiquer la préparation se présente en aiguilles fondant à 110-111°, solubles dans l'eau chaude. Les deux autres isomères se préparent par les procédés généraux.

Il existe deux acides naphthoïques $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$.

L'acide α naphthoïque peut se préparer de la façon suivante: en chauffant la naphtylamine avec l'acide oxalique on a la réaction



l'acide chlorhydrique concentré enlève H_2O et donne le nitrile $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AzC}$ qui distillé avec la potasse donne l'acide α naphthoïque. On obtient le même nitrile en chauffant avec KCAz, l' α sulfonate de naphtaline $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{K}$.

Cet acide fond à 160°, ce sont des aiguilles peu solubles dans l'eau chaude.

L'acide β naphthoïque s'obtient en passant par le nitrile qu'on prépare comme le précédent au moyen de $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{K})_\beta$ et de KCAz; on l'obtient aussi par l'oxydation de la méthyl-naphtaline; ce sont de grandes aiguilles fondant à 184°.

Les acides anthracènes carboniques s'obtiennent 1° l'acide α ou $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH \end{matrix} C^6H^4$ par l'action de $COCl^2$ sur l'anthracène, oxydé, il donne l'anthraquinone; 2° le second ou acide β $C^6H^4 \begin{matrix} CH \\ | \\ CO^2H \end{matrix} C^6H^4$ par le sulfonate et le cyanure de potassium; oxydé, il donne l'acide anthraquinonecarbonique.

Acides bibasiques. - Ces acides, surtout les acides phthaliques sont importants, car ils permettent, comme nous l'avons dit de déterminer la constitution des composés aromatiques et les points d'attache des chaînes latérales.

Acides phthaliques $C^6H^4 (CO^2H)^2$; ils sont au nombre de trois:

L'acide orthophthalique, ou acide phthalique ordinaire $C^6H^4 (CO^2H)_{1,2}^2$ s'obtient: 1° par l'oxydation de la naphthaline, ou de son chlorure; 2° par l'oxydation au moyen de AzO^2H de l'alizarine et de la purpurine; 3° en oxydant l'acide orthotoluïque au moyen du permanganate de potasse; 4° par l'action de $KCAz$ et SO^4H^2 sur l'acide salicylique; 5° En chauffant la résorcine avec HCO^2H et SO^4H^2 .

Le seul véritable procédé de préparation est l'oxydation de la naphthaline. Cet acide à température élevée ou sous l'action de l'anhydride phosphorique perd une molécule d'eau et donne l'anhydride $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ | \\ O \end{matrix}$ en beaux cristaux: caractère qui permet de le distinguer de ses deux isomères qui ne donnent pas d'anhydrides et peuvent être volatilisés sous perte d'eau. Ce sont des cristaux orthorhombiques; il fond à 184° lorsqu'il est en poudre et à 213° quand il est en gros cristaux; ce point d'ébullition est mal défini, car le départ de l'eau complique le phénomène. En le chauffant avec de la chaux il donne C^6H^6 et CO^2 ; l'hydrogène naissant se fixe sur cet acide pour donner l'acide hydrophthalique; il est assez soluble dans l'eau.

L'acide méta, ou isophthalique s'obtient par l'oxydation au moyen du mélange chromique du métaxylène ou de l'acide métatoluïque, on peut aussi passer par le nitrile $C^6H^4 (CAz)_{1,3}^2$ il y a remplacement des deux groupes CAz par CO^2H . On le prépare encore par l'action du sodium et de l'éther chlorocarbonique sur la métadibromobenzine. Ce sont de longues aiguilles fondant au-dessus de 300° et sublimant sans donner d'anhydride.

L'acide para ou téraphthalique se forme par oxydation des dérivés para de la benzine à chaîne latérale au moyen du mélange chromique ou en passant par le nitrile: il a été obtenu pour la première fois par l'oxydation de l'essence de térébenthine; c'est une poudre presque insoluble dans l'eau, l'éther le chloroforme; la chaux le dédouble en benzine et CO^2 ; il fixe H^2 pour donner l'acide hydrotéraphthalique.

L'acide benzylmalonique a pour formule $C^6H^5 - CH^2 - CH \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$; l'éther $CO^2C^2H^5 - CH^2 - CO^2C^2H^5$ peut fixer Na et donner $CO^2C^2H^5 - CHNaCO^2C^2H^5$ qui

traité par le chlorure de benzyle donne l'acide benzylmalonique il cristallise dans le système anorthique :

L'acide trimétique $C^6H^3(CO^2H)^3$ ^{1.35} acide tribasique, s'obtient par l'oxydation complète du mésitylène, en chauffant avec SO^4H^2 l'acide mellique, ou isohydromellique, en chauffant fortement l'acide mellique avec la glycérine ce acide a deux isomères (Bayer)

Il existe l'acide hydropyromellique $C^6H^4(CO^2H^2)^4$ cristallise avec $2H^2O$, acide tétrabasique, qu'on obtient par une action prolongée de l'amalgame de sodium sur l'acide pyromellique; pas d'isomères.

L'acide benzino-pentacarbonique $C^6H(CO^2H)^5$ n'a pas d'isomères, on l'obtient par un contact prolongé de $C^6H(CH^3)^3$ avec le permanganate de potasse; cet acide est uni à la potasse; en évaporant ce sel on a un liquide huileux qui finit par cristalliser en prismes allongés.

L'acide mellique ou acide hexacarbonique de la benzine $C^6(CO^2H)^6$ est connu depuis longtemps, on l'extrait d'un minéral; la mellite, ou mellate d'alumine cristallise en octaèdres aplatis, d'un jaune de miel; c'est une rareté minéralogique; on en a découvert récemment de beaux échantillons en Russie ce qui a permis à M. Bayer de déterminer la véritable constitution de l'acide mellique, il a montré qu'en le chauffant avec de la chaux on obtenait C^6H^6 et CO^2 ; il en a conclu que c'était un dérivé de la benzine; il l'obtint ensuite en faisant agir lentement pendant plusieurs mois MnO^4K sur $C^6(CH^3)^3$ il en conclut que l'acide mellique était l'acide hexacarbonique de la benzine.

On l'extrait facilement de la mellite par l'ammoniaque: la mellite a pour formule $C^6(CO^2)6Al^2 + C^6H^2O$; on a un mellite ammoniacal qu'on traite par le plomb ou l'argent ou H^2S , puis par l'action de HCl , on a l'acide en fines aiguilles soyeuses solubles dans l'alcool, l'eau, c'est un acide très stable qui chauffe donne l'acide pyromellique $C^6H^2(CO^2H)^4$ précipite le nitrate d'argent; sous l'action de l'amalgame de sodium, il fixe H^2 pour donner l'acide hydromellique $C^6H^2(CO^2H)^5$; ce dernier acide chauffe avec HCl donne l'acide isohydromellique qui est son isomère au même titre que l'hexachlorure de benzine de M. Meunier est l'isomère de l'hexachlorure de benzine ordinaire.

14^e Leçon.

Acides à fonctions mixtes multiples.

Nous commençons l'étude de ces acides par les acides à fonction éthylénique et acétylénique.

Les acides à fonction éthylénique peuvent s'obtenir par une réaction générale due à M. Perkins ; si l'on fait agir sur les aldéhydes aromatiques des anhydrides d'acides gras, en présence d'acétate de sodium ou d'autres sels alcalins, on obtient l'acide cinnamique $C^6H^5CHO + \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} O = CH^3-CO^2H + \begin{matrix} C^6H^5-CH \\ CH-CO^2H \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5-CH \\ CH-CO^2H \end{matrix}$;
acide cinnamique.

pour expliquer cette réaction on supposait autrefois que l'acétate de sodium réagissait sur l'aldéhyde benzoïque et que l'anhydride acétique enlevait l'eau, mais il semble plutôt que la réaction se passe entre l'aldéhyde et l'anhydride et que l'acétate de sodium sert de déshydratant ; son rôle est analogue à celui des sels alcalins dont la présence est nécessaire dans la préparation de l'aldol au moyen de l'acide crotonique ; du reste ce qui montre le sel alcalin agit comme déshydratant, c'est que l'acétate de sodium peut être remplacé par le permanganate de potasse.

Nous citerons comme autre exemple la préparation de l'homologue immédiatement supérieur de l'acide cinnamique par l'action de l'acide propionique sur l'aldéhyde benzoïque $C^6H^5CHO + CH^2 \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} = C^6H^5CH = C \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}$.

On sait depuis longtemps préparer l'acide cinnamique par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque ; on interprète cette réaction comme celle où l'on obtient l'aldol par la polymérisation de l'aldéhyde sous l'action de l'acide chlorhydrique : il y a du chlorure d'acétyle et de l'humidité ; il se forme donc de l'acide chlorhydrique qui se combine à l'aldéhyde benzoïque pour donner $C^6H^5-C \begin{matrix} OH \\ \vdots \end{matrix}$ qui réagissant sur le chlorure d'acétyle donne l'acide cinnamique : $C^6H^5-C \begin{matrix} OH \\ \vdots \end{matrix} + CH^3H \cdot CO \cdot Cl = 2HCl + C^6H^5-CH=CH-CH^3$
cette réaction n'est pas générale : le chlorure de butyryle ne donne que très peu de l'acide correspondant.

Les acides éthyléniques et acétyléniques s'obtiennent par le départ de HCl, ou de HBr dans les acides chlorés ou bromés ; ainsi l'action de la potasse sur l'acide

hydrocinnamique monobromé $C^6H^5 - CHBr - CH^2 - CO^2H$ donne l'acide cinnamique.

Ces acides éthyléniques sont cristallisables, solubles dans l'eau, volatiles dans la vapeur d'eau; en dissolvant l'acide cinnamique dans la benzine et faisant agir le chlore ou le brome, on obtient par fixation de 2 Cl, 2 Br, les acides dichlo ou dibromohydrocinnamique; l'oxydation de ces acides les transforme en aldéhyde benzoïque et en acides gras par rupture de la molécule.

Acide cinnamique. Ce acide est important dans la fabrication de l'indigo. On le trouve dans le storace liquide, libre ou en combinaison à l'état de cinnamate de styryle; on le trouve aussi dans le benjoin, dans le baume de Tolu il existe soit libre, soit en combinaison avec l'alcool benzylique.

Dans l'industrie, on l'obtient d'ordinaire par l'action du chlorure de benzylidène $C^6H^5 - CH - Cl^2$ sur l'acétate de sodium.

Nous avons vu qu'on le prépare en chauffant en présence de 2 ou 3 parties d'acétate de sodium, de l'aldéhyde benzoïque et de l'anhydride acétique en proportions convenables, on chauffe de 10 à 24 heures à 180° on distille avec de l'eau pour enlever les matières huileuses et on précipite par SO^4H^2 .

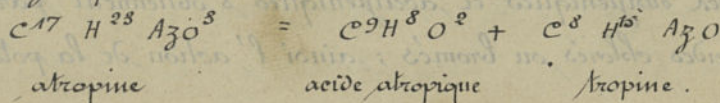
L'acétate de plomb réagissant sur le chlorure de benzylidène donne l'acétate de benzylidène qui chauffé avec de l'acétate de sodium donne l'acide cinnamique.

En faisant agir l'acide carbonique et le sodium sur le styrol bromé $C^6H^5 - CH - CHBr$, Br est remplacé par CO^2H et on a l'acide cinnamique.

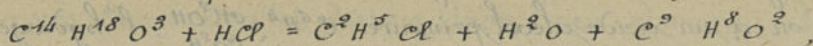
Cet acide se présente en prismes clinorhombiques fondant à 133° , bouillant à $300 - 304^\circ$. En le chauffant longtemps, il se dédouble en acide carbonique et styrol. La potasse alcoolique le transforme en acide benzoïque et acide acétique par rupture de la molécule à double liaison. L'amalgame de sodium le convertit en hydrocinnamique par fixation de 2 H. Il se combine facilement même à froid avec HCl, HBr, HI pour donner les acides chloro, bromo, iodo hydrocinnamique.

L'action de l'acide hypochloreux $HOCl$ donne l'acide chlorophényllactique $C^6H^5 - CHCl - CHOH - CO^2H$. Les cinnamates neutres précipitent en solution les sels manganéses ce qui les distingue des atropates (acide atropique $CH^2 = C - CO^2H$)

L'acide atropique, isomère de l'acide cinnamique se tire de l'atropine dont on a pu faire la synthèse; on chauffe l'atropine qui est un atropate de tropine avec de l'acide chlorhydrique et l'on obtient le dédoublement suivant



On l'obtient aussi par l'action de HCl sur l'acide éthylatrolactique



ou en faisant bouillir avec de la soude l'acide chlorhydratropique $C^6H^5 - \begin{matrix} CH - CO^2H \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$.

Ce sont des tables clinorhombiques fondant à 106° distillables à $266-267^\circ$ avec une légère décomposition, volatiles avec la vapeur d'eau.

Le mélange chromique dédouble l'acide atropique en acides benzoïque et carbonique; l'amalgame de sodium le transforme en acide hydratropique $C^6H^5 - \begin{matrix} CH - CO^2H \\ | \\ CH \end{matrix}$ par fixation de $2H$; par fixation de HBr on a les deux acides α et β bromhydratropique suivant que Br se fixe sur CH ou sur CH^2 .

Il subit une transformation polymérique sous l'action de la chaleur; on a deux acides α ou β isatropiques $C^{18}H^{16}O^4$ de constitution mal connue: ces acides ne fixent plus le brome, l'un fond à 237° , l'autre à 220° .

Acide phénylpropionique .. $C^6H^5 - C \equiv C - CO^2H$. Ce acide quadrivalent n'est pas acétylénique car l' H caractéristique manque il ne donne pas de combinaison métallique avec l'azotate d'argent ammoniacal.

On l'obtient en traitant une solution éthérée de β bromostyracol par Na et CO^2 : il y a d'abord départ de HBr , ($C^6H^5 - \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \\ | \\ Br \end{matrix} - CH(H)$), ce qui donne l'acéténylbenzine $C^6H^5 - C \equiv CH$ qui en présence de CO^2 et Na donne l'acide; cette réaction se fait directement avec l'acéténylbenzine sodée.

On l'obtient encore en traitant par la potasse alcoolique l'acide dibromohydrocinnamique il y a départ de $2HBr$ $C^6H^5 - \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \\ | \\ Br \end{matrix} - \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \\ | \\ Br \end{matrix} - CO^2H$.

Ce sont de longues aiguilles fondant à $136-137^\circ$ solubles dans l'eau; chauffées à 120° avec de l'eau elles se dédoublent nettement en CO^2 et $C^2H^5 - C \equiv CH$: cette acéténylbenzine a les propriétés du groupe acétylénique elle donne une combinaison avec l'oxyde de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal.

Le mélange chromique transforme cet acide en acide benzoïque et l'amalgame de sodium en acide hydrocinnamique par fixation de H^4 ; il peut aussi fixer $4Br$.

Nous arrivons aux acides phénols et aux acides alcools dans lesquels on trouve quelque fois trois fonctions réunies.

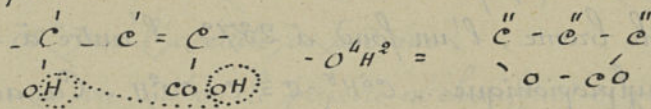
Acides alcools .. Les acides alcools s'obtiennent comme dans la série grasse le groupe OH est rattaché à une chaîne latérale; on les obtiendra:

1^o — en traitant les dérivés des acides chlorés, bromés, iodés dans la chaîne latérale par l'oxyde d'argent ou un alcali: $C^6H^4 - \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$ en prenant $C^6H^4 - \begin{matrix} CHBr - CH^3 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$ on aurait un acide alcool secondaire $C^6H^4 - \begin{matrix} CHOH - CH^3 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$; on obtiendrait de même un acide alcool tertiaire

2° — En hydrogénant un acide aldehyde ; ainsi en traitant $C^6H^4 \begin{matrix} -CHO \\ \backslash \\ CO^2H \end{matrix}$ par l'amalgame de sodium on a un acide alcool primaire $C^6H^4 \begin{matrix} -CH^2OH \\ \backslash \\ CO^2H \end{matrix}$, l'hydrogénation d'une acéto-
none acide $C^6H^4 \begin{matrix} -CO-CH^3 \\ \backslash \\ CO^2H \end{matrix}$ donne par fixation de H^2 un acide alcool secondaire $C^6H^4 \begin{matrix} -CHON-CH^3 \\ \backslash \\ CO^2H \end{matrix}$
enfin l'oxydation d'un corps renfermant un groupement tertiaire $C^6H^4 \begin{matrix} -C \\ \backslash \\ CO^2H \end{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ / \\ CH^3 \end{matrix}$ rem-
placera H par OH et donnera un acide alcool tertiaire.

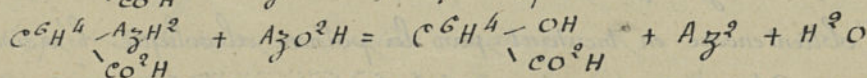
Ces acides ne sont pas volatiles ; ils sont plus solubles dans l'eau que les acides phénols, mais ils sont moins stables et perdent facilement H^2O pour donner des dérivés éthyliques ; l'oxyde est facilement remplaçable par Cl, Br et par l'action de HCl, HBr, HI

Si les chaînes latérales sont assez longues, on peut obtenir des lactones, anhydrides internes renfermant HC.



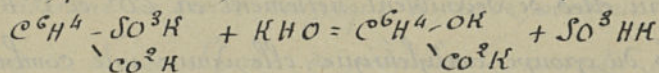
Acides phénols. — Les acides phénols n'ont pas les mêmes propriétés que les précédents ; on ne peut plus remplacer Br de $C^6H^4 Br - CO^2H$ par OH par l'action de l'oxyde d'argent ; ce n'est que dans quelques cas particuliers que l'action de la potasse en fusion fera cette substitution.

Mais on les obtiendra facilement par l'action de l'acide nitreux sur les acides amidés $C^6H^4 \begin{matrix} -AZH^2 \\ \backslash \\ CO^2H \end{matrix}$; AZH^2 est remplacé par OH



Voici d'autres procédés généraux de préparation :

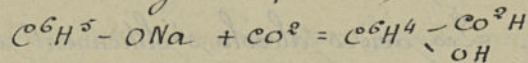
1° — Fondre avec de la potasse les acides sulfonés correspondants ; ainsi :



on obtient le sel double de l'acide phénol ;

2° — Fondre des phénols à chaîne latérale avec de la potasse en excès ; ainsi la potasse transforme le groupe CH^3 de $C^6H^4 \begin{matrix} -CH^3 \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$ en CO^2H .

3° — Faire agir à chaud CO^2 sur un phénol sodé ; c'est une réaction intéressante qui a été interprétée récemment ; il y a simplement addition de CO^2 (Kolbe)

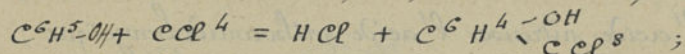




La réaction peut se produire sous pression à la température ordinaire

C'est ainsi que depuis quelque temps, on prépare dans l'industrie l'acide salicylique $C^6H^4 \begin{matrix} -CO^2H \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$; on place dans un vase résistant du phénate de sodium et de l'acide carbonique liquide ; l'absorption se fait jusqu'à molécules égales ; il se

forme un corps instable qui serait un carbonate de sodium et de phényle $C^6H^5O \cdot CO \cdot ONa$ qui pris tel que après la réaction et dissous dans l'eau donnerait du phénate de sodium et CO^2 ; mais si on le soumet à 120° à une pression de 120 atmosphères, on le transforme en salicylate de sodium par transposition $C^6H^4CO^2NaO$; c'est un procédé qu'on commence à employer; en traitant le phénol par CO^2 en présence de Na à une haute température, on obtient un salicylate de 2 Na.

4.° — On sait qu'on peut arriver à la fonction alcool en partant de CH^2Cl^2 à la fonction aldehyde en partant de $CHCl^3$ et aux acides en partant de $CHCl^3$ et aux acides en partant de CCl^4 ; c'est ainsi qu'en faisant CCl^4 sur le phénol en présence de la soude M. M. Ciemann et Renier, on obtient l'acide salicylique



dans ce composé transitoire le groupe CCl^3 est facilement transformé en $COOH$; ici on obtient l'acide parasalicylique tandis que l'action de CO^2 sur le phénate de sodium à une température aussi basse que possible, c'est l'ortho qui se forme; en opérant sur un corps où la position para est prise  c'est le dérivé ortho qui se forme , acide méthylsalicylique.

Propriétés. — Avec les alcalis, les acides phénols fonctionnent comme des phénols ou des acides; ils peuvent donner des sels acides $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ ONa \end{matrix}$, ou des sels alcalins $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2Na \\ | \\ ONa \end{matrix}$; ces sels alcalins sont solubles, les sels des terres alcalines sont insolubles; cette propriété permet de séparer l'acide salicylique de l'acide benzoïque dont les sels sont plus solubles.

L'action des acides halogénés est nulle, PCl^5 donne des chlorures acides $C^6H^4 \begin{matrix} COCl \\ | \\ OH \end{matrix}$ et en insistant $C^6H^4 \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix}$.

En chauffant les acides phénols avec de la baryte ils donnent des phénols avec dégagement d'acide carbonique. Ce dédoublement paraît être bien plus facile pour les composés ortho que pour les méta et les para; ce dédoublement se fait à 200° sous l'action de HCl pour les para; les méta restent inattaqués; ces réactions permettent de distinguer ces différents dérivés; une autre réaction caractéristique est la coloration bleue ou violacée que donnent avec le perchlorure de fer les ortho dérivés tandis que les isomères méta et para ne donnent aucune coloration. Cette coloration n'a pas lieu avec les éthers phényles de l'acide salicylique; l'éther $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ OCH^3 \end{matrix}$ se fait facilement par l'action du chlorure d'acétyle sur ces éthers; on a des composés où le groupement a pris la place de l'hydrogène du groupe OH $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ OCO-CH^3 \end{matrix}$ le dérivé méthylé de l'acide salicylique donne $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2-CH^3 \\ | \\ OCO-CH^3 \end{matrix}$. En faisant réagir les iodures alcooliques en présence de la soude, on a des éthers d'acides et de phénols.

Le plus important des acides phénols est l'acide orthorhombique ou acide salicylique $C^6H^4 \begin{matrix} (CO^2H) \\ (OH) \end{matrix}$, que l'on trouve dans les fleurs de la reine des prés ou *Spiraea ulmaria*, dans l'essence de Wintergreen dans le *Gaultheria procumbens*. Il se forme par oxydation de la saligenine à la fois alcool et phénol $C^6H^4 \begin{matrix} CH^2OH \\ OH \end{matrix}$ ou de son aldéhyde; voici quelques modes de préparation de cet acide :

- 1° — Oxydation de la salicine de la coumarine, de l'indigo, de l'orthocressol $C^6H^4 \begin{matrix} CH^2(O) \\ OH(O) \end{matrix}$ en fondant des substances avec de la potasse ;
- 2° — Fondre avec de la potasse l'acide orthotoluènesulfoné ;
- 3° — En chauffant une partie du benzoate de cuivre avec trois parties d'eau à 180°, on a obtenu le salicylate de cuivre ;
- 4° — Traiter par l'acide nitreux l'acide orthoamidobenzoïque ;
- 5° — Nous avons donné son mode de préparation par l'action de CO^2 sur C^6H^5ONa avec C^6H^5OK , on aura son isomère para 1,4, que l'on obtient aussi dans la précédente préparation lorsqu'on élève la température le dérivé ortho se transforme en para par transposition ;
- 6° — La préparation se fait en grand dans l'industrie par l'action de Cl^4 sur C^6H^5ONa , l'acide salicylique préparé en grand particulièrement par l'action de CO^2 sur le phénate de sodium est impur ; il est mélangé à des corps phénoliques, des phénols qui rougissent à l'air, et lui donnent une odeur désagréable ; on peut retirer quelques impuretés en le distillant avec de la vapeur d'eau surchauffée ; on peut le transformer en salicylate de calcium ou en salicylate de soude, corps employé en médecine à cause de ses propriétés antiseptiques, et que l'on peut transformer en acide salicylique comme on l'a vu pour le phénol.

Cet acide cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, fondant à 155-156° ; on peut en prenant quelques précautions le sublimer sans décomposition ; en chauffant sans précautions, il se dédouble en C^6H^5OH et CO^2 ; il donne avec Cl des produits de substitution, avec $KClO^3$ et HCl ; on a le chloranyle $C^6Cl^4O^2$; l'action de l'acide azotique étendu le transforme en acide picrique.

On obtient son isomère l'acide métaoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{matrix} OH(1) \\ CO^2H(2) \end{matrix}$ en traitant par l'acide nitreux l'acide métaamidobenzoïque $C^6H^4 \begin{matrix} (NH^2)(1) \\ (CO^2H)(3) \end{matrix}$ ou en chauffant l'acide métaoxybenzoïque sulfoné avec KHO ; ce sont des cristaux fondant à 200° et distillables sans décomposition. L'amalgame de sodium en solution acide le transforme en alcool oxybenzoïque ; avec l'acide salicylique cette transformation n'est pas régulière.

Le troisième isomère, l'acide paraoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{matrix} OH(1) \\ CO^2H(4) \end{matrix}$ se prépare

par l'acide carbonique sur le phénate de potassium, ou en traitant par l'acide nitreux l'acide paraamidobenzoïque; on l'obtient encore en fondant avec de la potasse le benjoin, certaines résines, le sang dragon, le paracrésol, l'acide amidique qui est son éther méthylique (C^6H^5), (C^6H^4) (CO^2H)₂; on peut aussi selon la méthode générale réduire l'acide amidique par HI, il se forme en outre CH^3 cette préparation n'est pas facile, car cet éther est très stable; on peut aussi faire agir CCl^4 sur le phénate de sodium en présence de la soude.

On peut obtenir l'acide phénylglycolique $C^6H^5-CHOH-CO^2H$ en traitant par HCl un mélange de C^6H^5-CHO et de $CAzH$; il y a fixation de $CAzH$ sur l'aldéhyde, puis CAz est transformé en CO^2H , ce sont de gros cristaux rhomboédriques fondant à 118°

Acide Gallique.

$C^6H^2(OH)^3CO^2H$. Cet acide se trouve dans différentes matières, dans le sumac, dans le dividivi (fruit du *Cosaspina coriaria*), dans la noix de galle sous forme de tannin ou acide tannique; on épuise par l'eau, et on traite ce tannin par KHO ou on l'abandonne à la fermentation; on a une cristallisation d'acide gallique, en petites aiguilles fines, se groupant en mamelons, solubles dans trois parties d'eau bouillante, et moins solubles dans l'éther. Par distillation sèche on le transforme en pyrogallol avec dégagement d'acide carbonique. Il est très avide d'oxygène; en présence des alcalis il absorbe l'oxygène de l'air; les solutions aqueuses précipitent les sels ferriques, mais ne colorent même pas les sels ferreux; le brome donne des produits de substitution, et quand le brome est en excès on a le tribromopyrogallol $C^6Br^3(OH)^3$; en chauffant l'oxychlorure de phosphore avec l'acide gallique, il y a départ de $2HCl$ et il se forme $C^{14}H^{10}O^9$ qui a toutes les propriétés du tannin; il existe en effet plusieurs tannins (Schiff)

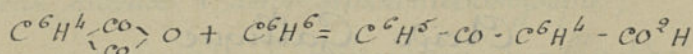
L'acide tannique $C^{14}H^{10}O^9$ s'extrait des noix de galle; on les fait digérer avec 30 parties d'eau, 4 volumes d'éther et un volume d'alcool; on agite, on a une liqueur aqueuse sur laquelle nage une couche étherée; le tannin n'est pas soluble dans l'éther, mais soluble dans l'eau et en évaporant la solution aqueuse on a le tannin, poudre amorphe insoluble dans la benzine, l'éther; sa solution aqueuse donne dans les sels ferriques un précipité noir; on utilisait autrefois cette réaction pour la fabrication de l'encre. Une autre propriété importante du tannin est de se combiner avec la gélatine, l'albumine, la fibrine, la peau: cette propriété est utilisée dans le tannage des peaux; les matières albuminoïdes sont transformées en matières insolubles et qui rend les peaux impénétrables.

Acides acétoniques . - Ces acides s'obtiennent :

1^o — par l'oxydation des glycols aromatiques ; ainsi dans $C^6H^5-CHOH-CH^2OH$, le groupement $CHOH$ est transformé en CO , le groupement CH^2OH en CO^2H et on a l'acide $C^6H^5-CO-CO^2H$ par oxydation régulière.

2^o — par la décomposition des cyanures des radicaux acides $C^6H^5-CO-CAz$, Az est remplacé par O^2H .

3^o — Quelques-uns s'obtiennent par l'action de l'anhydride phthalique sur les hydrocarbures aromatiques, ainsi en faisant agir en présence de Al^2Cl^6 l'anhydride phthalique sur la benzine, on obtient un acide benzoylbenzoïque, en passant par un composé intermédiaire :

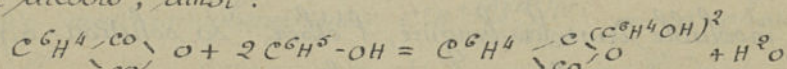


L'acide orthobenzoylbenzoïque se présente en grandes aiguilles tricliniques fondant à $93-94^\circ$; avec l'anhydride phosphorique, il donne l'anthraquinone ; il peut fixer $2H$ pour donner l'acide benzhydrobenzoïque.

Cet acide peut s'obtenir en chauffant le benzyltoluène avec du chlorure de benzyle en présence du chlorure d'aluminium ; on obtient l'orthobenzyltoluène qui par oxydation donne cet acide.

Acides aldehydiques . - Ces acides en petit nombre, ont été obtenus au moyen du chloroforme, et par exemple de $C^6H^5CO^2Na$. Ceux qui ont été préparés dérivent de l'acide salicylique : on a obtenu deux isomères ; $C^6H^5(CO^2H)_1(OH)_2(CHO)_3$ on les a séparés en les combinant au bisulfite de soude . - Parmi les Acides éthers, citons l'éther anidique, éther phénol de l'acide peracétoxybenzoïque.

Dérivés de l'anhydride phthalique $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{matrix} O$. - Nous avons vu qu'on obtenait l'anhydride phthalique en chauffant l'acide phthalique, ce qui le distingue de ses deux isomères ; ce corps a la propriété d'agir sur les composés aromatiques et de donner des phtaléines (Baeyer) ; on avait d'abord cru à la formation d'acétone, mais les caractères des phtaléines sont absolument différents ; ce sont des anhydrides de composés acides et alcools ; ainsi :



on chauffe pendant longtemps avec de l'acide sulfurique : $2H$ sont enlevés à $2C^6H^5$ et CO cède son oxygène ; ce qui montre l'exactitude de cette formule c'est que cette phtaléine du phénol traitée par KHO donne $C^6H^4 \begin{matrix} C \\ \diagup \diagdown \\ OH \end{matrix} = (C^6H^4OH)^2$; la phtaléine du phénol n'est donc pas deux fois acétonique. Ce corps C^6H^4 fond à 253° : ce sont de petits cristaux jaunes qui se dissolvent dans les alcools en les colorant en rose. M. Baeyer

a montré, que tous les phénols peuvent donner des phthaléines.

La réoréine agit encore plus facilement; il suffit de chauffer à une température qui ne dépasse pas $195-200^{\circ}$; SO^4H^2 n'est même pas nécessaire; on obtient ainsi la fluorescéine dont la solution dans les alcalis est jaune avec de beaux reflets verts. La fluorescéine peut servir de matière colorante et donner l'éosine qui en est un tétrabromure; il suffit de mettre le brome en présence de la fluorescéine; l'éosine sert à teindre la soie; on peut obtenir des couleurs variables, teinte rose, teinte saumon, etc.. l'affinité de la soie pour l'éosine est telle que la dissolution est complètement décolorée.

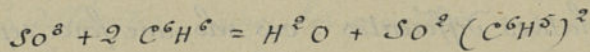
15^e Leçon.

Fonctions sulfurées. Fonctions azotées.

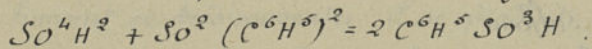
Avant de passer aux fonctions azotées, nous nous arrêterons aux fonctions sulfurées; nous avons déjà parlé des thiophénols; il existe des composés analogues qui correspondent aux oxydes: ce sont les sulfones $\equiv C-SO^2-C\equiv$ et les acides sulfonés proprement dits $\equiv C-SO^3H$.

Sulfones.

1^o — Lorsque l'on fait réagir l'anhydride sulfurique SO^3 sur les hydrocarbures aromatiques SO^3 perd O sous forme d'eau et on a une sulfone: ainsi avec la benzine



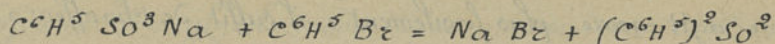
sulfobenzine ou diphenylsulfone, corps cristallin fondant à $128-129^{\circ}$; volatil sans décomposition stable insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; la potasse n'agit pas sur ce corps, mais SO^4H^2 le transforme en acide phénylsulfoné



2^o — On peut encore obtenir les sulfones par l'action des acides sulfonés à chaud sur les hydrocarbures aromatiques en présence de l'anhydride phosphorique ou d'un autre déshydratant $C^6H^5 SO^3H + C^6H^6 = H^2O + (C^6H^5)^2 SO^2$ réaction régulière qui ne se produit qu'avec les hydrocarbures aromatiques.

3^o — Les sulfones se préparent encore au moyen des chlorures et des hydrocarbures en présence de $Al^3 Cl^6$ $C^6H^5 SO^2 Cl + C^6H^6 = HCl + (C^6H^5)^2 SO^2$ ou au moyen

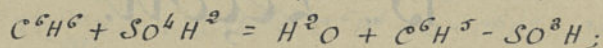
des sels, des acides sulfonés (SO^3H)



en employant les bromure, iodure d'éthyle, etc.. on obtient des corps sulfonés mixtes.

4° Ces corps s'obtiennent aussi en oxydant les éthers sulfurés, le sulfure de phényle (C^6H^5) par fixation de O^2 se transforme en sulfobenzide.

Acides sulfonés. Nous avons reconnu l'importance des acides sulfonés qui nous ont permis de passer des hydrocarbures aromatiques aux phénols; ainsi au moyen de $\text{C}^6\text{H}^5 \text{SO}^3\text{H}$ appelé improprement acide phénylsulfurique, nous avons obtenu le phénol ordinaire en le fondant à température élevée avec KHO . Cet acide s'obtient en faisant agir à froid, ou à une douce température SO^4H^2 ordinaire sur la benzine

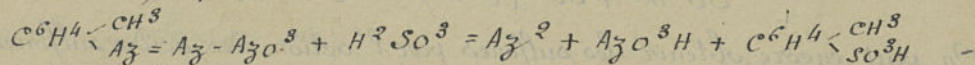


en employant de l'acide sulfurique fumant et en élevant la température, on obtient l'acide disulfoné qui permet de passer aux diphéols $\text{C}^6\text{H}^4 (\text{OH})^2$; enfin en ajoutant P^2O^5 au mélange de C^6H^6 et SO^4H^2 et allant jusqu'à 280° , on arrive au dernier terme atteint jusqu'ici $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{SO}^3\text{H})^3$ qui chauffé avec KHO peut donner un triphénol.

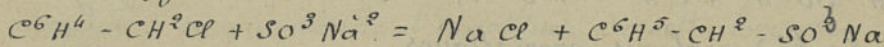
Il est relativement facile de régénérer l'hydrocarbure avec l'acide sulfoné, en le chauffant à température élevée avec H^2O ou HCl , ou en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans la solution sulfurique du corps sulfoné.

Ces acides permettent de séparer certains hydrocarbures isomères par exemple les xylènes comme nous l'avons vu: on fait réagir SO^4H^2 sur le mélange, les dérivés sulfonés étant acides pourront de combiner aux bases pour donner des sels solubles, même les sels calciques et barytiques que l'on pourra faire cristalliser successivement en profitant des solubilités relatives différentes: ces sels une fois séparés; on régénérera les hydrocarbures par un courant de vapeur d'eau.

On peut encore obtenir ces acides par l'action de $\text{H}^2 \text{SO}^3$ sur les composés diazoïques: ainsi en traitant l'azotate de diazotoluène par SO^3H^2 il y a dégagement d'azote et on a l'acide toluène sulfoné



On est parvenu à obtenir un acide renfermant SO^3H dans la chaîne latérale en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le sulfite de sodium: il se forme NaCl ,



sels de sodium de l'acide sulfoné; cette réaction se présente rarement.

La plupart des acides sulfoconjugués sont redoublables par distillation sèche en anhydride sulfurique et hydrocarbure $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{SO}^3\text{H} = \text{SO}^3 + \text{C}^6\text{H}^6$; par distillation

avec la vapeur d'eau, on obtient C^6H^6 et SO^4H^2 .

Distillés avec $HCAz$, on les transforme en nitriles; il se forme SO^3HK et SO^3H est remplacé par CAz ; en chauffant ces nitriles avec un formiate alcalin, il se forme un acide par remplacement de CAz par CO^2H .

Attaqués par FCl^5 ils donnent le chlorure $C^6H^5 - SO^2Cl$, composés qui sont difficilement, attaquables par l'eau; ils se transforment lentement en acides correspondants; avec les alcalis la transformation est rapide; ces chlorures subissent une transformation intéressante en présence de l'ammoniaque, Cl est remplacé par AzH^2 ; on obtient des amines sulfonées qui peuvent cristalliser, ce qui permet de purifier les acides correspondants.

En traitant les chlorures des acides sulfoconjugués par la poudre de zinc, on remplace Cl par H et on a les dérivés sulfonés $C^6H^5 - SO^2H$, où H est probablement attaché à S et non à O .

L'acide phénylsulfoné se présente en tables deliquescentes; son chlorure bout à 247° son amine fond à 128° .

Dérivés azotés.

Nous trouvons dans ces dérivés de nombreuses fonctions:

Amines. La fonction amine a pour groupement caractéristique $\equiv C - AzH^2$, où C est saturé par un groupement aromatique quelconque, et peut faire partie de la chaîne latérale ou de la chaîne centrale. Les amines sont de deux espèces:

- 1^o — les Amines où AzH^2 est rattaché au noyau aromatique $C^6H^5 - AzH^2$.
- 2^o — celles où AzH^2 tient au noyau gras $C^6H^5 - CH^2 - AzH^2$; ces amines ont des préparations et des propriétés différentes: ainsi les premières ne peuvent s'obtenir par l'action de AzH^3 sur les chlorures, bromures et iodures des hydrocarbures aromatiques, car Cl de C^6H^5 est excessivement stable, mais ce procédé peut être employé pour les secondes.

Une autre préparation générale consiste à prendre par exemple de la benzine et à la traiter par AzO^2H fumant et très concentré il se produit une vive réaction, et un atome d'hydrogène est remplacé par AzO^2 par élimination d'eau; on obtient ainsi le composé nitré $C^6H^5 - AzO^2$ ou nitrobenzine, que l'on pourra réduire par tous les réducteurs $(AzH^4)^2S$, par le fer et l'acide acétique, etc..., ce dernier procédé a été longtemps employé dans l'industrie O est remplacé par H^2 , et on a l'aniline; ce procédé est général; l'aniline distille avec la vapeur d'eau; dans les opérations en grand la réduction se fait dans les grandes chaudières munies d'agitateurs; on sature par la chaux l'acide acétique qui a pu entrer en combinaison avec l'aniline qui est une base.

Aniline $C^6H^5AzH^2$. L'aniline a été obtenue pour la première fois par distillation de l'indigo seul ou avec de la potasse ; on la trouve dans les produits de distillation de la houille dans les huiles animales. On l'obtient dans la distillation de l'iode avec de la potasse ; mais l'aniline que fournit l'industrie est préparée par la réduction de la benzine par le fer et HCl ; la benzine employée n'est pas pure, elle renferme du toluène qui donne du nitrotoluène et celui-ci de la toluidine $C^6H^5-CH^3-AzH^2$; on la transforme en anilide au moyen du chlorure d'acétyle. On obtient ainsi de l'anilide pur $C^6H^5AzH(COCH^3)$ dans laquelle par ébullition prolongée $COCH^3$ est remplacé par H, ce qui donne encore de l'aniline.

L'aniline boue à 182° ; elle peut cristalliser à basse température et fondre ensuite à -8° ; elle est miscible à l'alcool et l'éther ; c'est une base faible, ainsi la chaleur de saturation de l'ammoniaque et de la méthylamine par HCl est de 12.270 cal, tandis que celle de l'aniline n'est que 7.550°. L'ammoniaque déplace l'aniline de ses sels, et n'est déplacé par l'aniline. L'aniline précipite les sels d'alumine, de sesquioxyde de fer, de zinc. Ses sels ont la propriété de colorer le bois de pin en jaune foncé ; le chlorure de chaux l'oxyde et donne une coloration violette caractéristique ; en la mettant dans un tube qu'on chauffe au rouge, on obtient AzH^3-HCAz , C^6H^6 et du benzonitrile C^6H^5-CAz ; on obtient une quinone en l'oxydant par MNO^2 et SO^4H^2 . Son oxydation des matières colorantes, des couleurs diverses violettes noires : la première matière colorante qui ait été obtenue avec l'aniline est le violet par l'action du chlorure de chaux ; dans l'industrie, on l'obtient de préférence au moyen du mélange chromique aujourd'hui on les produit par centaines. Verguin de Lyon a obtenu la fuschine etc... En oxydant l'aniline par MNO^4K en solution alcoolique, on a l'azobenzide $C^6H^5-Az = Az-C^6H^5$.

Le potassium agit de même, on a de l'ammoniaque et de l'azobenzide.

L'aniline se combine aux chlorures des métaux lourds, elle réagit sur les iodures alcooliques comme l'ammoniaque, l'éthylamine ; on obtient ainsi $C^6H^5-AzH^2.ICH^3$ qui traité par la potasse donne la méthylaniline avec laquelle on passera de la même manière à la diméthylaniline ; celle-ci en se combinant avec ICH^3 donne un iodure d'ammonium quaternaire $C^6H^5Az(CH^3)^3I$ qui ne peut être décomposé que par l'oxyde d'argent : I est remplacé par OH.

Les chlorures d'acides donnent des dérivés amides, par exemple $C^6H^5-AzH(COCH^3)$, acétanilide.

Toluidines .- Il existe trois toluidines $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ / \\ AzH^2 \end{matrix}$. On les obtient comme l'aniline par la réduction des dérivés nitrés.

L'orthonitrotoluène réduit donne l'orthotoluidine, liquide rouge; mais on ne l'obtient pas facilement pure du premier coup, car dans l'orthonitrotoluène, il y a toujours du paranitrotoluène, qu'il est difficile de séparer de son isomère; pour séparer les deux toluidines on peut prendre les solutions saturées des chlorhydrates, et ajouter une petite quantité d'un des deux sels; comme ils ne sont pas isomorphes, on pourra ainsi les séparer par cristallisation; on peut aussi les distiller avec une quantité insuffisante de SO^4H^2 ; la paratoluidine qui est la base la plus forte restera combinée à SO^4H^2 ; enfin on peut faire cristalliser les dioxyalates, le sel ortho est plus soluble que l'autre.

On peut les distinguer par les réactions colorées en les dissolvant dans SO^4H^2 additionnée d'eau les plaçant dans un verre de montre, et ajoutant une goutte d' AzO^3H , l'ortho donne une coloration orangée, la para une coloration bleue passant au rouge.

L'orthotoluidine bout à 197° ; la méta et la para s'obtiennent par la réduction des composés nitrés correspondants du toluène. En chauffant le chlorhydrate de méthylamine à 300° , il se forme CH^3Cl et de la paratoluidine. Hofmann a montré que ce procédé est général; en ajoutant de l'alcool et HCl , il a pu nitrer plusieurs groupes méthyles et obtenir $C^6(C^6H^5)^5 AzH^2$ amine dérivée de la pentaméthylbenzine.

Benzylamine .- $C^6H^5-CH^2-AzH^2$. On obtient cette amine en traitant Zn et HCl une solution alcoolique de benzonitrile. En faisant agir le chlorure de benzyle sur l'ammoniaque, ou la benzylamine, la di. et la tribenzylamine; pour le séparer on les dissout dans l'alcool chaud; et on fait agir HCl , on obtient les trois chlorhydrates qui cristallisent successivement, d'abord la tri, puis la dibenzylamine et finalement la benzylamine; cette dernière est miscible à l'eau et à l'éther.

Les nitronaphtalines α et β par réduction donnent des naphthalidines qui donnent un précipité bleu de naphthaméines en les oxydant par le perchlorure de fer ou l'acide chromique; l'amine α a une odeur repoussante, l'amine β est presque inodore.

Amines secondaires $\equiv C-AzHC\equiv$. La méthylaniline s'obtient par l'action de CH^3I sur l'aniline; aujourd'hui on la prépare en grand dans le Commerce, ainsi que la diméthylaniline par l'action de CH^3I ou de CH^3Cl sur l'aniline; avec CH^3Cl la réaction est plus difficile, et se fait dans des autoclaves à la température de 200° . Le chlorure de méthyle provient de la distillation des sels de betteraves; on ajoute de

l'alcool méthylique et HCl ce qui fournit une nouvelle quantité de CH^3Cl qui réagit de nouveau. On sépare ces deux amines en les transformant en anilides; le sulfate de la première est moins soluble que le sulfate de la seconde, ou bien on fait réagir l'acide nitreux: la nitrosodiméthylamine produite est moins soluble que la nitrosométhylamine.

La diphenylamine $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{AzH}$ sert à préparer certaines matières colorantes; on la prépare en grand dans l'industrie par la distillation sèche de la triphénylaniline; ou en chauffant longtemps à 240° une molécule de chlorhydrate d'aniline avec une molécule et demie d'aniline.

C'est une base plus faible que l'aniline elle ne se combine avec les acides qu'en solution concentrée; ses sels sont décomposables par l'eau; elle fond à 154° et bouillit à 310° ; très stable; elle donne une coloration bleue foncée en ajoutant HCl concentré et une goutte d' AzO^3H .

La diméthylaniline est la base d'un grand nombre de couleurs; en l'oxydant à l'air à température élevée en présence d'un mélange de sel marin, de chlorure de cuivre et de sable, on obtient un violet de diméthylaniline qui peut servir immédiatement à teindre la soie $[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2\text{COH}$ ($\text{C}^6\text{H}^4\text{AzHCH}^3$); c'est une pentaméthylrosaniline; il y a eu départ d'un CH^3 qu'on retrouve sous forme de COH. Il y a un grand nombre de matières colorantes qui dérivent du triphénylméthane: on le retrouve ici.

La diméthylaniline échange facilement ses H benzéniques pour donner des matières colorantes, ou des corps se transformant en matières colorantes; COCl^2 enlève 2H à deux molécules de diméthylaniline et donne $\text{CO}[\text{C}^6\text{H}^4\text{-Az}(\text{CH}^3)^2]^2$; on a préparé d'autres corps plus complexes; ainsi le chloral donne un dérivé où entre cinq fois le groupe méthylaniline.

Diamines. - Les premières, les phénylènediamines $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2$ sont au nombre de trois; elles dérivent directement de $\text{C}^6\text{H}^4\text{-AzO}^2$ que l'on réduit comme la nitrobenzine, ou des nitranilines $\text{C}^6\text{H}^4\text{-AzO}^2$.

Triamines. - Il existe deux triamidobenzines. Le triamidotriphénylméthane ou paraléucaniline $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^3$ est un dérivé du triphénylméthane; nitran ce corps on a des dérivés trinitrés AzO^2 se fixe sur C^6H^5 ces dérivés réduits par Zn et acide acétique donne une matière colorante rouge; en indistant on a une matière incolore qui est la paraléucaniline; pour avoir une matière colorante il faut que H soit remplacé par OH ou Cl: ainsi $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^3$ est une matière colorante rouge.

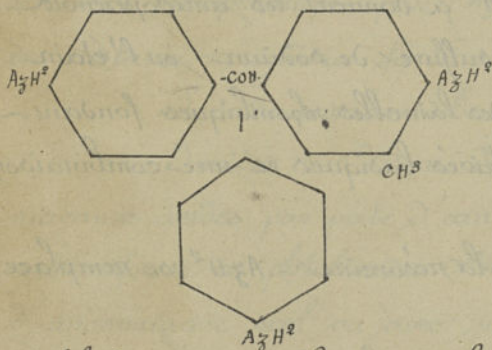
Les Anilides sont des dérivés azotés, qu'on obtient en faisant réagir les chlorures d'acides sur les amines aromatiques, acétanilides, succinanilides, etc..

Amines à fonctions multiples. La paratrosaniline $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^3$, s'obtient en oxydant la précédente; elle est très importante, car elle a donné la clef de beaucoup de matières colorantes dont on ne connaissait pas la constitution. Hofmann qui a fait de grands travaux sur ce sujet, avait admis que les groupes phényles étaient liés entre eux par Az; mais Fischer a montré que toutes ces matières se rapportent au triphénylméthane en remontant de ce dernier à la paratrosaniline, corps en C^{19} , tandis que la rosaniline du commerce est un corps en C^{20} .

Elle peut s'obtenir par oxydation d'un mélange d'une molécule de paratoluidine et de deux molécules d'aniline par l'acide arsénique $\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2 + 2\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$ le CH^3 est transformé en COH , et il y a départ de 2H prises aux deux molécules d'aniline, réaction qui permet de redescendre au triphénylméthane.

On peut aussi nitrer le triphénylcarbinol $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$; remplacer 3H par 3Az^2 et réduire. L'action de HCl sur $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2)^3$ remplace OH par Cl ; cette réaction n'est pas habituelle mais c'est un alcool tertiaire qui échange facilement OH contre Cl .

La pentaméthylrosaniline $[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2\text{COH} - \text{C}^6\text{H}^4\text{AzHCH}^3$ ou violet de méthylaniline, peut se préparer en réduisant la diméthylaniline; ou en faisant agir CH^3I sur la paratrosaniline. La rosaniline renferme un groupe méthyle de plus que la paratrosaniline.



Pour la préparer, on fait un mélange d'aniline, de para et d'orthotoluidine et on l'oxyde; la paratoluidine fournit le C central constituant le triphénylméthane et l'orthotoluidine fournit le CH^3 de la chaîne latérale comme l'indique le schéma ci-contre. L'oxydant le plus employé est l'acide arsénique, le plus commode est SnCl^4 anhydride, c'est un déshydratant. La soie et la laine se teignent par la fuchsine sans mordant, pour le coton il faut un mordant l'alumine.

Traitée par CH^3I on peut la méthyler et on a la triméthylrosaniline c'est le violet à l'iode ou violet Hofmann; si CH^3I est en excès, on obtient une couleur verte, verte à l'iode qui est un iodo-méthylate de pentaméthylrosaniline; en général on a un mélange de matière violette et de matière verte que l'on peut séparer au moyen de l'alcool amylique car le violet y est soluble, l'autre est insoluble, le vert

n'est pas très stable, on peut l'enlever facilement par la chaleur; le vert de méthyle à l'iode passe en perdant CH^3I au violet; le chlorhydrate de rosaniline est un corps très beau.

Le vert malachite qui se présente en prismes hexagonaux est un tétraméthyl-diamidophénylcarbinol $\text{COH} [\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2]^2 \text{C}^6\text{H}^5$ que l'on obtient en oxydant le tétraméthyl-diamidophénylméthane; un procédé plus pratique est de traiter la diméthyl-aniline par le phénylchloroforme $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CCl}^3 + 2 [\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az}(\text{CH}^3)^2]$ on a le chlorhydrate de la base; on additionne de chlorure de zinc, et on reprend par l'eau; on a une combinaison de chlorure de zinc avec le vert malachite, belles lamelles vertes au moyen desquelles on peut teindre directement la laine et la soie.

16^e Leçon.

Amido-Phénols.

Nous allons parler des corps qui renferment à la fois la fonction amine et la fonction phénol ce sont les amines phénols.

Il existe trois amidophénols ayant pour formule de constitution $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$ ces corps s'obtiennent les uns comme les autres par réduction des dérivés nitrés; ces nitro-phénols $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzO}^2 \\ \text{OH} \end{matrix}$, réduits échantent O^2 contre H^2 et donnent les amidophénols.

L'orthonitrodophénol peut être réduit par le sulfure de sodium ou l'étain et HCl on obtient ainsi l'orthoamidophénol; ce sont des lamelles rhombiques fondant à 170° , et qui peuvent être sublimées; il donne des dérivés basiques et une combinaison en aiguilles avec HCl .

Le méta- traité par l'acide nitreux donne la résorcine, AzH^2 est remplacé par OH .

Le para s'obtient par la réduction du paranitro-phénol au moyen du fer et de l'acétique ou de Sn et HCl ; on l'obtient encore en distillant l'acide méta-amido-salicylique sur de la pierre ponce. Ce sont des lamelles se colorant facilement; sa solution dans les alcalis se colore à l'air en violet; en l'agitant avec le chlorure de chaux on a une coloration verte.

La paraamididine $(\text{CH}^3\text{O})_2 \text{C}^6\text{H}^4 (\text{AzH}^2)_2$ est le dérivé étheré de ce corps: c'est un dérivé amide de l'éther méthylique du phénol.

Le triamidophénol $C^6H^3 (AzH^2)^3 OH$ s'obtient par la réduction de l'acide picrique acide trinitré $C^6H^2 (AzO^3)^3 OH$ au moyen de l'acide nitrique et du phosphore ou de Sn et HCl. Ce corps est réduit par la potasse; il est très instable et donne une coloration bleue par le perchlorure de fer.

Acides amidés. - Ces acides renfermant la fonction acide et la fonction amine $C^6H^4 \cdot \frac{CO^2H}{AzH^2}$. Les plus simples sont ceux où le groupement fonctionnel acide est attaché au phényle. Les acides amidobenzoyques $C^6H^4 \cdot \frac{CO^2H}{AzH^2}$ sont au nombre de trois; on les obtient par la réduction au moyen de Sn et HCl des dérivés nitrés correspondants $C^6H^4 \cdot \frac{AzO^2}{CO^2H}$. Ils se combinent aux bases et aux acides chauffés avec la baryte ou la chaux, ils perdent CO^2 et donnent les amines; en le faisant bouillir avec le sulfure de carbone on a des thiourées $CS (AzH - C^6H^4 CO^2H)^2$.

L'acide orthoamidobenzoyque s'obtient par l'action de la potasse sur l'indigo, par la réduction de l'acide orthonitrobenzoyque, par l'oxydation au moyen de MnO^4H de l'acide amidoorthotoluïque; ce sont des lamelles rhombiques fondant à $144 - 145^\circ$ et se sublimant sans décomposition, solubles dans l'eau; l'acide azotique le transforme en acide salicylique. L'amalgame de sodium le dédouble en AzH^3 et $C^6H^5 CO^2H$; HCl et $HClO^3$ le transforment en chloranyle, $C^6H^4 \cdot \frac{CO^2H}{AzH^2 HCl}$; sa combinaison chlorhydrique donne de fines aiguilles fondant à 191° ; il existe une combinaison barytique $AzH^2 (C^6H^4 CO^2)^2 Ba$, aiguilles, plates solubles dans l'eau.

L'acide métaamidobenzoyque ou acide benzamique s'obtient par la réduction de l'acide nitroptalique par $(AzH^4)^2 S$; ou le fer et l'acide chlorhydrique ce sont des cristaux rougeâtres fondant à 174° et se sublimant en partie sans décomposition.

L'acide paraamidobenzoyque fond à 187° .

Amides. - Ce sont des corps de composition douteuse dérivés des sels ammoniacaux acides par perte d'eau; ainsi par perte de $2H^2O$, le corps $C^6H^4 \cdot \frac{CO^2}{CO^2} \cdot \frac{AzH^4}{CO^2H}$ se transforme en phthalimide $C^6H^4 \cdot \frac{CO}{CO} \cdot AzH$; il suffit de chauffer ce phthalate acide d'ammoniaque seul ou avec un déshydratant. Un autre procédé de formation donne une autre formule de constitution; ainsi en faisant agir AzH^3 sur le chlorure de phthalyle $C^6H^4 \cdot \frac{CCl^2}{CO}$, on obtient une phthalimine qui aurait pour constitution $C^6H^4 \cdot \frac{C=}{CO} \cdot AzH$; cette formule est à vérifier. Ce sont des prismes hexagonaux fondant à $226^\circ - 229^\circ$, qu'on peut sublimer; en la chauffant avec de la chaux on a du benzonitrile et CO^2 ; réaction que la dernière formule explique mieux que la première.

Nitriles. - Le groupement fonctionnel des nitriles est $-C \equiv Az$. Ils se

forment dans la distillation sèche des sels ammoniacaux seuls, ou avec des deshydratants par l'action de $KCAz$ sur les dérivés bromés, iodés, chlorés, ou les sels des acides sulfonés, par l'action du chlorure de cyanogène sur les hydrocarbures en présence de Al^2Cl^6 .

Benzonitrile $C^6H^5 \cdot C \equiv Az$. On l'obtient :

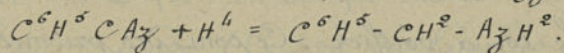
- 1° — par les procédés généraux indiqués ci-dessus, par la distillation sèche du sel ammoniacal correspondant ;
- 2° — par l'action du chlorure de benzoyle sur la benzamide, ou le sulfocyanate de potassium ;
- 3° — par la distillation de l'aniline avec l'acide oxalique ; il se forme un composé intermédiaire, la formianiline $C^6H^5 - Az \begin{matrix} CHO \\ | \\ H \end{matrix}$ par perte de H^2O ;
- 4° — par l'action de $KCAz$ sur le phosphate de phényle, ou le phénylphosphate de potassium ;
- 5° — par l'action du bromure de phényle sur $KCAz$ à 400° ;
- 6° — Par l'action du chlorure de cyanogène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, $C^6H^6 + CAzCl = C^6H^5 \cdot CAz + HCl$.
- 7° — En chauffant l'isocyanate de phényle $C^6H^5 - Az \equiv C$; il y a transformation isomérique.
- 8° — en chauffant le phénylsénetol avec du cuivre $C^6H^5 - AzCS + Cu = CuS + C^6H^5CAz$ on devrait obtenir l'isonitrile, mais il y a encore transformation isomérique.

C'est un liquide incolore, de l'odeur de l'essence des amandes amères, tandis que son isomère l'isonitrile a une odeur désagréable ; il bout à $190^\circ 7$; il cristallise à basse température dans un mélange réfrigérant en fond à -17° .

En le faisant bouillir avec KHO il se transforme en acide benzoïque : c'est une préparation générale des acides et la manière la plus commode d'introduire CO^2H .

À la température ordinaire SO^4H^2 , le transforme en un polymère, la phénylcyanilite $(C^6H^5 - CAz)^3$; la benzonitrile n'étant pas saturé a une grande tendance à former des composés triples.

HCl et le zinc en poudre le transforme en benzylamine



Il y a combinaison directe avec H^2S ; on a la thiobenzamine $C^6H^5 - CS - AzH^2$

Isonitriles ou Carbylaminés ont pour groupement fonctionnel $\equiv C - Az \equiv C$; on les obtient par l'action de $CHCl^3$ sur les aminés en présence de la potasse alcoolique.

La phénylcarbylamine $C^6H^5 - Az \equiv C$ est un liquide verdâtre à reflets bleus qui

bout en se décomposant à 167° ; elle n'est pas attaquée par les alcalis ; attaquée par les acides elle donne de l'acide formique et de l'aniline ; chauffée à $200-220^{\circ}$; elle se transforme en benzonitrile ; chauffée avec du soufre, elle donne du phénylséneval ; avec H^2S elle donne la thioformaniline

Composés où Az est saturée par lui-même. On les classe en plusieurs séries celles où l'on a $-Az = Az - C$, la troisième valence de Az étant saturée par une valence de $C \equiv C - Az = Az - C \equiv$ corps relativement stables ; mais si C est saturé par H ils sont moins stables et subissent des transformations intéressantes : Ce sont les dérivés azoïques ; on les obtient d'une manière générale :

- 1° — par la réduction ménagée des dérivés nitrés ;
- 2° — par l'oxydation des dérivés amidés $AzX^2 - AzX^2$; en les réduisant avec précaution de façon à ne pas former d'aniline, les 2 Az s'uniront l'un à l'autre, il en sera de même avec les corps renfermant $AzX^2 - AzX^2$;
- 3° — par l'action de KHO alcoolique qui agit comme réducteur, sur la nitrobenzine ou ses homologues ;
- 4° — par l'amalgame de sodium sur la nitrobenzine ;
- 5° — par l'oxydation de l'aniline et ses homologues par le chlorure de chaux, le permanganate de potasse, etc.,
- 6° — par l'oxydation des dérivés benzoïques.

Ce sont des corps jaunes ou rouges, l'azobenzide par exemple $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$ se précipite en cristaux rouges.

Ils sont assez stables, quelques uns sont distillables sans décomposition.

L'oxydation les transforme en dérivés azoxyques. Comme ils sont stables ils peuvent donner des dérivés chlorés, bromés, sulfonés de substitution.

Azobenzol, ou azobenzine $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$. Ce corps s'obtient par l'action de la potasse alcoolique ou l'amalgame de sodium sur la nitrobenzine, préparation qui vaut mieux que l'oxydation de l'aniline. On dissout la nitrobenzine dans l'alcool, on ajoute de la soude et de la poudre de zinc et on chauffe doucement ; on obtient l'hydrazobenzol qui contient deux H de plus, $C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5$ et par l'acide nitreux, on a l'azobenzol.

Ce corps fond à 68° , bout à 293° ; on peut le distiller sans décomposition, en le chauffant à 200° en solution acétique avec CrO^3 , on a l'azoxybenzide par fixation de O avec AzO^3H concentré on a la mono, di, trinitroazobenzide Il se forme une combinaison moléculaire avec C^6H^6 : ce sont de beaux cristaux clinorhombiques peu stables, dans lesquels la benzine joue le même rôle que l'eau de cristallisation

et que l'évaporation détruit.

Il se forme avec HCl, la combinaison $2 [(C^6H^5)^2Az^2] + 3 HCl$.

L'amidoazobenzol $C^6H^4 = AzH^2 - Az^2 C^6H^5$ s'obtient par réduction de la nitrozobenzide $C^6H^4 AzO^2 Az^2 C^6H^5$ au moyen de $(AzH^4)^2 S$ ou de SN et HCl; on l'obtient aussi par l'action du stannate de soude sur l'aniline.

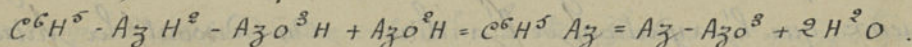
Le diamidoazobenzol $C^6H^5 Az^2 C^6H^5 (AzH^2)^2$ est une matière colorante jaune, la chrysoïdine que l'on obtient en ajoutant à une solution d'azotate de diazobenzol de la métaphénylènediamine $C^6H^4 \begin{matrix} - AzH^2(1) \\ - AzH^2(2) \end{matrix}$; la para ne produit pas la même action: la base libre isolée de ses sels par HHO se présente en cristaux jaunes fondant à 108° ; en la chauffant en vase clos avec HCl étendu elle donne du phénol et un peu d'azote.

Les sels de chrysoïdine sont solubles dans l'eau et la colorent en rouge; la chrysoïdine du commerce est un chlorhydrate.

Dérivés hydrazoïques $\equiv C - AzH - AzH - C \equiv$. Les dérivés précédents par fixation de H donnent les dérivés hydroazoïques; ces corps sont indifférents; ils sont incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Sous l'action des acides forts, l'hydrazobenzol se transforme en benzydine $AzH^2 - C^6H^4 - C^6H^4 - AzH^2$; dans cette transformation on obtient en général les dérivés para, quelquefois les dérivés ortho. Les oxydants enlèvent H^2 et régénèrent les dérivés azoïques.

L'hydroazobenzol $C^6H^5 - AzH - AzH - C^6H^5$ se présente en cristaux tabulaires fondant à 131° , d'une odeur légère de camphre; chauffé seul il donne de l'azobenzol et de l'aniline; ses solutions à l'air se transforment en azobenzol.

Dérivés diazoïques. Ces dérivés sont très importants; ils constituent une série découverte et étudiée par M. Gness; on les obtient par l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques ou

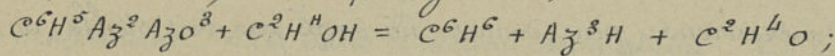


Le corps $C^6H^5 - Az = Az$ n'existe pas libre par HHO, on peut obtenir $C^6H^5 Az = Az - H$ qui peut s'unir à toutes sortes de radicaux monoatomique.

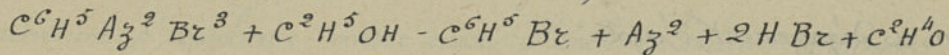
Ces sels ont une grande importance pour la préparation des dérivés hydrocarbonés. Le nitrate de diazobenzol dont nous venons de parler se prépare dans un vase réfrigérant; si la température s'élève on obtient $C^6H^5 OH + Az^2 + AzO^2H$ par fixation de H^2O ; on dissout de l'azotate de sodium ou de potassium, on refroidit et on verse le nitrate d'aniline, il y a un excès d'acide azotique; on reconnaît que la réaction est complète en versant un peu de soude: on voit ainsi s'il n'y a

plus d'aniline libre ; on ajoute alors de l'alcool et de l'éther ; on obtient ainsi le nitrate de diazobenzol, corps blanc, instable et plus détonant que le fulminate de mercure.

Dans les applications, pour éviter la présence de l'acide azotique on peut se servir du sulfate de diazobenzol $C^6H^5-Az=Az-SO^4H$, masse basilaire que l'on dessèche dans le vide et qui est aussi très décolorante. Pour remplacer dans ces corps AzH^2 par OH ou passer de l'aniline au phénol, on opère comme précédemment, on laisse réchauffer le sel diazoïque. - On peut également transformer AzH^2 en H , il suffit de faire bouillir le sel diazoïque avec de l'alcool absolu qui agit comme réducteur,

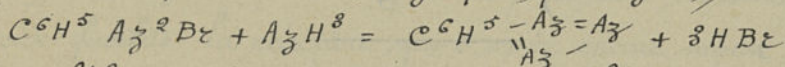


pour échanger AzH^2 contre I , on met les sels en contact avec HI , on obtient C^6H^5I ; avec HBr et de l'eau de brome on forme d'abord le composé insoluble $C^6H^5Az^2Br^3$, puis en faisant bouillir ce corps avec de l'alcool on a la réaction

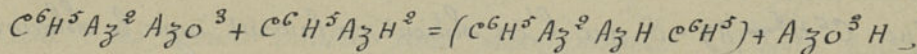


En faisant agir HCl et $PtCl^4$ sur le sel diazoïque, j'obtiens le chloroplatinate $(C^6H^5Az^2Cl)^2 + PtCl^4$, qui fondu avec CO^3Na^2 , donne C^6H^5Cl .

En traitant les perbromures diazoïques par AzH^3 , on a la réaction



Ce corps traité par l'hydrogène naissant donne de l'azote et de l'aniline. Les composés diazoïques s'unissent directement aux amines, aux phénols pour donner des matières colorantes ; ainsi :



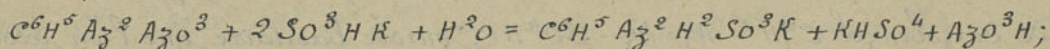
avec un sel d'aniline, on a aussi cette réaction avec transposition et formation du corps amido benzoïque $C^6H^5Az^2-C^6H^4AzH^2$ avec les amines grasses le composé diazo-amide subsiste $C^6H^5Az^2AzO^3 + AzH(CH^3)^2 = C^6H^5Az^2Az(CH^3)^2 + AzO^3H$.

Le diazobenzol et ses sels réagissent facilement sur les amines et les phénols pour donner des matières colorantes ; on obtient un rouge ponceau $C^6H^5AzC^{10}H^6OH$ par l'action du diazoxytol sur le β naphтол ou ses dérivés sulfonés avec le diazobenzol et le β naphтол, on a un jaune orangé.

Le diazobenzol peut s'unir aux métaux : ainsi en chauffant au bain-marie de la potasse concentrée avec du nitrate de diazobenzol, en évaporant et séchant on a le corps $C^6H^5Az^2OK$ en lamelles déflagrant à 130° ; en traitant ce corps par $BaCl^2$, on a un sel barytique peu soluble ; on peut aussi obtenir des dérivés argentiques, mercuriques détonants.

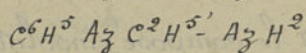
Hydrazines. - Les hydrazines ont pour groupement fonctionnel $AzH-HAz$

On les obtient par le procédé général indiqué dans la série grasse, par réduction des corps diazoïques au moyen des bisulfites alcalins; il se forme des sels sulfonés d'hydrozines par la potasse:



l'acide chlorhydrique donnera le chlorhydrate. Ce sont des corps huileux, fondant à basse température qui réduisent la liqueur de Fehling; il y a dégagement caractéristique d'azote en solution alcoolique, ils sont capables de réagir sur Cl , Br , I ; C^2H^2 par exemple donneront $C^6H^5Az - C^2H^5 - AzH^2$ anisique $C^6H^5AzH - C^2H^5$.

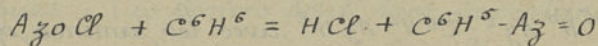
L'oxyde mercurieux peut donner un corps pas très stable, où les Az sont reliés entre elles



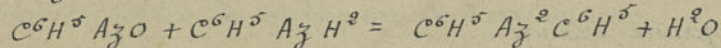
ce corps cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques fondant à 108° avec décomposition et dégagement d'azote.

17^e Leçon.

Dérivés nitrosés. Les dérivés nitrosés sont en petit nombre; ils renferment le groupement fonctionnel AzO ; on ne connaît qu'un seul dérivé nitrosé de la benzine, c'est la nitrosobenzine $C^6H^5 - Az = O$ que l'on obtient en faisant agir le chlorure de nitrosyle sur la benzine



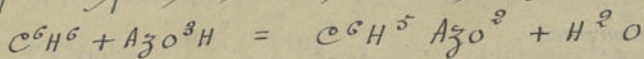
La nitrosobenzine ne peut être obtenue pure, car la benzine passe avec elle à la distillation; c'est une huile verte sans propriétés spéciales, réduite par Zn et HCl , O est remplacé par H^2 et on obtient l'aniline chauffée avec de l'acétate d'aniline, elle se transforme en azobenzide



Il existe d'autres dérivés nitrosés des amines qui ne correspondent plus à la même fonction; suivant qu'on les prépare avec des amines secondaires ou tertiaires, ou des corps ayant des fonctions absolument différentes. En prenant la diméthylaniline $C^6H^5Az(CH^3)^2$ en solution acide et la traitant par l'acide nitreux, on obtient des cristaux d'un corps correspondant à la nitrosobenzine c'est la nitrosodiméthylaniline $C^6H^4AzOAz(CH^3)^2$ dans laquelle le groupe nitrosyle est placé dans le groupe phényle; son chlorhydrate permet

de séparer les uns des autres certains dérivés de l'aniline. La réaction ne sera plus la même en prenant une amine secondaire, la méthylaniline $C^6H^5AzH(CH^3)$; en faisant agir sur cette amine l'azotate de sodium, AzO se substitue à la place de H , on a $C^6H^5Az(AzO)(CH^3)$ le précipité de nitrosométhylaniline est rassemblée par l'éther, et par réduction la méthylaniline est régénérée; il se dégage en même temps de l'ammoniaque; c'est une huile jaune à odeur aromatique. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se présente en aiguilles jaunes fondant à 70° ; la nitrosodiméthylaniline a la propriété de se combiner molécule à molécule avec la benzine, ou avec deux molécules d'aniline.

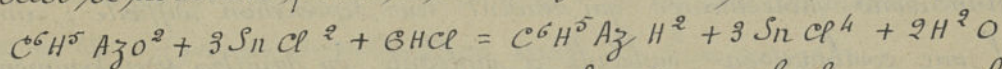
Corps renfermant AzO dans le noyau aromatique. En faisant réagir l'acide nitrique concentré sur les hydrocarbures aromatiques, un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un même nombre d' AzO^2 .



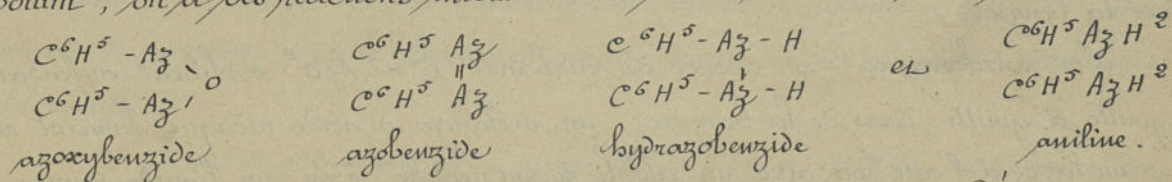
La réaction s'applique aussi aux phénols et autres composés de la série aromatique; la substitution ne se fait jamais dans la chaîne latérale; dans les dérivés connus de ce groupe, AzO^2 est rattaché aux groupes phényle, naphstyle, etc.. La nitration au moyen de AzO^2H fumant peut se faire avec ou sans addition d'acide sulfurique; cet acide facilite la réaction qui s'opère encore mieux sous l'action de la chaleur.

Par une réaction assez longue, on peut arriver aux produits trinitrés comme l'acide picrique; la réaction est très-vive. Ces dérivés passent en général à la distillation avec la vapeur d'eau; les dérivés dinitrés sont décomposables; ils sont tous plus lourds que l'eau et sont insolubles dans l'eau, en général solubles dans l'acide nitrique étendu. L'eau les précipite de leur solution nitrique.

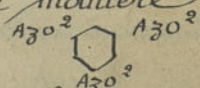
X 1^o Leur réduction au moyen de $(AzH^4)^2S$, de Zn et HCl , de la limaille de fer et de l'acide acétique, du protochlorure d'étain et de HCl , donne les amines; ce dernier procédé de réduction permet de doser AzO^2 contenu dans un corps nitre.



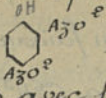
Avec des réducteurs moins énergiques, comme la potasse alcoolique, ou l'amalgame de sodium, on a des réactions intermédiaires avant d'arriver aux amines.

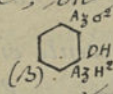
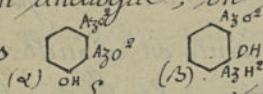


Les oxydants agissent sur ces corps dans certains cas d'une manière particulière: ainsi en attaquant la trinitrobenzine symétrique



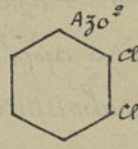
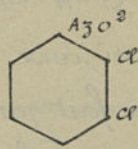
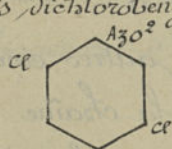
Chimie N^o 15

en solution faible par un alcali ou le ferricyanure de potassium, on obtient l'acide picrique Azo^2  réaction conduisant aux alcools tertiaires $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$; cette oxydation qui ne se fait pas avec la benzine se fait avec le dérivé trinitré obtenu en traitant le phénol par Azo^3H fumant la réaction doit être lente et régulière, la métanitrobenzine donne une réaction analogue; on obtient les deux dinitrophenols α et β , mais surtout de ces derniers



En prenant les dérivés nitrés des carbures à chaîne latérale comme ceux du toluène C_6H_5 , l'oxydant se fait comme sur les carbures eux-mêmes, CH^3 se transforme en CO^2H , et d'autant plus difficilement qu'il y a plus de groupes Azo^2 .

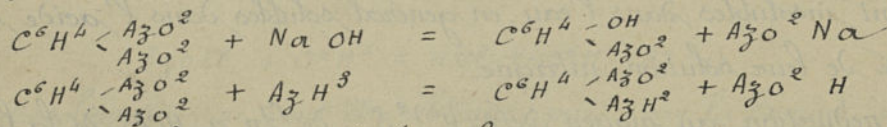
Le chlore n'agit pas sur la nitrobenzine à froid, mais en présence de SnCl^4 il forme des dérivés chlorés méta et un peu de para. En poussant plus loin la chloruration on a les trois dichlorobenzines.



En chauffant la nitrobenzine avec du brome, celui-ci se comporte différemment que le chlore, Azo^2 est éliminé et on obtient des dérivés chlorés de la benzine.

Les para et métanitrotoluène se comportent à chaud comme le toluène lui-même; mais l'ortho, attaqué par le brome dans les mêmes conditions il y a oxydation, puis réduction, et on a l'acide amidobenzoïque ou anthranilique libromé $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ Azo^2H

L'orthodinitrobenzine réagit sur les solutions de soude ou d'ammoniaque; on a les réactions:



ces réactions sont particulières au dérivé ortho.

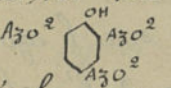
Certains dérivés nitrés des hydrocarbures ont la propriété de former entre eux des combinaisons moléculaires qui rendent leur séparation difficile; ainsi on a dans l'alcool une combinaison molécule à molécule du trinitro pseudocumène; leur séparation qui semble facile car l'un fond à 232° , l'autre à 185° , n'est possible que dans la benzine.

La nitrobenzine, ou essence de mirbane, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Azo}^2$ s'obtient en faisant couler goutte à goutte dans de la benzine, un mélange d'acide nitrique fumant et de SO^4H^2 ; on lave à l'eau ou avec un alcali et on rectifie, c'est un liquide jaune, parfaitement véneneux qui bout à 205° , cristallise à 3° et a l'odeur de l'essence d'amandes.

amères ; en le traitant à 245° par HCl cet acide agit comme réducteur et comme oxydant, et l'on a l'aniline et la dichloraniline ; HBr à 180-190° donne la tribromaniline.

La dinitrobenzine s'obtient directement en poussant la nitration plus loin que pour la nitrobenzine ; les trois isomères se produisent en même temps, mais la méta domine ; leurs différences de solubilité ne sont pas très grandes ; on les sépare cependant par cristallisation.

La trinitrobenzine symétrique s'obtient en traitant la benzine par l'acide nitrique fumant additionné d'un demi volume d'acide azotique concentré : il faut laisser digérer pendant un jour à 80° et porter ensuite le mélange pendant quelques heures à 130-140° ; ce corps fond à 121-122° et forme des combinaisons avec la benzine, l'aniline

Acide picrique Azo^2  l'acide picrique peut se préparer à l'aide de l'ortho ou du paranitrophénol, pas avec le méta comme cela résulte des formules. On peut l'obtenir par l'action de Azo^3H sur beaucoup de dérivés du phénol, dérivés nitrés ou sulfonés : le mélange de Azo^3H et de SO^4H^2 agit mieux, car il se forme des dérivés sulfonés plus actifs.

Il se produit encore par l'action de Azo^3H sur la salicine, la cannarine, l'indigo, la soie que cet acide teint en jaune.

On le purifie en le transformant en sel de potasse qui peut cristalliser dans l'eau, dans l'éther en beaux prismes fondant à 122° 5 ; en chauffant doucement on peut le sublimer avec décomposition partielle ; il donne des composés explosifs entre autres le picrate de potasse ; 30 parties de nitre avec 54 parties de picrate d'ammoniacque forment un feu de bengale. - Ce corps se comporte comme un acide bien qu'il ne renferme pas le groupement fonctionnel CO^2H ; mais le voisinage des groupes Azo^2 donne à OH des propriétés acides telles que l'oxydyle est facilement remplaçable par un métal : on se sert du picrate de baryte pour les feux verts, du picrate de strontiane pour les feux rouges.

En faisant agir une solution bouillante d'acide picrique sur le chlorure de chaux on obtient la chloropicrine ou nitrochloroforme $(\text{Azo}^2\text{Cl}^3)$, dérivé dangereux à manier ; il se forme en même temps de la quinone perchlorée ou chloranyle.

L'acide picrique réduit par H1 ou Sn en HCl se transforme en triamido-phénol $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzH}^2)^3\text{OH}$. Cet acide a la propriété de former des combinaisons moléculaires avec certains hydrocarbures comme la naphthaline : il se produit de

attribuée la formule ci-dessus analogue à celle de la benzine. On le trouve dans les produits de distillation de la houille et des os; on l'obtient en distillant le mucate ou le saccharate d'ammoniaque seul ou avec de la glycérine à 200, ou en chauffant dans un tube au rouge la diéthylamine $HAz = \begin{matrix} CH^2 & - & CH^3 \\ | & & | \\ CH^2 & - & CH^3 \end{matrix}$; il y a départ de $5H^2$. Ce corps se produit avec des bases pyridiques; on prend d'abord les parties passant de 98 à 150° ; on reprend par la potasse, on distille de nouveau et on prend les parties passant de 115 à 130° ; le potassium transforme le pyrrol en pyrrolate de potassium C^4H^4AzK solide qui filtré, lavé à l'éther et décomposé par l'eau donne le pyrrol bouillant à 126° ; comme il s'oxyde facilement, il doit être conservé en tube sellé; odeur de chlore, douce d'abord, puis piquante et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; chauffé avec un acide, il se dédouble en AzH^3 et en composés mal définis, entre autre le rouge de pyrrol.

Il existe deux méthylpyrrols $CH^3-C^4H^3-AzH$ qu'on trouve dans les produits de distillation des os et que l'on sépare par le potassium et l'acide carbonique.

Pyridine C^5H^5-Az . Cette base qui se trouve à côté du pyrrol dans les os se comporte comme la benzine dans la plupart des réactions; aussi lui a-t-on attribué la formule $\begin{matrix} HC & CH \\ | & | \\ HC & CH \\ | & | \\ & Az \end{matrix}$, ou Az remplace CH trivalent; c'est une base tertiaire susceptible de fixer $1CH^3$; les $5H$ sont remplaçables par CH^3 , C^2H^5 , CO^2H , etc, et on connaît toute une série de dérivés hydrocarbonés, acides, etc., de la pyridine.

On a pu l'obtenir artificiellement en traitant le nitrate d'amyle par P^2O^5 . L'oxygène du nitrate s'en va sous forme d'eau. On peut aussi traiter par SO^4H^2 la piperidine $C^5H^{11}Az$, alcaloïde qui se trouve avec l'acide pipérique dans le pipérol; la réaction inverse est facile et au moyen de Sn et HCl , on a pu en fixant CH sur la pyridine reproduire une base naturelle.

Pour l'extraire du goudron de houille on le traite à chaud par SO^4H^2 étendu on précipite puis on filtre avec $NaOH$ et on distille: on obtient ainsi l'huile de dippele brute à odeur fort désagréable: il faudra séparer la pyridine de ses homologues les picolines C^6H^7Az , les lutidines C^7H^9Az , les collidines $C^8H^{11}Az$, cette séparation est difficile à cause du grand nombre d'isomères existant dans le goudron de houille. La pyridine bout à $116^\circ 7$; le brome agissant sur sa solution concentrée donne une pyridine dibromée; cette base précipite les oxydes métalliques particulièrement l'oxyde de cuivre, qu'elle redissout en donnant une coloration bleue.

Quindéine La quindéine à laquelle on a attribué une formule analogue à celle de la naphthaline $\begin{matrix} \bigcirc & \bigcirc \\ | & | \\ & Az \end{matrix}$ présente un isomère par changement de place de Az :

c'est la leucoline $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$ qui se trouve dans le goudron de houille.

La quindoleine s'obtient en traitant par KHO la cinchonine ou la quinone; on a également obtenu une série d'homologues correspondant à la série de la pyridine.

L' α quindoleine se distingue de la β leucoline: la première donne des matières colorantes bleues par action des iodures alcooliques de l'iode d'allyle et de KHO , entre autres $\text{C}^{28}\text{H}^{35}\text{Az}^2\text{I}$ la quindoleine donne $\text{C}^{29}\text{H}^{37}\text{Az} - \text{C}^{29}\text{H}^{37}\text{I}$, couleurs fugaces qui pendant quelque temps ont été employées dans l'industrie.

Ces corps ont donné lieu à des travaux remarquables.

Indigo. Cette matière colorante si importante au point de vue industriel a été reproduite synthétiquement de plusieurs manières par M. Bayer; si sa constitution moléculaire n'est pas encore établie d'une façon certaine, les parties essentielles en sont assurées. En certains détails seuls ne sont pas nets.

Cette matière colorante très-solide continue cependant à être tirée de la nature; l'indigo reproduit par synthèse est encore douteux; celui que l'industrie emploie est extrait de plusieurs indigofera au moment de leur floraison; on les broie et on les épure par l'eau; le liquide verdâtre est décanté; on l'agite à l'air: il se forme des flocons bleus qui constituent l'indigo du commerce; pour en extraire l'indigotine, on traite par un acide qui enlève une matière gélatineuse, un alcali enlève une matière brune, le brun d'indigo, et l'alcool enlève un rouge d'indigo, ainsi qu'un peu d'indigo: l'indigo est soluble dans l'aniline et le phénol; ce sont de petits cristaux d'un bleu foncé avec reflets. Au lieu de procéder par lavage, on peut transformer l'indigo bleu en indigo blanc par fixation de H^2 , ce que l'on peut faire en le traitant par 2 parties d'hydrate de chaux, 2 parties de sulfate ferreux et de l'eau chaude; en décantant la liqueur incolore et l'exposant à l'air, il se forme des flocons bleus d'indigotine. On peut aussi le traiter par un hydrosulfite (Schützenberger)

Synthèse: - Voici les synthèses de M. Bayer

1^o Il dissout dans une solution très étendue de soude de l'acide ortho-nitro-propionique $\text{C}^6\text{H}^4 - \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}} = \text{C}^{\text{H}} - \text{C}^{\text{O}}^{\text{H}} \\ \text{C}^{\text{O}}^{\text{H}} \end{matrix}$ et on le chauffe avec des traces de glucose ou d'éthylsulfo-carbonate de potassium, réducteurs doux comme c'est nécessaire; AzO^2 est réduit en AzH^2 et on a $\text{C}^6\text{H}^4 - \begin{matrix} \text{C}^{\text{O}} - \text{C} \\ \text{AzH} \end{matrix} - \begin{matrix} \text{C}^{\text{O}} - \text{C} \\ \text{AzH} \end{matrix} - \text{C}^6\text{H}^4$ attribuée par M. Bayer ce qui est certain c'est que c'est l'indigo; dans cette formule on remarque la chaîne $\text{C}^6\text{H}^4 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4$ groupement qui se trouve dans le diphenyl-diacétylène.

2° Il a encore préparé l'indigo en faisant agir le perchlore de phosphore sur l'isotine, puis réduisant $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$ ou Zn et HCl

3° La benzylidène acétone $\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}^3$, nitrée donne deux dérivés para et ortho qu'on peut séparer par l'alcool, et l'ortho traitée par la potasse alcoolique donne d'abord une matière rouge, puis l'indigotine, qui se sépare de la liqueur.

4° Enfin la réduction de l'orthonitrométhylbenzoyl $\text{C}^6\text{H}^4-\underset{\text{AzO}^2}{\text{CO}}-\text{CH}^3$ donne encore de l'indigo.

Ces belles recherches ont donc un résultat d'une importance considérable, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel, car elles justifient entièrement les idées théoriques qui nous ont guidé dans ces leçons.

Table des Matières.

Première Partie. — Série Grasse.

Preliminaires	1
De la valence. Eléments univalents, bivalents, trivalents. — Quadrivalence du carbone.	2
Hydrocarbures. — Isomérisie. — Homologie	4
Des fonctions chimiques. — Fonction alcool. — Fonction acide	9
Analyse organique élémentaire. — Dosage des corps simples. — Etablissement et discussion de la formule d'une matière analysée	12
Poids moléculaire. — Fixation des poids moléculaires. — Influence de la dissociation	18
Hydrocarbures saturés. — Méthane. — Ethane. — Propane. — Butane. — Pentanes. — Hexanes	22
Hydrocarbures bivalents. — Ethylène. — Propylène. — Butylènes. — Amylènes	29
Hydrocarbures quadrivalents. — Acétylène. — Allylène. — Crotonylène	33
Chlorures, iodures, bromures. — Chlorures, iodures et bromures primaires de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'amyle. — Du pouvoir rotatoire. Chlorures, iodures, bromures secondaires et tertiaires	37
Fonction éthylénique et fonctions chlorées, bromées, iodées. — Chlorures, iodures, bromures d'éthylène, de propylène, de butylène. — Fonctions chlorée, bromée, iodée, correspondant aux aldéhydes, aux acétones, aux acides — Chloroforme	44
Fonction alcool. — Fonction alcool primaire, secondaire, tertiaire	49
Fonction alcool primaire. — Alcool méthylique, — Alcool éthylique. — Alcool propylique. — Alcools butyliques. — Alcools amyliques. — Alcool allylique. — Alcool crotonique	50
Fonction alcool secondaire. — Alcool isopropylique. — Méthylethylcarbinol. — Méthylpropylcarbinol	58
Fonction alcool tertiaire. — Triméthylcarbinol. — Diméthylethylcarbinol. — Triéthylcarbinol	60
Mercuriels. — Mercaptan méthylique. — Mercaptan éthylique. — Mercaptan propylique	61
Alcools atomiques ou glycols. — Glycol ordinaire. — Propylglycol	62
Alcools triatomiques ou glycérols. — Glycérine ordinaire	65

Alcools tétraatomiques . — Erythrite	68
Alcools hexaatomiques . — Mannite . — Dulcité	68
Ethers oxydes . — Ether méthylique . — Ether éthylique	69
Ethers oxydes des alcools polyatomiques	75
Fonction oxyde d'éthylène . — Oxyde d'éthylène . — Oxyde de propylène	77
Fonction aldéhyde . — Aldéhyde méthylique . — Aldéhyde minique . Aldol.	
Fonction aldéhyde répétée . — Fonction aldéhyde et fonction éthylique	
Aldéhydes chlorées	78
Matières sucrées . — Glucoses . — Glucosides . — Saccharoses	84
Fonction acétal	88
Fonction acétone . — Généralités . — Acétones . — Classification des acétones	89
Acides gras . — Acide formique . — Acide acétique . — Acide propionique . Acides butyriques . — Acides valériques . — Acide stéarique .	90-91
Acides polybasiques . — Acide oxalique . — Acide malonique . — Acide succinique .	
Acides supérieurs	97
Fonction acide et fonction hydrocarbure non saturé . — Acide acrylique . — Acide crotonique . — Acide oléique . — Acide fumarique . — Acide maléique	99
Fonction acide et fonctions chlorées, bromées iodées . — Acides chloracétique, bromacétiques, iodacétiques	100
Fonction acide et fonctions alcooliques . — Acide glycollique . — Acide lactique	
Acide malique . — Acides tartriques	102
Fonction acide et fonction acétone	105
Ethers sels . Lois et procédés d'éthérisation . — Étude de quelques éthers sels	105
Anhydrides d'acides	109
Chlorures, bromures, iodures d'acides	109
Fonctions sulfurées	110
Amines Amines primaires : méthyamine . — Amines secondaires et tertiaires . Fonction amine et fonctions oxygénées	111
Nitriles . — Acide cyanhydrique, Cyanures . — Acétonitriles	115
Carbylamines . — Hydrazines	119
Amines . Préparation et propriétés générales . — Principales amines	120
Imides	122
Série de l'acide cyanique . Acide cyanique . — Ethers cyaniques . — Acide cyanurique	123
Urée et ses dérivés . — Urée . — Urées substituées . — Uréides . — Acide urique	124
Composés nitrés	126
Fonctions sulfurées . ; Série de l'acide sulfocyanique . — Série aromatique des sénéls	128
Composés organo-métalloïdiques . — Phosphines . — Arsines . — Stibines . — Bisulb. éthyle . — Composés du bore . — Composés du silicium	128
Composés organo-métalliques . — Composés de l'étain . — Composés du zinc . — L'ur- éthyle . — Composés du mercure . — Plomb méthylo .	132

Deuxième Partie. Série Aromatique.

Considérations théoriques sur la constitution de la Benzine et de ses dérivés	1
Hydrocarbures et la série aromatique. Synthèse. — Préparation. — Propriétés	8
Toluène. — Ethylbenzine	13
Benzines disubstituées. — Xylènes. — Diéthylbenzines. — Cymène	16
Benzines trisubstituées. — Mesitylène. — Pseudocumène	20
Benzines tétrasubstituées. — Durcol. — Isodurcol	21
Pentaméthylbenzène. — Hexaméthylbenzène	22
Styrène. — Allylbenzène. — Éthylphénylacétylène	23
Diphénylméthane. — Benzyltoluènes. — Ditolylméthane. — Triphénylméthane	26
Stilbène. — Coloc. — Diphenyle. — Fluorène	28
Naphthalène. — Méthyl-naphthalène. — Diméthyl-naphthalène	30
Acénaphthène. — Pyrène. — Chrysène. — Anthracène	33
Chlorures, bromures, iodures des hydrocarbures aromatiques	36
Dérivés chlorés de la benzine	37
Dérivés du toluène	39
Fonctions oxygénées, sulfurées, etc	41
Phénols. — Phénol proprement dit. — Crésols. — Xylénols. — Carvacrol	42
Naphtols	46
Dérivés de l'anthracène. — Anthrol. — Anthranol	47
Thiophénols	48
Phénols polyatomiques. — Diphenols: Tyrocatechine. — Réorcine. — Hydroquinone	
Orcine. — Diorynaphthalènes. — Dioxyanthracènes. — Phénols triatomiques	
Tyrogallol. — Phloroglucine. — Trioxynaphthalène	48
Dérivés chlorés, bromés, iodés du phénol	53
Alcools de la série aromatique	54
Alcools primaires. — Alcool benzylique. — Alcool phényléthylique. — Alcool phénylpropylique. — Alcool cuminique	55
Alcools secondaires. — Alcool phényléthylique. — Benzhydrol. — Alcool fluorénique	56
Alcools tertiaires. — Triphénylcarbinol. — Phénylanthranol. — Alcool styrénique	
Alcool phthalique. — Alcool tolylénique	57
Corps à la fois alcools et phénols. — Saligénine. — Alcool paraoxybenzylrique. — Alcool métoxybenzoïque. — Oxyanthranol. — Océoxyalixazine	59

Ethers de la série aromatique . — Ethers oxydés, des alcools aromatiques . — Ether benzylque . — Ether benzylméthylque . — Ether benzylethylque	60
Ethers oxydés d'alcools phénols . — Alcool anisique . — Alcool vanillique . — Alcool pipéronilique . — Alcool coniférique	60
Anhydrides internes . — Benzaurine . — Aurine	60
Oxydes de phénols . — Oxyde de phényle	61
Fonction éther oxyde mixte . — Anisol . — Phénéthrol	62
Corps à la fois acides et éthers . — Acide phénylglycolique . — Acide phénolactique	62
Corps dans lesquels la fonction éther phénol et alcool est répétée deux fois : Gaïacol . Veratrol . Anéthol . Eugénol	63
Ethers sels des phénols . — Acétate de phényle ; succinate de phényle ; carbonate de phényle Phosphate phénylique	64
Quinones . — Quinone proprement dite . — Toluquinone . — Phlorone	66
Naphthoquinones	66
Anthroquinone . — Préparation . — formations . — propriétés	68
Dooanthraquinone . — phénanthroquinone . — méthylanthraquinones . — bisoquinone	70
Fonctions quinones chlorées . — Monochloroquinone . — Dichloroquinone	70
Trichloroquinone . — Chloranyle	70
Corps phénols et quinones . — Trioxoquinone	71
Phénoquinone . Quinhydrone . Tyrogalloquine . Naphthazarine . Doxyanthraquinones . Alizarine	71
Aldéhydes . Préparation . propriétés	74
Aldéhyde benzoïque . Préparation . — formations . — propriétés	75
aldéhydes toluïques . — Cuminol . — Aldéhydes naphthoïques	78
Fonctions mixtes et aldéhydes . — Aldéhyde cynamique	78
Aldéhydes phénols . Aldéhyde salicylique . Al. métaoxybenzoïque . Al. protocatécolique	79
Vaniline	80
Acétones Méthylbenzoïle . Benzophénone	81
Acides aromatiques . Procédé d'obtention	82
Acides monobasiques à une seule chaîne latérale . Acide benzoïque . Acide phénylacétique . A. hydrocynamique	83
Acides à deux chaînes latérales . Ac. toluïques . Ac. méthylstylnique . Ac. diphenylacétique . Ac. diphenylcarbonique . A. naphthoïques	87
Acides bibasiques . Acide phthaliques . Autres acides	89-90
Acides à fonctions mixtes multiples . Ac. cynamique . Ac. phénylpropionique . Ac. alcools . Ac. phénols . Ac. salicylique	91
Acide gallique . Acide tannique	97
Acides acétoniques . Acides aldéhydiques . Dérivés de l'anhydride phthalique . phthaléines	98
Fonctions sulfurées . — Sulfonés . — Acides sulfurés	99
Dérivés azotés . Amines : Anilines , Toluidines , Benzylamines . Amines secondaires . Diamines triamines . Anilides . Amines à fonctions multiples	101
Amidophénols . Acides Amides . Imides . Nitules . Carbylamines	106
Composés où l'azote est saturé par lui-même . Dérivés azoïques . Dérivés hydroazoïques	109
Dérivés diazoïques , hydrozines	109
Dérivés nitrosés	112
Corps renfermant AzO^2 dans le noyau aromatique . Nitrobenzine . Dinutrobenzine . Trinitrobenzine . Acide picrique	113
Azoxybenzide . Pyzrol . Pyzidine . Quinoléine . Indigo	116