

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

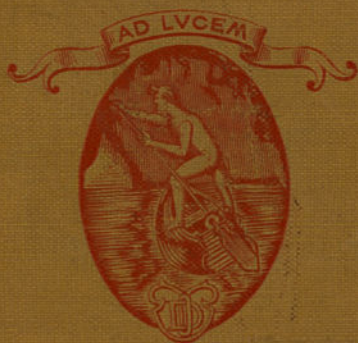
PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DU D^r TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE
DE CHIMIE

DIRECTEUR
PROF^r A. PICTET

Hydrocarbures Alcools et Éthers de la Série Grasse

PAR
P. CARRÉ



O. DOIN ET FILS, ÉDITEURS, PARIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1



Site - 15
Ray - 6

1378

B.M.C. 40
Octave DOIN et FILS, éditeurs, 8, place de l'Odéon, Paris.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du D^r TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE DE CHIMIE

Directeur : AMÉ PICTET

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève

Il nous semble inutile d'insister ici sur le développement qu'a pris de nos jours la chimie pure, ainsi que sur le rôle qu'elle joue par ses multiples applications, et de chercher à justifier ainsi la place importante qui revient, dans l'Encyclopédie scientifique, à la Bibliothèque de Chimie.

Nous préférons, au seuil de cette Bibliothèque, indiquer comment ses rédacteurs ont compris leur tâche et dans quel esprit ils se sont efforcés de la remplir. Ils n'ont point voulu faire un *Traité* proprement dit, qui, sous prétexte d'être complet, aurait aisément dégénéré (l'écueil est plus difficile à éviter en chimie qu'ailleurs) en une sèche compilation. Ils ont cru mieux faire en se bornant à extraire de la masse énorme des données accumulées ce qui leur a paru essentiel et définitif, tant au point de vue théorique qu'à celui des faits, et à condenser ce matériel encore considérable en une trentaine de volumes d'une lecture facile, dont chacun formerait un exposé clair, méthodique et critique d'une question spéciale ou d'un chapitre déterminé.

C'est dire que l'on ne trouvera point, dans nos livres, mention de toutes les observations, description de toutes les substances et de tous les procédés, renvoi à toutes les sources originales. Le soin de fournir ces renseignements doit être laissé aux dictionnaires, répertoires et traités de grande envergure, tous livres fort utiles assurément, indispensables même

★

à tout chercheur, mais déjà suffisamment nombreux. Les ouvrages de notre Bibliothèque ne sont pas destinés à être *consultés*, mais à être *lus*. C'est donc une mise au point qu'il s'agissait de faire, ainsi qu'un choix judicieux des matières. Pour atteindre ce but, nous avons pris nos collaborateurs exclusivement parmi les savants spécialisés dans chacun des sujets à traiter, ayant contribué par leur travail personnel à le développer et étant par cela même qualifiés, non seulement pour l'embrasser dans toute son étendue et en faire ressortir les grandes lignes, mais aussi pour en signaler les points du plus haut intérêt actuel et aussi, le cas échéant, les lacunes.

D'autre part, nous avons tenu à ce que notre Bibliothèque ne s'adressât pas aux seuls chimistes, mais qu'elle pût être utile aussi aux adeptes des autres sciences, ainsi qu'à tous ceux qui veulent se tenir au courant des idées modernes dans le domaine scientifique. Les données expérimentales et théoriques fournies par la chimie sont mises, en effet, de plus en plus à profit par les autres sciences. Non seulement le biologiste, mais le physicien, le géologue, l'astronome, doit aujourd'hui y recourir souvent. Notre publication avait donc à leur fournir, sous la forme la mieux appropriée, les connaissances dont ils ont besoin.

C'est pour satisfaire à ces diverses exigences, et pour faire œuvre utile au plus grand nombre, que nous avons divisé les livres de cette Bibliothèque en deux *séries*. La première comprendra un petit nombre d'ouvrages *généraux*, traitant de la chimie minérale et de la chimie organique dans leur ensemble, de l'histoire et des théories de la chimie, de l'analyse qualitative et quantitative. On y trouvera résumées les notions fondamentales de notre science, ses lois, ses méthodes générales, ainsi que tous les renseignements relatifs à la classification, à la nomenclature, à la détermination et à la signification des formules.

Cette première série formera une introduction naturelle à la seconde, qui sera composée d'ouvrages *spéciaux* ou monographies, reprenant avec tous les développements voulus les principaux chapitres de la première série. Cette disposition nous semble présenter, entre autres avantages, celui d'éviter des redites, en permettant aux auteurs des monographies de

renvoyer, sur une foule de points, aux ouvrages généraux.

Les livres de la seconde série, bien que formant chacun un tout distinct, comprendront dans leur ensemble le champ entier de la chimie inorganique et de la chimie organique. Une certaine difficulté se présentait, en ce qui concerne la première de ces disciplines, pour la distribution rationnelle du sujet. Ce qui manque encore, en effet, dans cette partie de notre science, c'est le principe d'unité, le fil conducteur qui en relie les différents chapitres. Le système périodique de Mendeleïeff n'a remédié qu'en partie à cet inconvénient, et en attendant les progrès qui découleront peut-être sur ce point des découvertes récentes sur la transmutation, force nous a été de traiter, comme nos prédécesseurs, l'histoire de nos 80 éléments en autant de chapitres juxtaposés et sans lien bien apparent entre eux. Nous croyons avoir suivi, dans les 11 volumes que nous consacrons à l'étude des métalloïdes et des métaux, l'ordre qui est actuellement le plus logique.

En chimie organique il en est autrement. Ici le fil conducteur existe, l'enchaînement des sujets est parfait, la classification depuis longtemps établie sur la base de la constitution moléculaire. Dans les volumes de chimie organique, qui sont également au nombre de 11, nous avons adopté la division habituelle en composés de la série grasse, composés homocycliques (aromatiques et hydroaromatiques), et composés hétérocycliques (comprenant les alcaloïdes et les albumines).

Ajoutons en terminant que dans tous ces domaines nous nous sommes tenus strictement aux données de la Chimie pure, laissant aux Bibliothèques spéciales de chimie physique, de chimie biologique et des Industries chimiques, le soin de les développer dans les différentes directions qui les concernent.

Les volumes sont publiés dans le format in-18 Jésus cartonné ; ils forment chacun 350 pages environ avec ou sans figures dans le texte. Le prix marqué de chacun d'eux, quel que soit le nombre de pages, est fixé à 5 francs. Chaque volume se vend séparément.

Voir, à la fin du volume, la notice sur l'ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE, pour les conditions générales de publication.

TABLE DES VOLUMES
ET LISTE DES COLLABORATEURS

*Les volumes publiés sont marqués par un**

OUVRAGES GÉNÉRAUX

1. **Chimie inorganique.**
2. **Chimie organique**, par A. PICTET, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.
3. **Histoire de la Chimie.**
4. **La théorie atomique**, par G. BOURREY, Ingénieur-chimiste des Chemins de fer de l'Etat, Inspecteur de l'enseignement technique au Ministère du Commerce et de l'Industrie, et DUBREUIL, agrégé des Sciences physiques.
5. **Analyse qualitative.**
6. **Analyse quantitative gravimétrique.**
7. **Analyse quantitative volumétrique**, par H. CANTONI, Docteur ès-Sciences.
8. **Chimie et technique des gaz**, par A. JAQUEROD, Professeur de physique à l'Université de Neuchâtel (Suisse).

OUVRAGES SPÉCIAUX

Chimie minérale

9. **L'oxygène, l'hydrogène et l'eau.**
10. **Les halogènes et leurs composés**, par L. NOMBLOT, Licencié ès-Sciences, Préparateur de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Paris.
11. **Le soufre et ses composés.**

12. **L'azote et ses composés**, par E. RENGADE.
13. **Le phosphore, l'arsenic et le silicium**, par A. BOUTARIE, Agrégé de physique et de chimie.
14. **Les métaux alcalins et alcalino-terreux**.
15. **Les métaux terreux**, par C. NICOLARDOT, Docteur ès-Sciences, Capitaine d'artillerie.
16. **Le groupe du fer**.
17. **Les métaux précieux**, par F. MEYER, Agrégé des Sciences physiques.
18. **Zinc, cadmium, cuivre et mercure**, par A. BOUCHONNET, Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.
19. **Etain, plomb et bismuth**, par A. BOUCHONNET.
20. **Le radium et les éléments radio-actifs**.

Chimie organique

21. **Les méthodes de la chimie organique**.
 22. **Hydrocarbures, alcools et éthers de la série grasse**, par P. CARRÉ, Docteur ès-Sciences, Professeur à l'École des Hautes Études commerciales, Préparateur à l'Institut de Chimie appliquée de Paris.
 23. **Aldéhydes, cétones et acides de la série grasse**.
 24. **Les sucres**.
 25. **Les composés azotés de la série grasse**.
 26. **Les composés aromatiques**.
 27. **Les matières colorantes artificielles**, par W. THÉVENAZ, Docteur ès-Sciences.
 28. **Terpènes et camphres**.
 29. **Les composés hétérocycliques**.
 30. **Les alcaloïdes**, par A. PICTET, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.
 31. **Les matières proteïques**.
-

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

du **D^r TOULOUSE**, Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études
Secrétaire général : **H. PIÉRON**, Agrégé de l'Université

BIBLIOTHÈQUE DE CHIMIE

Directeur : **AMÉ PICTET**
Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.

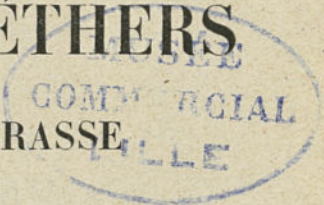
HYDROCARBURES, ALCOOLS ET ÉTHERS

DE LA SÉRIE GRASSE

2

N^o 310 587093/10255

HYDROCARBURES ALCOOLS & ÉTHERS DE LA SÉRIE GRASSE



PAR

P. CARRÉ

DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PROFESSEUR A L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES COMMERCIALES
PRÉPARATEUR A L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE

PARIS

OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS
8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1911

Tous droits réservés.

ERRATA

Page 36, ligne 11, *au lieu de* : $(\text{CH}^3)^3 = \text{CH}$, *lire* : $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{CH}$.

Page 51, ligne 8, *au lieu de* : dibutyliéthylammonium, *lire* : dibutyldiéthylammonium.

Page 144, ligne 3, *au lieu de* : chorure d'allyle, *lire* : chlorure d'allyle.

Page 203, ligne 16, *au lieu de* : en hydrogénant le pentanol, *lire* : en hydrogénant le pentanal.

Page 212, ligne 3, *au lieu de* : Butanol, *lire* : Buténol.

HYDROCARBURES, ALCOOLS ET ÉTHERS DE LA SÉRIE GRASSE

PREMIÈRE PARTIE HYDROCARBURES

Définitions, Mode de représentation, Nomenclature

Les hydrocarbures sont des combinaisons binaires formées de carbone et d'hydrogène.

Les hydrocarbures de la série grasse peuvent se rapporter à trois types principaux :

Le méthane : CH_4 ,

L'éthylène : C^2H_4 ,

L'acétylène : C^2H_2 .

Si dans chacun de ces carbures nous substituons par la pensée un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux organiques uniquement formés de carbone et d'hydrogène, nous obtiendrons des carbures dont les propriétés fondamentales seront identiques à celles du type dont ils dérivent.

Les carbures du type méthane ne donnent que des réactions de substitution, ils sont dits *saturés*. Les carbures du type éthylène et du type acétylène donnent

Hydrocarbures, alcools et éthers.

tout d'abord des réactions d'addition, ils sont dits *non saturés*.

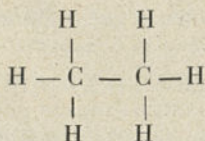
Les conventions adoptées pour représenter ces substances étant exposées dans le traité élémentaire de chimie organique, nous nous bornerons à en rappeler très brièvement les principes qui furent imaginés par Kékulé, à la suite des travaux de Dumas, Laurent, Gerhardt, ... etc., sur la constitution des composés organiques.

Les relations et les propriétés des composés organiques ont conduit Kékulé à supposer que dans la molécule organique chaque atome est en relation directe avec un certain nombre d'autres atomes, en raison de sa capacité de saturation, et non pas avec tous les autres atomes de la molécule ; Kékulé suppose en outre que le carbone est toujours tétravalent.

Voyons en particulier comment ces hypothèses conduisent à un mode de représentation remarquable des carbures d'hydrogène.

Carbures saturés. — L'expérience nous apprend que les carbures saturés répondent à la formule générale C^nH^{2n+2} . Le premier terme étant le méthane CH_4 , les termes suivants, qui sont dits les *homologues supérieurs*, seront C^2H^6 (éthane), C^3H^8 (propane) etc.

Considérons l'éthane ; la molécule de ce carbure renfermant deux atomes de carbone, il est naturel de les supposer reliés entre eux. Ces deux atomes de carbone échangent alors une valence, les autres valences étant saturées par les atomes d'hydrogène de la même molécule ; ce qui est exprimé par le schéma

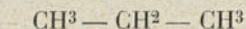


ou plus simplement



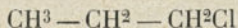
si l'on remarque que l'éthane ne donne qu'un seul dérivé monosubstitué, ce qui suppose une position identique pour les six atomes d'hydrogène.

Les mêmes considérations conduisent à représenter la propane C^3H^8 par le schéma

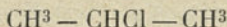


Déjà plus complexe que le précédent, ce schéma renferme en effet un groupement CH^2 et deux groupements CH^3 ; le carbone qui supporte deux atomes d'hydrogène est dit *carbone secondaire*; celui qui supporte trois atomes d'hydrogène est dit *carbone primaire*.

Cette formule du propane a l'avantage de permettre la représentation de certaines propriétés de ce composé qu'il est impossible de mettre en évidence avec la formule C^3H^8 . Le propane peut en effet donner avec le chlore deux dérivés monochlorés isomères de formule $\text{C}^3\text{H}^7\text{Cl}$; une étude plus approfondie de ces dérivés chlorés montre que dans l'un d'eux l'halogène est relié à l'un des carbones primaires



tandis que dans l'autre il est relié au carbone secondaire :

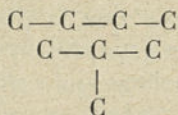


On peut en outre remarquer que la formule $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ du propane permettait, par sa configuration, de prévoir l'existence de deux dérivés monochlorés et de deux seulement. L'expérience justifie ces prévisions.

Examinons maintenant les carbures homologues, les butanes.

L'expérience nous apprend qu'il existe deux butanes isomères de formule C^4H^{10} .

Or, il existe deux modes d'enchaînement linéaires possibles de quatre atomes de carbone, et deux seulement, qui sont les suivants :



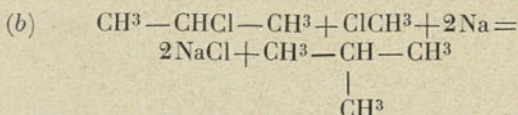
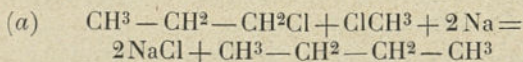
De plus le nombre de valences restées libres correspond précisément au nombre d'atomes d'hydrogène que renferme la molécule des butanes.

Les deux butanes isomères seront donc représentés par les schéma :

1. $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ butane normal
2. $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^3$ isobutane, méthylpropane
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}^3$

Ici également l'expérience est en accord avec la représentation de Kékulé.

Mais, quel est celui de nos deux butanes qui sera représenté par le schéma 1 et quel est celui qui sera représenté par le schéma 2. Dans ce cas particulier la question est facile à résoudre par synthèse. Les carbures peuvent en effet s'obtenir par la condensation des dérivés halogénés au moyen du sodium. C'est ainsi qu'on obtient un carbure en C^4H^{10} en condensant le chlorure de méthyle CH^3Cl avec le chloropropane primaire $CH^3-CH^2-CH^2Cl$, ou avec le chloropropane secondaire $CH^3-CHCl-CH^3$; ce qui peut se représenter par :

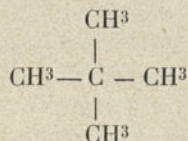
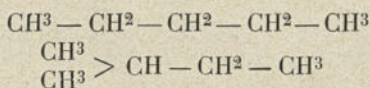


Il sera naturel d'attribuer le schéma 1 à celui de nos butanes dont les propriétés sont identiques aux propriétés du butane obtenu suivant *a*, et le schéma 2 au butane dont les propriétés sont identiques aux propriétés du butane obtenu suivant *b*.

Le carbone du schéma 2 qui ne supporte qu'un seul atome d'hydrogène est dit *carbone tertiaire*.

De même que dans le cas du propane, le nombre des dérivés monosubstitués de la forme C^4H^9R ($R=Cl$, Br , etc.), que permettent de prévoir les formules 1 et 2 est en accord avec l'expérience.

Les remarques précédentes s'appliquent également aux homologues supérieurs des butanes; c'est ainsi que l'on connaît les 3 pentanes :



prévus par les divers modes d'enchaînements linéaires possibles de 5 atomes de carbone.

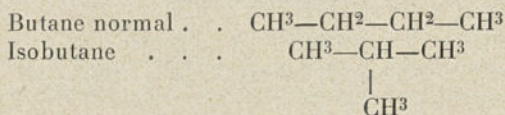
L'atome de carbone qui ne supporte plus d'hydrogène est dit *carbone quaternaire*.

. *Nomenclature*.— Les noms des carbures saturés sont terminés par *ane*. Pour les premiers termes le radical qui précède cette terminaison est un nom empirique, tiré du grec, qui rappelle leur origine ; à partir du cinquième terme le radical exprime le nombre d'atomes de carbone que renferme le carbure,

Méthane.	CH ⁴
Ethane	C ² H ⁶
Propane	C ³ H ⁸
Butane	C ⁴ H ¹⁰
Pentane.	C ⁵ H ¹²
Hexane	C ⁶ H ¹⁴
Heptane.	C ⁷ H ¹⁶
Octane.	C ⁸ H ¹⁸
Etc.	

Nous avons vu qu'à partir du terme en C⁴ il peut exister différents isomères. Les noms qui précèdent sont alors réservés à l'isomère dont la chaîne carbonée est *normale*, c'est-à-dire dont le squelette car-

boné est linéaire. Lorsqu'il n'existe que deux isomères comme dans le cas du butane on désigne l'autre carbure par le préfixe *iso*,



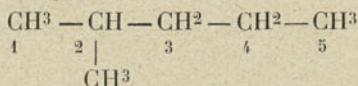
Mais lorsqu'il existe plusieurs isomères le préfixe *iso* prête à la confusion ; on les nomme alors d'après les règles suivantes :

On considère la chaîne la plus longue possible des atomes de carbone et on la prend pour base du nom. On y ajoute les résidus carbonés qui constituent les chaînes latérales en indiquant par un chiffre le carbone auquel ils sont reliés.

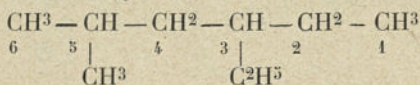
Les noms des résidus sont formés en remplaçant la terminaison *ane* du carbure saturé qui renferme le même nombre d'atomes de carbone par la terminaison *yle* (*méthyle* pour CH_3 , *butyle* pour C_4H_9) ; si le résidu n'est pas saturé on le nomme en ajoutant la terminaison *yle* au nom du carbure non saturé correspondant.

Pour numéroter la chaîne fondamentale, on attribue le chiffre 1 au carbone qui se trouve le plus voisin d'une chaîne latérale, s'il y a deux chaînes à égale distance on commence le numérotage par le carbone voisin de la chaîne la plus longue ; si les deux chaînes sont égales, et qu'il en existe une troisième, on se base sur cette dernière. Les exemples suivants feront immédiatement comprendre ces conventions.

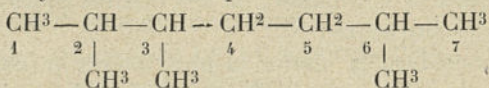
Méthyle — 2 — pentane



Ethyle — 3 — méthyle — 5 — hexane



Triméthyle — 2.3.6 — heptane



Carbures éthyléniques. — Si nous essayons de représenter l'éthylène par la notation de Kékulé, nous voyons que ce composé renferme un nombre d'atomes d'hydrogène insuffisant pour satisfaire à la tétravalence du carbone.

On admet alors que les deux atomes de carbone échangent deux valences, ce que l'on représente par une *liaison double*

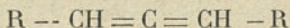


Cette formule représente bien la majeure partie des propriétés de l'éthylène ; elle exprime par exemple que l'éthylène peut donner des réactions d'addition puisqu'il suffit d'une valence pour relier les deux atomes de carbone. Mais elle n'est pas absolument satisfaisante car une liaison double devrait indiquer un composé plus stable que les corps à liaison simple, et la molécule des carbures éthyléniques est plus facilement détruite que la molécule des carbures saturés. Aussi

n'est-elle pas admise sans restriction, et certains auteurs préfèrent admettre que les deux valences non saturées restent libres et ne sont pas échangées entre les deux atomes de carbone reliés seulement par une liaison simple.

La double liaison étant le mode de représentation qui actuellement représente le mieux les propriétés des carbures éthyléniques, elle est généralement adoptée, nous la retrouverons toujours dans les formules des carbures éthyléniques. Mais nous devons nous rappeler que la double liaison éthylénique représente un complexe de deux atomes de carbone voisins qui sont incomplètement saturés au point de vue numérique, qu'ils possèdent chacun une unité de capacité de combinaison à l'état latent ou potentiel, et qu'ils se transforment en composés saturés quand on sature ces deux capacités de combinaison disponibles.

Un même carbure peut présenter plusieurs fois les propriétés de l'éthylène, il est dit *polyéthylénique*; sa formule renferme alors plusieurs doubles liaisons pour exprimer cette multiplicité de la fonction éthylénique. Les carbures diéthyléniques pour lesquels les deux liaisons éthyléniques sont rattachées à un même carbone, c'est-à-dire de la forme.



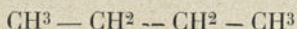
sont dits *carbures alléniques*.

La présence d'une fonction éthylénique dans une molécule peut donner naissance à des isoméries particulières qui ne se rencontrent pas chez les carbures saturés.

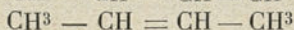
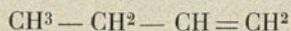
Hydrocarbures, alcools et éthers.

1.

C'est ainsi que nous ne connaissons qu'un butane normal,



alors qu'il existe deux carbures éthyléniques normaux en C^4



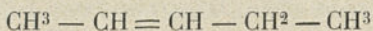
qui diffèrent par la place de la double liaison.

Elle peut aussi donner naissance au cas d'isométrie très important connu sous le nom d'*isométrie géométrique*. Cette isométrie est présentée par les composés éthyléniques pour lesquels les deux groupements fixés sur un même carbone sont différents, sans qu'il soit pour cela nécessaire que les groupements fixés sur un carbone diffèrent de ceux fixés sur l'autre carbone ; ainsi, les corps tels que $\text{CHCl} = \text{CHCl}$, $\text{CHCl} = \text{CHBr}$ existent sous deux formes isomériques qui diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques tandis que les composés $\text{CH}^2 = \text{CCl}^2$, $\text{CH}^2 = \text{CClBr}$ n'existent que sous une seule forme.

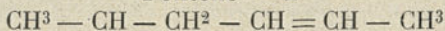
Cette isométrie est aussi connue sous le nom d'isométrie fumarique et maléique, du nom des acides sur les quels elle fut d'abord observée. Son étude détaillée se trouvera dans le traité élémentaire de chimie organique.

Nomenclature. — Les carbures éthyléniques tirent leurs noms du carbure saturé correspondant en changeant la terminaison *ane* en *ène*. Au méthane correspond le méthène ou méthylène CH^2 qui n'est pas connu. A l'éthane correspond l'éthène ou éthylène ; viennent ensuite le propène, les butènes, etc.

La place de la liaison éthylénique est indiquée par le numéro de celui des deux carbones qui est le plus voisin de l'extrémité de la chaîne,



Pentène — 2

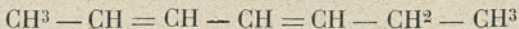


Méthyle — 2 — hexène — 4.

Lorsqu'un carbure renferme plusieurs fois la fonction éthylénique on fait précéder la terminaison ène des mots : bi, tri, etc.



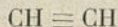
Butadiène — 1.3



Heptadiène — 2.4

Carbures acétyléniques. — La représentation des carbures acétyléniques se fait d'une manière analogue à celle des carbures éthyléniques. On admet que les valences des atomes de carbone non saturés par l'hydrogène sont échangées.

Les formules de ces carbures sont caractérisées par une *liaison triple* ; ainsi, l'acétylène s'écrit :



Ce mode de représentation n'est pas non plus complètement satisfaisant, car les carbures acétyléniques sont moins stables que les carbures éthyléniques et que les carbures saturés, et la triple liaison évoquerait plutôt l'idée d'une stabilité plus grande.

Mais, c'est le seul possible si l'on veut respecter la tétravalence du carbone. Il semble bien, comme l'a montré Nef¹, que dans certains composés, le bromacétylène le chloracétylène, le carbone soit à l'état divalent ($\text{CHCl}=\text{C}$, $\text{CHR}=\text{C}$), mais ce sont là des cas encore isolés. Les exemples beaucoup plus nombreux de l'instabilité et de la transposition des composés qui, d'après leur mode de formation devraient renfermer un carbone divalent, confirment au contraire la tétravalence du carbone ou tout au moins la stabilité plus grande des substances dans lesquelles les quatre valences du carbone sont saturées.

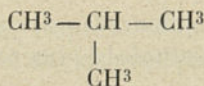
Nous devons donc nous rappeler que la *triple liaison* acétylénique représente un complexe de deux atomes de carbone voisins dont quatre valences (2 par carbone) ne sont pas satisfaites, et qui est susceptible par fixation de deux paires d'atomes ou de groupements monovalents de se transformer en un composé saturé.

Lorsqu'un carbone renferme plusieurs fois la fonction acétylénique il est dit *polyacétylénique*.

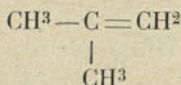
De même que pour les carbures éthyléniques la présence de la triple liaison peut donner lieu à des isoméries dues à la place occupée par cette triple liaison.

Le nombre des isomères sera moins nombreux que celui des carbures éthyléniques qui renferment le même nombre d'atomes de carbone ; la fonction acétylénique, en effet, ne peut exister qu'au voisinage des carbones primaires ou secondaires, tandis que la liaison éthylénique peut se trouver en outre au voisinage des carbones tertiaires.

C'est ainsi qu'il n'existe pas de carbure acétylénique correspondant au méthyle — 2 — propane.



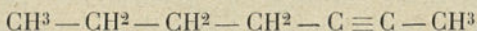
alors qu'on connaît le méthyle — 2 — propène



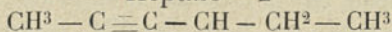
Nomenclature. — Les carbures acétyléniques se nomment en changeant la terminaison *ane* des carbures saturés en *ine*. Les noms usuels des premiers termes étant encore employés il est utile de les indiquer :

Noms anciens	Noms nouveaux	
Acétylène	Ethine	C ² H ²
Allylène	Propine.	C ³ H ⁴
Crotonylène	Butine	C ⁴ H ⁶
Valérylène	Pentine.	C ⁵ H ⁸
Hexoylène	Hexine	C ⁶ H ¹⁰
Enanthyliène	Hepfine.	C ⁷ H ¹²

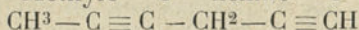
La place de la liaison acétylénique s'indique d'après les mêmes conventions que celle de la liaison éthylénique :



Heptine — 2



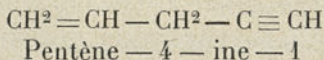
Méthyle — 3 — hexine — 4



Hexadiène — 1.4

Lorsque le carbure est à la fois acétylénique et

éthylénique on commence le numérotage par la fonction carbure non saturée la plus compliquée,



HYDROCARBURES SATURÉS

Paraffines, Carbures forméniques

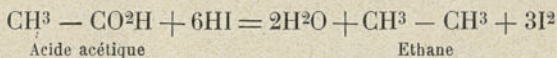
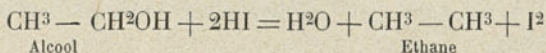
Etats naturels. — Le premier des carbures saturés, le méthane (voyez ce mot) se rencontre fréquemment dans la nature. Les pétroles d'Amérique sont formés de carbures saturés. Les pétroles russes, qui sont principalement constitués par des carbures cycliques, peuvent aussi renfermer une faible quantité de carbures saturés, Aschan¹ a signalé la présence du diméthyle — 2.3 — butane dans les pétroles de Bakou.

Préparation et modes de formation. — Les hydrocarbures saturés se rencontrent en même temps que les carbures cycliques dans les produits de décomposition par la chaleur, d'un grand nombre de matières organiques, bois, houille, bitume, résines, etc.

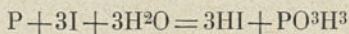
Là plupart des composés organiques peuvent être transformés, par hydrogénation, en carbures saturés renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

A cet effet, on chauffe en tube scellé, à 280°, le corps organique avec un grand excès d'une solution saturée

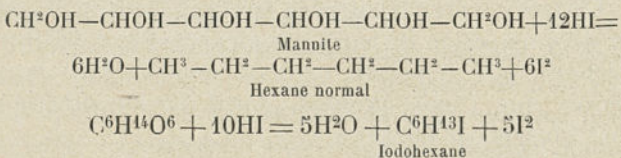
d'acide iodhydrique, en présence de phosphore rouge. L'alcool ordinaire et l'acide acétique fournissent ainsi de l'éthane,



Le phosphore sert à régénérer l'acide iodhydrique.



Ce mode d'hydrogénation totale peut rendre de grands services en chimie organique. Il permet en effet de déterminer le noyau, c'est-à-dire le squelette carboné de substances à fonctions complexes. C'est ainsi que l'hydrogénation iodhydrique de la mannite qui fournit un mélange d'hexane normal, d'iodo — 2 — hexane et d'iodo — 3 — hexane, permet d'établir que ce composé renferme une chaîne linéaire à 6 atomes de carbone.

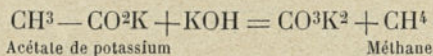


Les carbures saturés se préparent aussi au moyen des alcools ou des acides par les réactions suivantes :

I. — PRÉPARATION DES CARBURES AU MOYEN DES ACIDES

Par la décomposition pyrogénée des sels alcalins en présence d'un alcali. — Les sels alcalins des acides

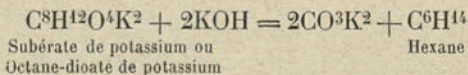
monobasiques chauffés avec un excès d'alcali donnent naissance à des carbures saturés qui renferment un atome de carbone de moins que l'acide dont on est parti. C'est ainsi que l'acétate de potassium fournit le méthane.



L'opération se fait en chauffant vers le rouge sombre dans une cornue en verre peu fusible un mélange intime du sel de potassium desséché avec de la chaux sodée ou potassée. La chaux n'intervient pas dans la réaction ; elle empêche la masse de fondre, ce qui évite l'attaque du verre et facilite le dégagement du gaz.

Le carbure obtenu n'est pas très pur, car à température élevée la potasse agit comme oxydant et certains acides, les acides butyrique et valérique ne se prêtent pas très bien à cette réaction. On peut parfois le purifier par distillation fractionnée.

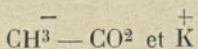
Certains acides bibasiques donnent facilement, par la décomposition de leurs sels en présence d'alcali un carbure qui renferme deux atomes de carbone de moins que l'acide primitif. Ainsi, l'acide subérique en C⁸ fournit de l'hexane



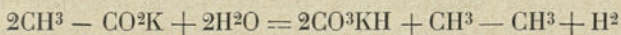
Par électrolyse des sels d'acides monobasiques. — La formation des carbures saturés par électrolyse des sels d'acides monobasiques en solution aqueuse peut se comprendre de la façon suivante.

Examinons le cas de l'acétate de potassium qui fournit l'éthane.

En solution aqueuse l'acétate de potassium est partiellement dissocié en ses ions



qui sont séparés par le courant électrique. L'ion $\overset{+}{\text{K}}$ arrivant au pôle négatif perd sa charge électrique et le métal potassium réagit sur l'eau pour former de la potasse avec dégagement d'hydrogène. L'ion $\text{CH}_3 - \overset{-}{\text{CO}}^2$, en arrivant au pôle négatif, se décompose avec formation de gaz carbonique qui est partiellement neutralisé par la potasse, tandis que le radical monovalent CH_3 se double pour donner l'éthane. La réaction finale peut s'exprimer par l'équation,



L'hydrogène se dégage au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif on recueille de l'éthane.

Lorsqu'on électrolyse un mélange des sels de deux acides différents, on obtient un mélange de trois carbures, chacun des acides pouvant se décomposer pour son compte ainsi qu'il vient d'être dit, ou bien donner un carbure qui résulte de l'union des deux radicaux primitivement unis aux groupements fonctionnels acides. L'électrolyse d'un mélange d'acétate et de propionate de potassium fournit de l'éthane, du butane et du propane.

Les carbures préparés par cette méthode sont généralement mélangés des carbures éthyléniques renfer-

mant un atome de carbone de moins que les acides utilisés. Il se forme aussi l'alcool correspondant à ce carbure. Ainsi l'électrolyse de l'acide butyrique normal fournit, à côté de l'hexane, du propène et du propanol — 2. Le rendement en carbure saturé s'accroît pour les acides à poids moléculaires élevés (Hammett⁴).

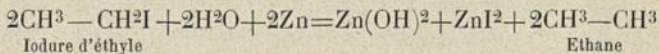
II. PRÉPARATION DES CARBURES AU MOYEN DES ALCOOLS OU DE LEURS DÉRIVÉS

1° *Transformation des alcools en carbures renfermant le même nombre d'atomes de carbone.* — Cette transformation se fait par l'intermédiaire des dérivés halogénés des alcools.

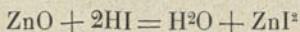
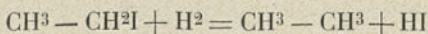
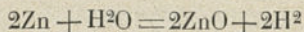
Les dérivés halogénés des alcools conduisent aux carbures correspondants : par *hydrogénation*, par l'*intermédiaire des dérivés organo-métalliques* qu'ils peuvent former avec le zinc et avec le magnésium, par l'*action du sodium-ammonium* et par l'*action du chlorure d'aluminium*.

Hydrogénation des dérivés halogénés. — L'hydrogénation des dérivés halogénés peut être réalisée au moyen de l'hydrogène naissant d'une source quelconque, l'acide iodhydrique, l'amalgame de sodium en liqueur alcoolique, l'étain ou le zinc et l'acide chlorhydrique, l'eau et le zinc à 200°, etc.

Ainsi, lorsqu'on chauffe à 200°, l'iode d'éthyle avec de l'eau et du zinc, il se forme de l'éthane,



L'hydrogénation se produit ici au moyen de l'hydrogène qui résulte de la décomposition de l'eau par le zinc.



Le zinc est remplacé très avantageusement par le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe¹, qui se prépare de la façon suivante :

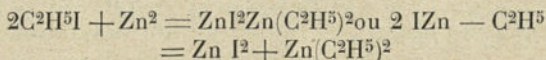
Des lames très mince de zinc, décapées à l'acide sulfurique, sont recouvertes d'une solution de sulfate de cuivre à 2 p. 100. Le cuivre se précipite sur le zinc. Lorsque la précipitation est complète, ce que l'on reconnaît à la décoloration de la liqueur, on décante le liquide, on lave le couple avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool concentré.

On ajoute ensuite l'iodure alcoolique dissous dans l'alcool dilué et l'on chauffe doucement. La réaction est la même que précédemment avec cette différence qu'elle est beaucoup plus facile et dans certains cas s'effectue même à froid.

Si l'on opère au sein de l'alcool absolu, c'est l'alcool qui fournit l'hydrogène nécessaire, en donnant naissance à un iodo-alcoolate de zinc ROZnI

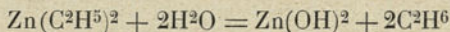
Au moyen des dérivés organo-métalliques. — Les dérivés organo-métalliques du zinc s'obtiennent en faisant réagir les iodures alcooliques sur le couple zinc-cuivre préparé à sec, (on chauffe un mélange de 9 parties de limaille de zinc avec une partie de poudre de cuivre réduit, dans un ballon de verre, jusqu'à ce que le zinc ait pris une teinte noir brillant et s'agglomère)

Quand le couple est bien préparé, la réaction commence, parfois à froid; elle est terminée quand le couple se prend en masse. On distille ensuite au bain d'huile, chauffé à une température beaucoup plus élevée que la température d'ébullition du dérivé organo-zincique, car il s'est formé un sel double qu'il faut décomposer par la chaleur. Avec l'iode d'éthyle par exemple la réaction est la suivante :



Le cuivre n'entre pas en réaction.

Ces dérivés organo-zinciques sont énergiquement décomposés par l'eau pour donner le carbure saturé correspondant.



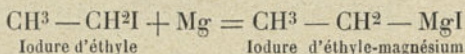
On fait tomber le dérivé organo-métallique goutte à goutte dans un ballon renfermant de l'eau et rempli de gaz carbonique (1).

La décomposition se produit immédiatement et le carbure se dégage à l'état de pureté après avoir chassé le gaz carbonique.

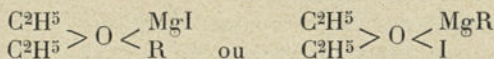
Dans certains cas, il n'est pas nécessaire d'isoler le composé organo-zincique. Il suffit de chauffer au réfrigérant à reflux un mélange de poudre de zinc, d'iode alcoolique et d'eau. Le méthane, l'éthane, le propane s'obtiennent ainsi avec un rendement théorique (Menschutkine et Volkof¹).

(1) Il faut opérer à l'abri de l'air, car les dérivés organo-zinciques s'enflamment à son contact.

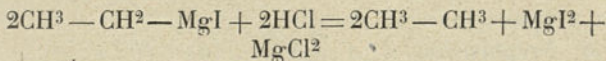
Les dérivés organo-métalliques du *magnésium* se préparent en dissolvant la quantité théorique de magnésium en rubans, bien décapé, dans l'iodure alcoolique additionné d'éther anhydre.



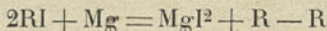
L'iodure peut être remplacé par le bromure ou par le chlorure. La présence de l'éther (ou d'autres corps comme l'oxyde d'amyle, la diméthylaniline, etc., composés non saturés au même titre que l'éther) est indispensable. Il se forme un produit d'addition.



dont la solution étherée se prête à un grand nombre de réactions. Il suffit de la verser goutte à goutte dans l'eau pure ou acidulée pour obtenir un dégagement régulier de carbure, (Grignard¹, Bouveault¹, Blaise¹, Tschelintzéff¹, etc.)



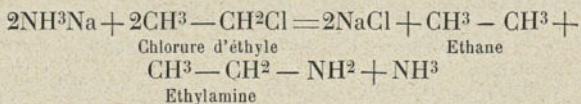
Lors de la dissolution du magnésium il se produit toujours une certaine quantité du carbure de nombre double d'atomes de carbone, suivant l'équation.



et en proportion d'autant plus grande que le poids moléculaire est plus élevé.

Au moyen du sodium ammonium et des dérivés halogénés. — Les dérivés halogénés réagissent sur le so-

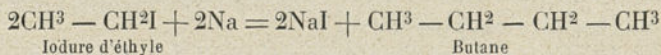
dium ammonium pour donner naissance aux carbures saturés en même temps qu'aux amines correspondantes (Lebeau¹). Ainsi, le chlorure d'éthyle fournit de l'éthane et de l'éthylamine



Le carbure est facile à séparer de l'amine par un lavage acide qui retient cette dernière.

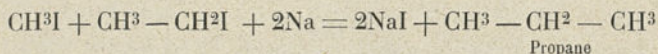
Action du chlorure d'aluminium sur les dérivés halogénés. — Les dérivés iodés peuvent encore être transformés en carbures par l'action du chlorure d'aluminium à la température de 140-150° (Köhnlein¹). Les propanes iodés primaire et secondaire fournissent du propane pur. Avec les termes supérieurs il peut se produire une scission de la molécule. C'est ainsi que l'iodo-3-hexane fournit de l'hexane à la température de 80°, et du butane à la température de 90°; si la température s'élève encore il se forme aussi du propane (Kluge¹).

2° Préparation d'un carbure plus riche en carbone que le dérivé alcoolique. — Par l'action du sodium sur les iodures alcooliques. — Les iodures alcooliques chauffés en tube scellé avec le sodium doublent leur molécule pour donner des carbures saturés (Wurtz¹). L'iodure d'éthyle chauffé à 150° avec un excès de sodium fournit du butane,



Les carbures ainsi obtenus renferment un nombre

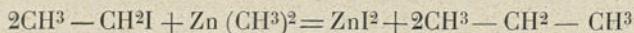
pair d'atomes de carbone. Pour obtenir un carbure renfermant un nombre impair d'atomes de carbone, on chauffe avec le sodium deux iodures alcooliques différents. C'est ainsi que la condensation des iodures de méthyle et d'éthyle fournit du propane



mais ce propane est mélangé de butane et d'éthane, la première réaction se produisant en même temps. La séparation de ces carbures est assez difficile.

Par l'action des dérivés organo-métalliques du zinc et du magnésium sur les iodures alcooliques. — La condensation des iodures alcooliques au moyen du sodium ne permet pas toujours de préparer à l'état de pureté les carbures qui sont formés par l'union de deux radicaux différents. Il vaut mieux préparer ces derniers par l'action des iodures alcooliques sur les dérivés organo-métalliques du zinc ou du magnésium.

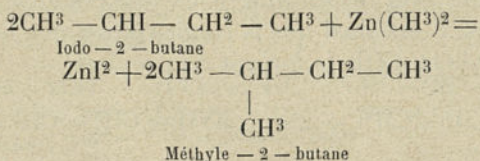
Le zinc méthyle, par exemple, réagit sur l'iodure d'éthyle pour donner le propane



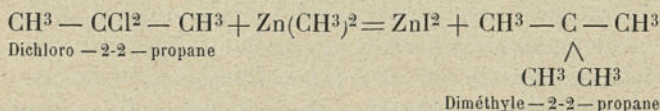
La réaction se fait facilement à froid ; il suffit de faire tomber goutte à goutte le dérivé organo-zincique dans l'iodure alcoolique dissous dans l'éther anhydre ou dans le benzène. Le gaz obtenu est sensiblement pur.

Cette méthode permet de préparer des carbures arborescents, avec un rendement meilleur que la précédente. La condensation du zinc-méthyle avec l'iodo

— 2 — butane, par exemple, fournit du méthyle — 2 — butane.

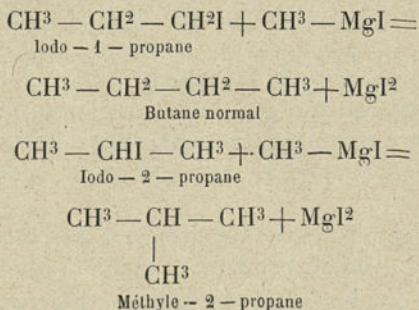


Avec le dichloro — 2-2 — propane il se formera du diméthyle — 2-2 — propane



Les dérivés organo-métalliques du zinc peuvent être remplacés par les dérivés organo-magnésiens dont la préparation est plus facile.

L'iodure de méthyle magnésium, par exemple, réagira sur l'iodo — 1 — propane et sur l'iodo — 2 — propane pour former le butane normal et le méthyle — 2 — propane ou isobutane.



Pour effectuer la condensation au moyen des dérivés organo-magnésiens il est parfois nécessaire de chauffer légèrement.

Propriétés physiques. — Les carbures saturés d'hydrogène sont gazeux jusqu'au terme en C^4 ; à partir du terme en C^5 ils sont liquides, et solides à partir du terme en C^{17} .

L'écart des points d'ébullition de deux homologues est d'environ 30° . Parmi les carbures isomères qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone, celui qui bout le plus haut est le carbure normal, et celui qui bout le plus bas est celui dont la chaîne est la plus ramifiée.

Exemple :

Hexane normal	$CH^3 - (CH^2)^4 - CH^3$	Bout à 68°
Pentane normal	$CH^3 - (CH^2)^3 - CH^3$	36°
Méthylbutane	$(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH^3$	$30^\circ,5$
Diméthylpropane.	$(CH^3)^2 = C = (CH^3)^2$	$9^\circ,5$

Les hydrocarbures saturés sont des substances incolores; leur odeur est peu prononcée. Ils sont peu ou pas solubles dans l'eau, mais se dissolvent bien dans la plupart des solvants organiques, chloroforme, éther acétone, etc. Ils sont miscibles en toutes proportions. Ils ne s'altèrent pas par l'action de l'air ou de la lumière.

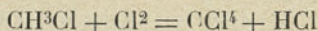
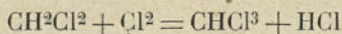
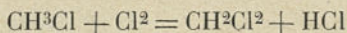
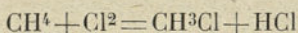
Propriétés chimiques. — Les hydrocarbures saturés ne donnent que des réactions de substitution,

Hydrocarbures, alcools et éthers.

lorsque la molécule organique n'est pas détruite. On peut admettre que c'est cette substitution de l'hydrogène des carbures par d'autres atomes ou groupements d'atomes qui créent les diverses fonctions, et considérer les carbures d'hydrogène comme le squelette fondamental des divers composés organiques.

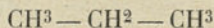
Action des halogènes. — Le chlore et le brome réagissent énergiquement, à la lumière solaire, sur les premiers termes des carbures saturés ; avec les termes supérieurs la réaction est plus lente et il est bon de chauffer.

C'est ainsi que dans le méthane on peut remplacer successivement, 1, 2, 3 et 4 atomes d'hydrogène par 1, 2, 3 et 4 atomes de chlore.

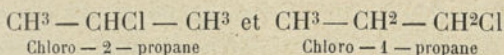


La substitution est d'autant plus difficile qu'elle est plus avancée. On peut reculer la limite de chloruration ou de bromuration en opérant en présence d'iode, de chlorure ferrique, de chlorure d'antimoine.

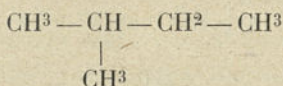
Dans le cas du méthane ou de l'éthane, il ne peut se former qu'un seul dérivé monosubstitué, mais il n'en est pas de même de leurs homologues. La formule :



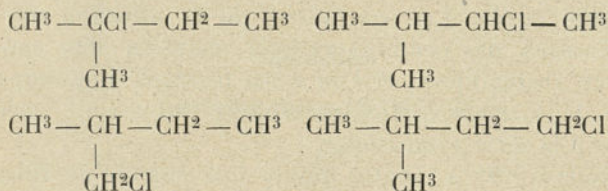
par laquelle on représente le propane, nous fait prévoir l'existence de deux propanes monochlorés :



Celle du méthyle-butane,



nous fait prévoir l'existence de 4 dérivés monochlorés :

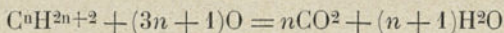


Lorsqu'on traite par le chlore (ou par le brome), un tel carbure on obtient, à chaud, un mélange de ces divers dérivés halogénés. Dans ce mélange domine, en très forte proportion, le dérivé halogéné tertiaire, si le carbure renferme un carbone tertiaire, ou à défaut le dérivé halogéné secondaire. Le carbone tertiaire est donc plus facilement attaqué que le carbone secondaire et ce dernier plus facilement que le carbone primaire.

L'iode ne réagit pas directement sur les carbures saturés. Nous avons vu (page 14) que c'est au contraire l'acide iodhydrique qui réagit sur les dérivés iodés pour régénérer les carbures correspondants.

La substitution de l'iode à l'hydrogène des carbures peut se faire à une température assez élevée et en présence de l'acide iodique, qui empêche la formation de l'acide iodhydrique.

Action de l'oxygène. — Les carbures d'hydrogène brûlent facilement pour donner du gaz carbonique et de l'eau.

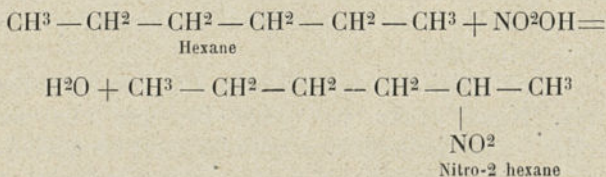


Leur flamme est peu éclairante.

Action de l'acide azotique. — L'acide nitrique peut réagir sur les carbures saturés pour donner des dérivés nitrés. Les conditions de la nitration sont différentes des conditions de la nitration des carbures aromatiques, et l'on a cru pendant longtemps que la formation d'hydrocarbures nitrés était spéciale à la série aromatique.

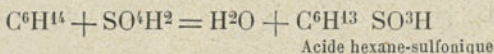
Konovaloff¹ a montré que si l'on chauffe en tube scellé à 130-140° les carbures saturés liquides avec de l'acide azotique de densité 1,075, on obtient de bons rendements en dérivés nitrés.

Les carbones tertiaires sont attaqués de préférence aux carbones secondaires et ces derniers de préférence aux carbones primaires (Markovnikoff¹). C'est ainsi que l'hexane donne du nitro-2-hexane.



Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique fumant réagit sur les carbures saturés pour donner des dérivés monosulfonés. C'est ainsi que

L'hexane, à une température voisine de son point d'ébullition, fournit l'acide hexane-sulfonique,



Avec l'anhydride sulfurique il peut se former des dérivés disulfonés; il se produit en même temps de l'oxyde de carbone et du gaz sulfureux par suite de la destruction d'une partie de la matière organique.

Méthane

Formène, Gaz des marais



La méthane a été découvert par Volta en 1778.

Etats naturels. — Le méthane se rencontre : dans les gaz qui proviennent des éruptions volcaniques, dans les gaz qui s'échappent souvent des gisements de pétrole. Les gaz inflammables qui sortent du sol, en Dauphiné, en Chine, en Pensylvanie, à Bakou sur les bords de la mer Caspienne, etc... sont formés de méthane.

Le *grisou*, dont le mélange avec l'air fait explosion lorsqu'on l'enflamme, et qui cause dans les mines les plus formidables accidents, est formé de méthane inclus dans le charbon qui le laisse échapper en proportion d'autant plus grande qu'il est plus finement pulvérisé.

Le *gaz des marais* est formé de méthane qui résulte de la fermentation des matières végétales enfouies dans l'eau.

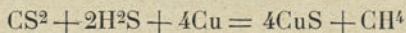
Hydrocarbures, alcools et éthers.

2.

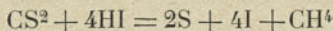
Le méthane prend aussi naissance, dans le corps des animaux vivants ; il fait partie, avec l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique et l'hydrogène sulfuré des gaz intestinaux.

Synthèses et modes de formation. — Le méthane se forme en faible quantité par l'union directe du carbone et de l'hydrogène à 1200° (Bone et Yerdan¹).

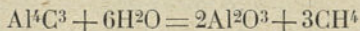
Berthelot¹ en a réalisé la synthèse en faisant passer un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré sur du cuivre chauffé au rouge sombre,



et en hydrogénant le sulfure de carbone par l'acide iodhydrique au rouge,

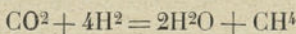
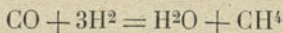


Moissan¹ obtint le méthane en décomposant le carbure d'aluminium par l'eau.



Le méthane se forme également, mélangé d'hydrogène ou d'autre carbures, dans la décomposition par l'eau des carbures de manganèse, de glucinium, d'uranium et de thorium.

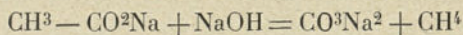
Le gaz carbonique et l'oxyde de carbone réduits par l'hydrogène en présence du nickel, du cobalt ou du cuivre réduits, se transforment facilement en méthane (Sabatier et Senderens¹).



L'acétylène, l'éthylène et l'éthane chauffés au rouge

sombre en présence d'hydrogène fournissent du méthane. Les réactions inverses étant possible deux à deux, on comprend que les quatre gaz : méthane, éthane, éthylène et acétylène, coexistent avec l'hydrogène dans tous les gaz hydrocarbonés formés à la température du rouge.

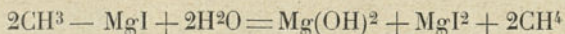
Préparation. — On prépare le méthane en décomposant l'acétate de soude anhydre par la chaux sodée (Schorlemmer¹).



On mélange intimement deux parties d'acétate de sodium, deux parties de potasse pulvérisée et trois parties de chaux vive. On introduit le tout dans une cornue de verre vert munie d'un tube à dégagement qui communique avec deux flacons laveurs dont l'un renferme de l'eau, l'autre de l'acide sulfurique. On chauffe, le gaz se dégage régulièrement, et est recueilli sur la cuve à eau salée ou sur la cuve à mercure.

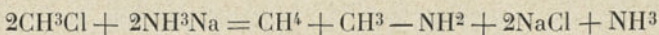
Le méthane ainsi préparé n'est pas très pur ; il peut renfermer de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Pour obtenir le méthane pur il est préférable de décomposer l'iodure de méthyle magnésium par l'eau (Tissier et Grignard¹).



On dissout le magnésium en rubans dans une solution étherée d'iodure de méthyle, on porte quelques instants à l'ébullition pour chasser l'éthane qui aurait pu se former, et on ajoute ensuite de l'eau goutte à goutte.

On peut aussi s'adresser à la réaction du chlorure de méthyle sur le sodammonium (Lebeau¹).



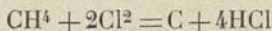
Propriétés. — Le méthane est un gaz incolore, inodore, insipide, qui bout à -164° sous 760 mm. L'eau en dissout $1/25$ de son volume et l'alcool absolu $1/2$ volume ; il est moins soluble dans l'eau salée.

La chaleur le transforme en acétylène et hydrogène, avec production simultanée d'éthylène et d'éthane, (Berthelot²), on rencontre aussi les produits de l'action de la chaleur sur l'acétylène (benzène, naphthalène, etc.) A une température plus élevée il se forme du carbone et de l'hydrogène.

Le méthane brûle avec une flamme jaunâtre et peu éclairante. On peut le rendre éclairant en le faisant passer sur des hydrocarbures riches en carbures non saturés. Le *gaz méthane* est du méthane obtenu en faisant passer le gaz à l'eau (mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène) sur le nickel réduit, et rendu éclairant par des carbures non saturés.

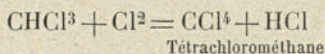
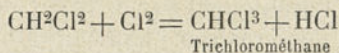
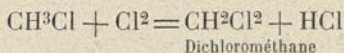
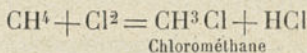
Le mélange d'air et de méthane détone au contact d'une flamme ou sous l'influence d'une étincelle. Si l'oxygène est en excès il se fait du gaz carbonique ; dans le cas contraire il se fait de l'oxyde de carbone.

Le chlore réagit violemment sur le méthane, à chaud, ou à la lumière solaire ; il se forme du charbon et de l'acide chlorhydrique,



Si on dilue les gaz avant de les mélanger, avec de

l'azote ou du gaz carbonique, on obtient d'abord du chlorure de méthyle ou méthane monochloré. Ce dernier peut à son tour donner avec le chlore une réaction de substitution, de sorte que finalement il se produit la série des substitutions suivantes :



Le brome réagit d'une manière analogue.

Les dérivés halogénés du méthane seront décrits plus loin.

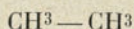
Le *Nitrométhane*, $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$, obtenu par l'action de l'iodure ou du sulfate de méthyle sur les azotites de potassium et d'argent (Bewad¹) est une huile qui distille à 101° sous 764 mm.

Le *Dinitrométhane*, $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ est un liquide très instable.

Le *Trinitrométhane* ou *nitroforme*, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ fond à 15°.

Le *Tétranitrométhane*, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ fond à 13° et bout à 126° (Pictet ¹).

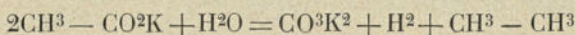
Ethane



L'éthane se rencontre dans les gaz qui se dégagent

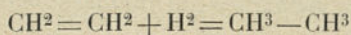
de certains puits de pétrole, particulièrement en Pennsylvanie.

On le prépare ordinairement par électrolyse d'un acétate alcalin en solution aqueuse.



L'électrolyse se fait à la température ordinaire, avec 6 à 8 éléments Bunsen, dans un vase électrolytique divisé par une cloison en deux compartiments concentriques qui communiquent par la partie inférieure.

On pourrait aussi réaliser l'hydrogénation de l'éthylène en présence du nickel réduit à la température de 150° (Sabatier et Senderens¹), ou en présence d'une solution de palladium colloïdal (C. Paal et W. Hartmann¹)



Pour obtenir de l'éthane tout à fait pur le meilleur procédé consiste à traiter l'iodure, le bromure ou le chlorure d'éthyle par le sodammonium.

L'éthane est un gaz incolore, de densité 1,036. Il fond à $-171^{\circ} 4$. Il bout à -88° sous 740 mm., à 0° , sous 23,8 atmosphères et à $+29^{\circ}$ sous 46,7 atmosphères. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool absolu en dissout 1 volume 1/2. Il brûle avec une flamme blanche.

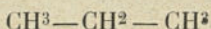
Les halogènes réagissent sur l'éthane, de même que sur le méthane, pour donner des dérivés mono-, di-, tri-, tétra-, penta-, hexahalogénés; ces derniers ne se forment qu'en présence d'agents de chloruration.

Le *Nitro-éthane*, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{NO}_2$, se forme en même temps que son isomère l'azotite d'éthyle $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$

—O—NO quand on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'azotite d'argent.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, de densité 1,058 à 13°. Il bout à 113°.

Propane



Le propane a été découvert par Berthelot³, qui l'obtint en hydrogénant différentes substances en C³. Il existe dans les gaz qui s'échappent de certaines sources de pétrole en Pensylvanie.

On le prépare au moyen de l'iodure de propyle secondaire, CH³—CHI—CH³, par les réactions générales qui ont été indiquées précédemment. L'iodure de propyle secondaire s'obtient facilement à partir de l'acétone, par l'intermédiaire de l'alcool isopropylique.

Le propane est un gaz incolore. Il bout à — 38 — 39°. L'alcool absolu en dissout 6 fois son volume.

Ses réactions sont analogues à celles du méthane et de l'éthane.

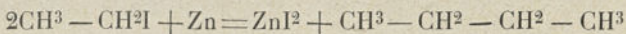
Butanes



On connaît deux carbures saturés en C⁴, le butane normal et l'isobutane ou méthyle — 2 — propane.

Butane normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il existe en dissolution dans les pétroles d'Amérique.

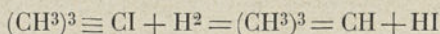
Il a été préparé en faisant réagir le zinc sur l'iodure d'éthyle,



C'est un gaz incolore, insoluble dans l'eau. Il se liquéfie à $+ 4^\circ$. Sa densité à 0° est 0,60.

Méthyle — 2 — propane, Isobutane, $\text{CH}^3 - \text{CH} - \begin{array}{c} | \\ \text{CH}^3 \end{array}$

CH^3 . — Il s'obtient en hydrogénant l'iodure de butyle tertiaire par le zinc en présence de l'eau.



C'est un gaz incolore, Il bout vers 0° sous 760 mm. Sa densité à 0° est de 0,6029.

Pentanes



On connaît trois carbures saturés en C^5 , le pentane normal, le méthyle — 2 — butane et le diméthyle — 2.2 — propane.

Pentane normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. Il se rencontre dans les pétroles d'Amérique, les goudrons de boghead et les huiles de résine.

Il se forme dans la réduction de l'acétylacétone par l'acide iodhydrique à 180° (Combes¹).

C'est un liquide distillant à $36^\circ,3$. Sa densité à 15° est de 0,6337.

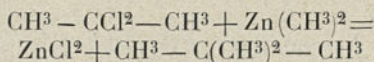
Méthyle — 2 — butane, Pentane secondaire, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il existe dans les pétroles d'Amérique.

On l'obtient en chauffant l'iodure d'isoamyle avec le zinc et l'eau à la température de 140° .

C'est un liquide distillant à $30^\circ, 1$. Sa densité à 0° est de 0,6387.

Diméthyle — 2.2 — propane, Pentane tertiaire, $\text{CH}^3 - \text{C}(\text{CH}^3)^2 - \text{CH}^3$.

On le prépare en faisant réagir le zinc méthyle sur le dichloro — 2.2 — propane obtenu en traitant l'acétone par le pentachlorure de phosphore :



C'est un liquide distillant à 9° . Il se solidifie à 20° .

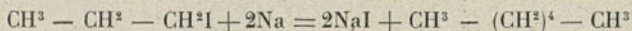
Hexanes



On connaît cinq carbures saturés en C^6 , qui sont les suivants :

Hexane normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il se rencontre dans les parties les plus volatiles des pétroles de Pensylvanie, dans l'huile de boghead et dans l'huile de résine.

On l'obtient en traitant l'iodure de propyle par le sodium :

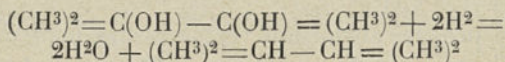


ou encore, en hydrogérant par le zinc et l'acide chlor-
Hydrocarbures, alcools et éthers.

hydrique le mélange des iodures d'hexyle secondaires qui se forment quand on réduit la mannite par l'acide iodhydrique en présence du phosphore rouge.

C'est un liquide mobile distillant à 68°,6. Sa densité à 20° est de 0,660.

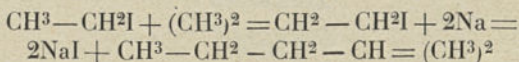
Diméthyle — 2.3 — butane, Diisopropyle, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CH} = (\text{CH}^3)^2$. — On le prépare en réduisant la pinacone par l'acide iodhydrique :



C'est un liquide distillant à 58°. La densité à 17°,5 est de 0,668.

Méthyle — 2 — pentane, Ethylisobutyle, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = (\text{CH}^3)^2$. — Il se rencontre dans les pétroles américains.

On l'obtient en faisant réagir le sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'isobutyle :

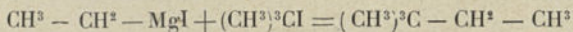


C'est un liquide distillant à 62°. Sa densité à 0° est de 0,701.

Méthyle — 3 — pentane, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il a été préparé en faisant réagir le sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et d'iodo — 3 — pentane.

C'est un liquide distillant vers 60°.

Diméthyle — 2.2 — butane, hexane tertiaire, $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il se prépare en faisant réagir l'iodure d'éthyle magnésium sur l'iodure de butyle tertiaire :



C'est un liquide distillant à 49°,6 — 49°,7 sous 760 mm. Sa densité à 20° est de 0,6488.

Carbures saturés divers

Les exemples précédents suffisent à montrer que les modes de préparation et les propriétés des carbures saturés des différentes séries sont analogues.

Ils nous montrent aussi que pour les premiers termes, depuis le méthane jusqu'aux hexanes, le nombre des isomères connus est précisément égal à celui que permet de prévoir la théorie de Kékulé. Pour les séries homologues des hexanes, le nombre des isomères connus n'est pas actuellement égal à celui qui est prévu par la théorie, mais l'on peut dire que leur préparation est possible au moyen des réactions générales indiquées.

Le dernier terme étudié jusqu'à présent est un carbure en $\text{C}^{60}\text{H}^{122}$. Il a été préparé au moyen de l'alcool mélissique $\text{C}^{30}\text{H}^{62}\text{O}$, tiré des cires ; ce dernier est transformé en iodure que l'on traite par le sodium.

Les hydrocarbures saturés à poids moléculaires élevés ne sont pas encore bien étudiés. Ils présentent cependant un intérêt pratique véritable, car ce sont eux les principaux constituants des produits industriels connus sous les noms *d'huile de pétrole*, *de paraffine*, *d'ozokérite*, *de vaseline*. Ces substances sont retirées des *pétroles américains* dont nous dirons quelques mots.

Pétroles américains

Les pétroles qui proviennent des sources exploitées dans les Etats-Unis d'Amérique et spécialement en Pensylvanie sont des mélanges de carbures saturés renfermant une faible proportion de carbures non saturés et de substances oxygénées ou sulfurées.

En même temps que les pétroles bruts, les sources américaines fournissent des gaz combustibles qui sont constituées par un mélange des premiers termes des carbures saturés; ces gaz combustibles sont immédiatement utilisés pour le chauffage et pour l'éclairage.

Le pétrole brut est soumis à la distillation fractionnée.

Il se dégage d'abord des gaz (propane, butanes, pentanes) que le pétrole froid conserve en dissolution.

On recueille ensuite les fractions suivantes :

1° *Ether de pétrole*, distillant de 45 à 70°, formé de pentanes, d'hexanes et d'heptanes. Ce produit est très inflammable et doit être manié avec précaution ;

2° *Essence de pétrole*, ou *ligroïne*, distillant de 70 à 120°, formée d'hexanes, d'heptanes et d'octanes. L'essence de pétrole est très utilisée pour l'éclairage ; comme elle émet des vapeurs à la température ordinaire elle ne doit être employée qu'avec des précautions spéciales, par exemple en l'emprisonnant dans des matières spongieuses pour l'empêcher de se répandre (lampes à éponges). Ses vapeurs, mélangées d'air ;

forment un gaz combustible (*gaz Mill*) qui donne une flamme très éclairante. La ligroïne sert aussi dans les laboratoires et dans l'industrie, comme dissolvant ;

3° *Huile de pétrole rectifiée* ou *Huile lampante*, distillant de 150 à 280° ; formée de carbures saturés depuis le nonane jusqu'à l'hexadécane. Elle n'émet pas de vapeur inflammable à la température de 35°, on peut y éteindre une allumette enflammée. Elle est employée pour l'éclairage après avoir été raffinée ; on l'agite avec l'acide sulfurique concentré qui enlève les carbures éthyléniques et d'autres substances, puis on lave à l'eau et avec une solution diluée de soude caustique. Cette purification est nécessaire si l'on veut éviter que les mèches des lampes charbonnent.

4° *Huile lourde de pétrole*, distillant de 280 à 400°, mélange de carbures liquides homologues des carbures en C¹⁶. On l'utilise pour le chauffage et pour lubrifier les machines ;

5° *Goudrons*, qui constituent le résidu de la distillation du pétrole brut. Ces goudrons, chauffés au rouge se décomposent en donnant des hydrocarbures volatils, applicables aux mêmes usages que les précédents, et un résidu charbonneux.

Le tableau suivant résume la composition et les propriétés des différentes fractions que fournit la distillation des pétroles d'Amérique.

	GAZEUX			
Méthane	CH ⁴			
Ethane	C ² H ⁶			
Propane	C ³ H ⁸			
Butane	C ⁴ H ¹⁰	bout à	D = 0,60	
Pentane	C ⁵ H ¹²	—	0,63	
Hexane	C ⁶ H ¹⁴	—	0,67	
Heptane	C ⁷ H ¹⁶	—	0,69	
Octane	C ⁸ H ¹⁸	—	0,73	
Nonane	C ⁹ H ²⁰	—	0,74	
Décane	C ¹⁰ H ²²	—	0,76	
Undécane	C ¹¹ H ²⁴	—	0,77	
Duodécane	C ¹² H ²⁶	—	0,78	
Tridécané	C ¹³ H ²⁸	—	0,79	
Tétradécane	C ¹⁴ H ³⁰	—	0,81	
Pentadécane	C ¹⁵ H ³²	—	0,82	
Hexadécane	C ¹⁶ H ³⁴	—	280	
—		—	280-400	0,83-0,92

Gaz ou Cymogène			
Rigolène		10-15°	D = 0,60
Ether de pétrole		45-70°	D = 0,65
Gazoline		50-90°	D = 0,63-0,69
Essence minérale		80-110°	D = 0,68-0,73
Ligroïne		80-120°	D = 0,71-0,73
Benzine de pétrole		120-150°	D = 0,72-0,74
Huile lampante		120-280°	D = 0,74-0,82
Huile lourde, paraffine, etc.			

Paraffine. — L'huile lourde de pétrole laisse déposer des lamelles brillantes d'hydrocarbures, solides à la température ordinaire. Ces hydrocarbures constituent la paraffine.

Lorsque la distillation est arrêtée à la température de 350° environ, la paraffine se retire du résidu de la distillation de la façon suivante : on agite ce résidu avec l'acide sulfurique concentré, puis on lave à l'eau pour enlever l'acide sulfurique. On refroidit de façon à faire cristalliser le produit, on essore les cristaux et on les purifie par une fusion en présence de noir animal ou de coke.

La paraffine est plus légère que l'eau. Son point de fusion et sa densité sont variables avec sa provenance et son mode de préparation.

Le produit commercial est une substance cireuse fusible entre 55 et 65°.

Vaseline. — La distillation du pétrole, arrêtée quand le thermomètre marque 300-350°, laisse un résidu d'huile lampante et de paraffine. Ce résidu, appelé *tar* en Amérique, constitue la vaseline brute. Celle-ci a gardé les matières brunes et fluorescentes des pétroles. Pour la décolorer on la met en contact prolongé avec de l'argile et du noir animal, à une douce température, on filtre et on répète le traitement jusqu'à décoloration.

La vaseline est une substance translucide, blanche, inodore, insipide, neutre, légèrement fluorescente quand elle est fondue. Elle fond vers 30-40°. Sa densité est de 0,83 à 0,87. Elle est onctueuse au toucher. Elle est très employée, comme excipient succédané de l'axonge.

L'*huile de vaseline* est constituée par l'huile lourde des pétroles de Bakou. Elle renferme surtout des hydrocarbures cycliques. C'est une huile neutre qui commence à distiller vers 360° . Sa densité est de 0,89.

Les *vaselines artificielles*, sont obtenues en mélangeant la paraffine et l'huile lourde de pétrole purifiée ou encore en mélangeant une partie de paraffine solide et trois parties d'huile de vaseline. Ces vaselines fondent incomplètement au-dessous de 50° . Elles s'oxydent davantage que la vaseline naturelle.

Ozokérite. — L'ozokérite ou *cire fossile*, est un produit naturel que l'on trouve sous la forme de filons dans les terrains pétrolifères de Pensylvanie et de Roumanie. Elle provient évidemment de l'évaporation lente des pétroles qui ont laissé les parties les moins volatiles. Elle est du reste identique à la paraffine que l'on peut retirer des pétroles des mêmes localités.

Décolorée par l'acide sulfurique, elle constitue une matière analogue à la cire, pouvant être employée aux mêmes usages : on la nomme alors *cérésine*.

On la soumet aussi parfois à la distillation fractionnée, ce qui fournit des huiles et des paraffines.

Nous ne nous occuperons pas ici des *pétroles russes* (de Bakou) qui sont constitués par des carbures cycliques de la série du pentaméthylène et de l'hexaméthylène, de formule générale C^mH^{2m} . Les *pétroles de Roumanie et de Galicie* renferment à la fois des carbures saturés et des carbures cycliques ; on y rencontre aussi des carbures benzéniques.

Origine des pétroles. — L'origine des pétroles n'est pas encore exactement connue.

D'après Hunt le pétrole résulte de la décomposition des plantes et des animaux marins. Cette explication repose sur ce que l'on rencontre du sel gemme en même temps que des débris organiques, dans les puits de pétrole.

Engler¹ a montré que la distillation sous pression des matières grasses provenant d'animaux marins, telles que l'huile de foie de morue, fournit des gaz combustibles et une huile qui renferme des carbures non saturés et surtout des carbures saturés, parmi ces derniers : le pentane, l'hexane et l'octane normaux ont pu être séparés.

D'autre part l'activité optique de la plupart des pétroles semble confirmer d'après Engler², une origine animale.

Cependant la théorie de l'origine animale des pétroles n'est pas toujours satisfaisante, car le pétrole se trouve dans des terrains anciens où la vie était peu développée.

Berthelot³, Moissan¹, et Mendéléef¹, attribuent la formation du pétrole à l'action de la vapeur d'eau sur les carbures métalliques.

Les expériences de Moissan¹ montrent en effet que la majeure partie des carbures métalliques sont décomposés par l'eau pour donner des carbures d'hydrogène. C'est ainsi que l'action de l'eau sur 4 kgr. de carbure d'uranium fournit 100 gr. de carbures liquides formés surtout de carbures éthyléniques, d'une petite quantité de carbures saturés et de carbures acétyléniques; il se produit en outre une

Hydrocarbures, alcools et éther

3.

forte proportion de méthane et d'hydrogène. Cette décomposition se produisant à une température élevée et sous une forte pression aurait donné vraisemblablement des carbures saturés analogues aux pétroles, par fixation d'hydrogène sur les carbures non saturés.

D'après cette théorie la production du pétrole serait un phénomène continu se produisant encore de nos jours, et par suite les sources de pétroles seraient inépuisables.

Certains regardent les pétroles comme étant d'origine volcanique. On a remarqué en effet que les débris volcaniques sont fréquemment imprégnés de pétrole et que le soufre, qui est d'origine volcanique se rencontre souvent dans les terrains pétrolifères. Cette théorie n'est pas incompatible avec la précédente.

Il est probable que les pétroles sont d'origines diverses.

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

Oléfines

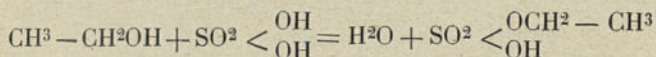
Etats naturels. — Ils se rencontrent dans les pétroles du Caucase et de Burmak. Dans la fleur de camomille où trouve un carbure, l'*anthemène*, $C^{18}H^{36}$, qui répond à la formule d'un carbure éthylénique.

La décomposition pyrogénée des substances organiques fournit toujours une certaine quantité de carbures ou de composés éthyléniques. Le gaz d'éclairage et les produits de la distillation de la houille renferment des carbures éthyléniques.

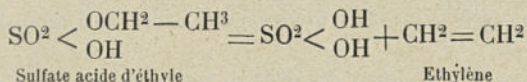
Préparations. — *Au moyen des alcools.* — Les alcools, traités par un agent déshydratant, acide sulfurique, chlorure de zinc, anhydride phosphorique, anhydride borique, perdent de l'eau pour donner des carbures éthyléniques.

Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique comme agent déshydratant, il se forme d'abord un éther sulfurique acide, qui, sous l'influence de la chaleur, se décompose pour donner un carbure éthylénique et régénérer l'acide sulfurique.

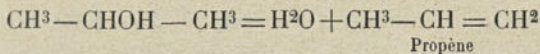
Avec l'alcool ordinaire, ou alcool éthylique, il se produit d'abord du sulfate acide d'éthyle, ou acide sulfovinique :



qui se décompose ensuite pour donner de l'éthylène :



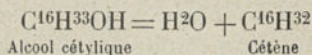
Le chlorure de zinc déshydrate directement les alcools, à chaud. L'alcool isopropylique, par exemple fournit du propène.



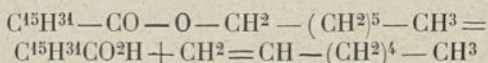
La déshydratation des alcools peut aussi s'effectuer par catalyse, au moyen du noir animal, du phosphore ou des phosphates à 250° (Senderens¹) ; ou par les oxydes métalliques non réductibles (alumine, oxyde de chrome) à une température inférieure à

350° (P. Sabatier et Mailhe¹); ou encore par l'argile (Ipatieff⁴, Bouveault⁴).

Dans le cas des alcools à poids moléculaires élevés il suffit de l'action de la chaleur pour opérer la déshydratation. L'alcool cétylique par exemple, fournit le cétène :

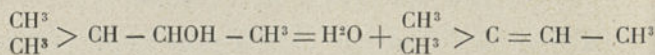


Il en est de même des éthers de l'acide palmitique, qui se décomposent par distillation sous pression réduite en carbure éthylénique et acide palmitique (Krafft⁴). C'est ainsi que le palmitate d'heptyle fournit de l'heptylène :

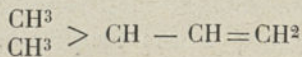


Il est à remarquer que la facilité de déshydratation des alcools croît des alcools tertiaires aux alcools primaires.

Lorsqu'il s'agit d'un alcool tertiaire ou d'un alcool secondaire, la liaison éthylénique se forme toujours entre le carbone qui supporte la fonction alcool et le carbone voisin qui renferme le moins d'hydrogène. La déshydratation de l'alcool isoamylique secondaire par exemple, fournit le méthyle — 2 — butène — 2 :

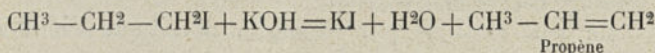


et non le méthyle — 2 — butène — 3 :



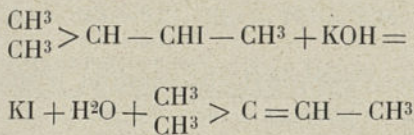
Au moyen des dérivés halogénés. — Les dérivés monohalogénés des carbures saturés, chauffés à 140-150° ; avec la potasse ou la soude en solution alcoolique, donnent des carbures éthyliques.

L'iodo-propane fournit le propène :



Lorsqu'il s'agit d'un dérivé halogéné secondaire ou tertiaire, la liaison éthyliques se forme toujours avec le carbone voisin qui supporte le moins d'hydrogène (de même que dans le cas des alcools).

Le méthyle — 2 — iodo — 3 — butane fournit le méthyle — 2 — butène — 2 :

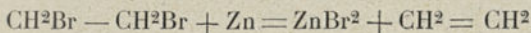


et non le méthyle — 2 — butène — 3.

Les dérivés iodés sont attaqués plus facilement que les dérivés bromés, et ces derniers plus facilement que les dérivés chlorés.

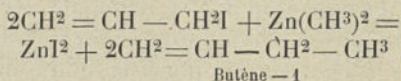
Les dérivés dihalogénés des carbures saturés, pour lesquels les deux halogènes se trouvent sur les atomes de carbone voisins, fournissent des carbures éthyliques lorsqu'on chauffe leur solution alcoolique avec de la poudre de zinc.

Le dibromo — 1.2 — éthane (bromure d'éthylène) donne ainsi l'éthylène :

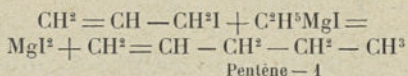


Certains *dérivés halogénés à fonction éthylénique*, comme l'iodure d'allyle, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{I}$, se préparent facilement et peuvent servir à l'obtention de carbures éthyléniques très divers. Il suffit pour cela de les faire réagir sur les dérivés organo-métalliques du zinc ou du magnésium.

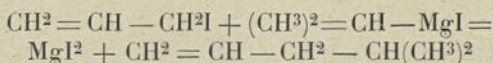
Le zinc méthyle par exemple, réagit sur l'iodure d'allyle pour donner du butène — 1 :



Avec l'iodure d'éthyle magnésium il se formera le pentène — 1 :



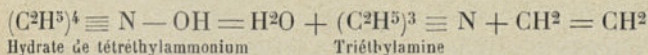
L'iodure d'isopropyle-magnésium donnera le méthyle — 2 — pentène — 4 :



Au moyen des hydrates d'ammonium quaternaires. — Les hydrates d'ammonium quaternaires (1), sont décomposés par la chaleur en amine tertiaire, eau et carbure éthylénique.

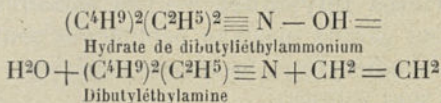
L'hydrate de tétréthylammonium fournit de la triéthylamine, de l'eau et de l'éthylène :

(1) Les hydrates d'ammonium quaternaires sont des composés de la forme $(\text{R})^4 \equiv \text{N} - \text{OH}$, R étant un radical alcoolique quelconque. On les prépare facilement en décomposant par les alcalis le produit de la fixation des iodures alcooliques sur les amines tertiaires $(\text{R})^3\text{N}$ (ou sur l'ammoniac).

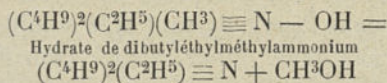


Lorsque les radicaux alcooliques fixés à l'azote sont différents, c'est le moins riche en carbone qui donne le carbure éthylénique.

L'hydrate de dibutyldiéthylammonium fournit de l'éthylène et non du butène :

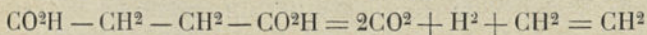


Dans le cas où le radical alcoolique le moins riche en carbone est un radical méthyle CH^3 on obtient non pas, le méthylène (inconnu) CH^2 , mais de l'alcool méthylique :



Au moyen des acides bibasiques. — Nous avons vu (page 16) que la formation des carbures saturés par électrolyse des acides monobasiques est toujours accompagnée de la production d'une certaine quantité de carbure éthylénique.

L'électrolyse des acides bibasiques, ou de leurs sels, permet d'obtenir les carbures éthyléniques avec un assez bon rendement. L'acide succinique fournit de l'éthylène.



Cette formation d'éthylène peut s'interpréter de la façon suivante : le courant électrique a pour effet de

séparer les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\text{CO}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2$, qui se rendent respectivement aux pôles négatif et positif. A son arrivée au pôle positif, le groupement instable $\text{CO}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2$ se décompose en gaz carbonique CO^2 et éthylène.

Propriétés physiques. — Les carbures éthyléniques sont gazeux jusqu'au pentène, ils sont liquides jusqu'à l'octodécylène, les termes supérieurs à l'octodécylène sont solides.

Parmi les divers carbures isomères, le carbure normal est celui qui possède le point d'ébullition le plus élevé et le carbure le plus ramifié celui qui possède le point d'ébullition le plus bas.

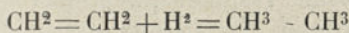
Les carbures éthyléniques, sauf l'éthylène, sont insolubles dans l'eau ; ils sont très solubles dans les solvants organiques, éther, alcool, chloroforme, benzène, etc.

Propriétés chimiques. — Nous avons vu (page 8) que les carbures éthyléniques renferment un complexe de deux atomes de carbone voisins qui sont incomplètement saturés au point de vue numérique, et qui possèdent chacun une unité de capacité de combinaison à l'état latent ou potentiel.

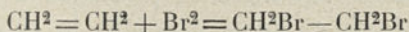
Ils se transforment en composés saturés par la fixation d'éléments ou de groupements qui saturent ces capacités de combinaisons, autrement dit les carbures éthyléniques donnent des *réactions d'addition* tandis que les carbures saturés ne donnent que des *réactions de substitution*.

Action de l'hydrogène. — Les agents d'hydrogénation les transforment en carbures saturés correspondants.

Cette hydrogénation se réalise facilement par le passage du carbure éthylénique, mélangé d'hydrogène sur le nickel réduit (Sabatier); ou par fixation de l'hydrogène en présence d'une solution de palladium colloïdal (C. Paal et Hartmann¹). L'éthylène fournit de l'éthane :



Action des halogènes. — Les carbures éthyléniques fixent une molécule d'halogène pour donner les dérivés dihalogénés des carbures saturés correspondants. L'éthylène donne avec le brome le dibromo — 1. 2 — éthane ou dibromure d'éthylène :



La réaction est très rapide dans le cas du chlore et du brome et se fait généralement à froid. La fixation de l'iode nécessite souvent l'intervention d'une énergie étrangère, comme la chaleur ou la lumière solaire.

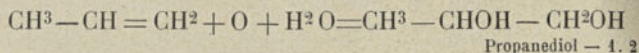
Action des oxydants. — Les carbures éthyléniques brûlent avec formation de gaz carbonique et d'eau. Ils donnent une flamme plus éclairante que les carbures saturés.

Lorsqu'on les fait passer, mélangés d'oxygène sur de la silice, de l'acide molybdique ou de l'acide vanadique, à chaud, ils fournissent un mélange d'aldéhyde et d'acide (Sabatier et Mailhe²).

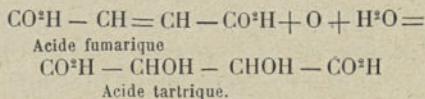
Les oxydants, comme le permanganate de potassium, l'acide chromique, l'ozone, donnent avec les car-

bures éthyléniques des réactions fort intéressantes.

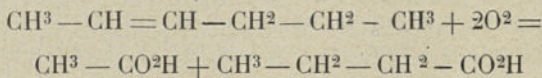
La solution aqueuse de permanganate de potassium, diluée, (1 à 2 0/0) réagit sur la fonction éthylénique pour donner naissance à un glycol. C'est ainsi que le propène peut être transformé en propanediol — 1. 2.



C'est la même réaction qui permet de passer des acides fumarique et maléique aux acides tartriques racémique et inactif.



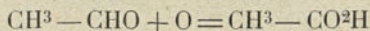
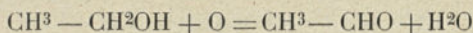
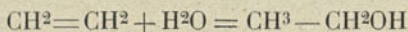
La solution concentrée de permanganate de potassium employée en excès provoque la rupture de la liaison éthylénique; il se forme deux acides monobasiques. L'hexène — 2, par exemple, donnera de l'acide butyrique normal et de l'acide acétique.



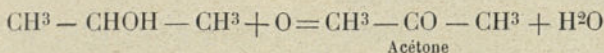
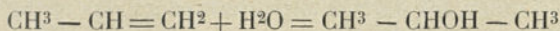
L'acide chromique agit d'une façon différente. Il fournit des aldéhydes ou des acétones et des acides. La réaction peut s'interpréter de la façon suivante: il agirait d'abord, à la façon de l'acide sulfurique, comme hydratant, pour donner naissance à un alcool primaire, secondaire ou tertiaire, suivant la place occupée par la fonction éthylénique. L'alcool ainsi formé est ensuite oxydé en aldéhyde ou acide,

ou acétone, suivant qu'il est primaire ou secondaire.

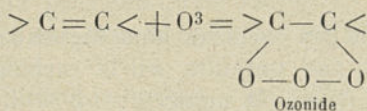
Dans le cas de l'éthylène il se formerait successivement :



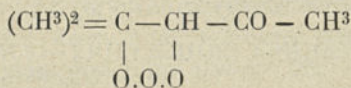
La formation d'acétone à partir du propène se comprend d'une manière analogue :



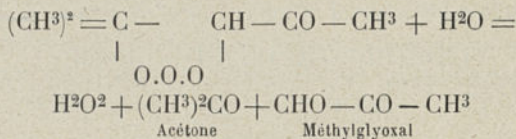
L'ozone peut former avec les carbures éthyléniques des produits d'additions nommés *ozonides*, par Harries ¹.



Ces ozonides sont des liquides sirupeux, incolores ou vert clair, d'odeur piquante, généralement explosifs qui sont détruits par l'eau avec formation d'eau oxygénée, d'acétones ou d'aldéhydes dont le peroxyde d'hydrogène peut poursuivre l'oxydation. Ainsi l'oxyde de mésityle, bien refroidi et soumis à l'action de l'ozone, donne l'ozonide :



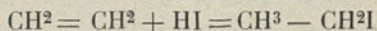
que l'eau décompose avec formation d'acétone et de méthylglyoxal :



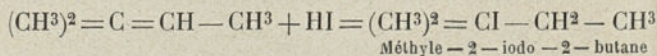
Action des hydracides et de l'acide hypochloreux. — Les carbures éthyléniques peuvent fixer une molécule d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique pour donner les dérivés monohalogénés des carbures saturés correspondants :

C'est l'acide iodhydrique qui réagit le plus facilement.

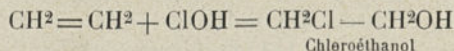
L'éthylène fixe l'acide iodhydrique pour former l'éthane iodé (iodure d'éthyle) :



Dans le cas des carbures homologues de l'éthylène, l'halogène se fixe toujours sur le carbone le moins hydrogéné. Ainsi, le méthyle — 2 — butène — 2, fournit avec l'acide iodhydrique le méthyle — 2 — iodo — 2 — butane :

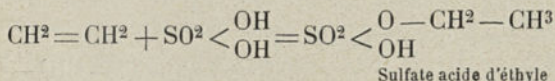


L'acide hypochloreux est fixé par les carbures éthyléniques, de manière analogue aux hydracides. Il se forme des alcools chlorés. L'éthylène fournit le chloroéthanol ou monochlorhydrine du glycol :

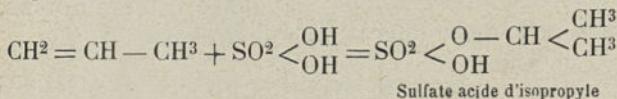


Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré dissout les carbures éthyléniques pour former des éthers sels de l'acide sulfurique.

L'éthylène fournit du sulfate acide d'éthyle :

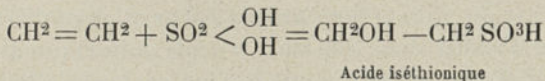


Les homologues de l'éthylène fixent l'acide sulfurique sur le carbone le moins hydrogéné. Ainsi, le propène donne :



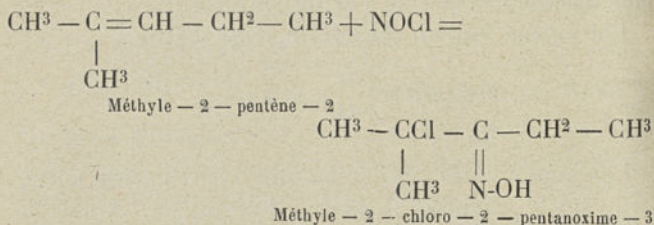
Cette réaction est très importante, car ces éthers sulfuriques fournissent des alcools par hydrolyse, et nous verrons plus loin qu'ils ont permis à Berthelot de réaliser la synthèse de l'alcool à partir de ses éléments.

L'acide sulfurique fumant, c'est à dire chargé d'anhydride SO^3 réagit différemment sur les carbures éthyléniques. Il donne des alcools sulfoniques, connus sous le nom d'*acides iséthioniques*. Ainsi l'éthylène fournit :

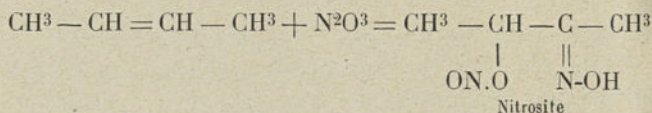


Action du chlorure de nitrosyle et des composés nitreux. — Le chlorure de nitrosyle est fixé par les carbures éthyléniques pour donner des oximes chlorées (Ipatieff¹).

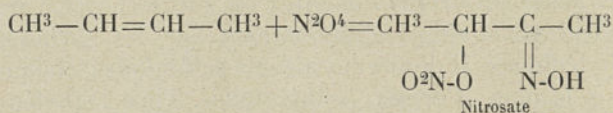
Le méthyle — 2 — pentène — 2 — donne la méthyle — 2 — chloro — 2 — pentanoxime — 3 :



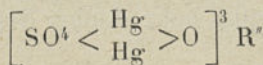
L'acide azoteux, donne des oximes d'éthers nitreux, qui sont connus sous le nom de *nitrosites* :



Le peroxyde d'azote fournit des oximes d'éthers nitriques, qui sont connus sous le nom de *nitrosates* (Wallach⁴) :



Action du sulfate mercurique. — La solution aqueuse du sulfate mercurique (50 gr. d'oxyde mercurique dissous dans 200 cmc. d'acide sulfurique dilués de 1.000 cmc. d'eau) réagit sur les carbures éthyléniques (sauf l'éthylène), pour donner des composés de la forme :

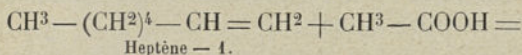


Rⁿ représentant un carbure éthylénique.

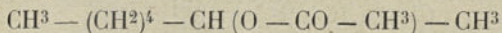
Ces composés, de couleur jaune, sont détruits par l'acide chlorhydrique, qui régénère le carbure éthylénique.

Dans le cas du propylène, le produit formé se décompose rapidement avec production d'un aldéhyde non saturé, l'acroléine, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$, (Denigès¹).

Action des acides organiques. — MM. Béhal et Desgrez¹ ont montré que les carbures éthyléniques réagissent sur l'acide acétique, à la température de 300-320°, pour donner les éthers acétiques des alcools correspondants aux carbures employés. L'heptène — 1, donne l'heptanoate d'heptyle — 2 :



Heptène — 1.



Heptanoate d'heptyle.

Action des agents de condensation. — Les agents de condensation comme l'acide sulfurique, ou mieux le chlorure de zinc, possèdent la propriété de polymériser certains carbures éthyléniques. C'est ainsi que l'isobutylène C^4H^8 , peut être successivement transformé en son dimère, le di-isobutylène C^8H^{16} , puis en son trimère, le tri-isobutylène $\text{C}^{12}\text{H}^{24}$.

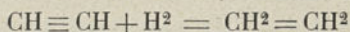
Ethylène

Ethène, Gaz oléfiant.

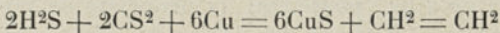


L'éthylène a été découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais : Deimann, van Trootswyk, Bondt et Lauwerenbugh. Plus tard, Thénard, Gay-Lussac et Dumas établirent ses relations avec l'alcool, et Berthelot en fit la synthèse.

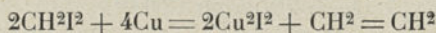
Synthèses et modes de formation. — Berthelot ⁵ a réalisé la synthèse de l'éthylène en hydrogénant l'acétylure cuivreux au moyen du zinc et de l'ammoniaque, à la température de 40° :



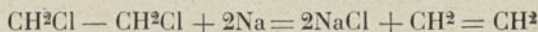
ou encore, en faisant passer, en proportions ménagées, un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge sombre :



L'éthylène s'obtient aussi : par l'action du cuivre à 100°, sur l'iodure de méthylène (Butlerow ⁴) :

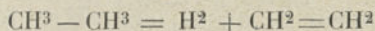
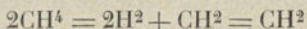


par l'action du sodium, à 180°, sur l'éthane dichloré (Tollens ⁴) :



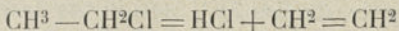
L'éthylène prend naissance lorsqu'on soumet diffé-

rents composés organiques à une température élevée. Le méthane, l'éthane se transforment partiellement en éthylène quand on les fait passer dans un tube chauffé au rouge :



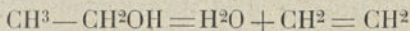
ainsi peut s'expliquer la présence de l'éthylène dans le gaz d'éclairage.

Le chlorure d'éthyle se décompose de même vers 400-500° en éthylène et acide chlorhydrique :



La formation d'éthylène par électrolyse de l'acide succinique a déjà été indiquée (page 51).

Préparation. — L'éthylène se prépare en décomposant l'alcool par l'acide sulfurique à la température de 160-170° :



Dans un ballon de 2 à 3 litres on introduit un mélange de 25 grammes d'alcool et de 150 grammes d'acide sulfurique. On chauffe à 160-170°, et on fait couler peu à peu un mélange d'une partie d'alcool et de deux parties d'acide sulfurique, en ayant soin de maintenir la température de 160-170°. En même temps qu'il se dégage de l'éthylène, la masse se boursoufle et charbonne fortement, aussi le gaz dégagé renferme-t-il une proportion notable de gaz carbonique et de gaz sulfureux qui proviennent de la réaction de l'acide sulfurique sur le charbon ; il est en outre mélangé

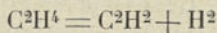
Hydrocarbures, alcools et éthers.

4

d'éther et d'alcool. Pour le purifier on le lave dans l'acide sulfurique qui retient l'alcool et l'éther, puis dans la soude qui s'empare du gaz sulfureux et du gaz carbonique ; enfin on le sèche sur l'acide sulfurique et on le recueille sur la cuve à mercure.

Propriétés. — L'éthylène est un gaz incolore qui possède une odeur de marée, lorsqu'il est tout à fait pur. $D = 0,97$. Lorsqu'il est liquide, il bout à -105° sous la pression normale ; il fond à -169° . Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans les hydrocarbures.

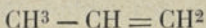
Il brûle avec une flamme éclairante et un léger dépôt de noir de fumée. L'action de la chaleur sur l'éthylène est fort complexe. M. Berthelot ⁶ a montré que l'éthylène, porté à la température du rouge, fournit d'abord de l'acétylène et de l'hydrogène :



qui peuvent à leur tour donner des réactions multiples, l'hydrogène peut transformer l'éthylène en éthane, l'acétylène peut se condenser pour donner du benzène, du styrolène, du naphthalène, etc., lesquels peuvent aussi réagir sur l'éthylène et sur l'acétylène pour donner d'autres hydrocarbures, etc., etc.

Hydraté au moyen de l'acide sulfurique l'éthylène conduit à l'alcool ordinaire.

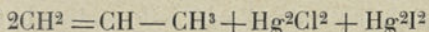
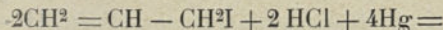
Les autres réactions de l'éthylène ont été indiquées avec les propriétés générales des carbures éthyléniques.

Propène.*Propylène*

Le propène a d'abord été entrevu par Reynolds dans les produits de pyrogénéation de l'alcool amylique.

Il se forme, dans un grand nombre de circonstances : par action de la chaleur sur le méthane, sur le propane, par déshydratation de l'alcool propylique au moyen de l'acide sulfurique, etc.

On le prépare : 1° en chauffant doucement 3 parties d'iodure d'allyle avec 5 parties d'acide chlorhydrique fumant et 15 parties de mercure :



On lave le gaz à la potasse :

2° En traitant l'iodure d'allyle, en solution alcoolique, par des lamelles de zinc ;

3° En traitant l'iodo — 2 — propane $\text{CH}^3 - \text{CHI} - \text{CH}^3$ par la potasse alcoolique.

Le propène est un gaz incolore doué d'une odeur alliacée. Il bout à $-50^{\circ}4$ sous 749 mm. Sa densité est de 1,498. Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu. Il brûle avec une flamme éclairante et un peu fuligineuse.

L'hydrogène naissant le transforme en propane.

Oxydé par l'acide chromique il donne de l'aldéhyde

propionique et de l'acétone, puis les produits d'oxydation de ces substances. Le permanganate de potassium le transforme tout d'abord en acide malonique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$, puis en acide acétique, acide oxalique, etc.

Hydraté au moyen de l'acide sulfurique le propène fournit l'alcool isopropylique $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$.

Le propène est isomère du triméthylène $(\text{CH}^2)^3$.

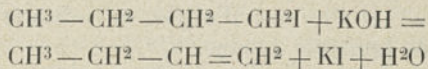
Butènes

Butylènes



On connaît trois butènes. Ils se rencontrent dans le goudron de houille et dans le gaz d'éclairage.

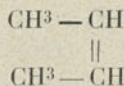
Butène — 1, Butylène normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$. — Il s'obtient en traitant l'iodo — 1 — butane par la potasse alcoolique :



C'est un gaz incolore. Il bout à -5° .

Butènes — 2, Pseudobutylènes, $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$. — Le butène — 2, existe sous les deux formes isomériques cis et trans.

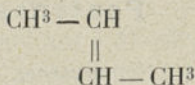
1° *Dérivé cis* :



On l'obtient en déshydratant l'alcool butylique secondaire par le chlorure de zinc.

C'est un gaz incolore. Il bout à $+1^{\circ}$ sous 741,4 mm. Sa densité à $-13^{\circ}5$ est de 0,635.

2° *Dérivé trans* :

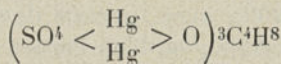


On le prépare en soumettant à l'ébullition la solution aqueuse de l'hydroiodoangélicite de sodium.

C'est un gaz incolore. Il bout à $+2^{\circ}5$.

Méthyle-2-propène-1, Isobutylène $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH}^2$ — Il résulte de la déshydratation de l'alcool butylique tertiaire par l'acide sulfurique. On chauffe cinq parties d'alcool butylique tertiaire avec cinq parties d'acide sulfurique additionné d'une partie d'eau, et du sable.

C'est un gaz incolore. Il bout à -6° . Sa densité est de 1,75. Il forme avec le chlorure d'aluminium une combinaison $\text{C}^4\text{H}^8\text{AlCl}^3$. Il précipite les solutions de sulfate de mercure pour donner le composé.

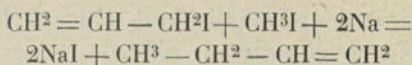


Les butènes se forment simultanément dans un certain nombre de réactions. Il semble que ces carbures peuvent se transformer l'un dans l'autre sous des influences diverses.

Ainsi lorsqu'on condense au moyen du sodium l'iodure d'allyle avec l'iodure de méthyle on n'obtient pas le butène — 1 attendu $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$:

Hydrocarbures, alcools et éthers.

4.



Il se forme du butène — 2, $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$.

Pentènes

Amylènes



On connaît cinq pentènes isomères. Quatre au moins de ces composés le pentène — 2, le méthyle — 3 — butène — 1, le méthyle — 2 — butène — 1, et le méthyle — 2 — butène, se rencontrent dans les produits de déshydratation de l'alcool amylique ordinaire au moyen du chlorure de zinc. La production simultanée de ces divers isomères tient à ce que l'alcool amylique ordinaire est en réalité un mélange de deux alcools (voyez alcool amylique) et aussi à ce qu'il se produit des migrations moléculaires.

Pentène — 1, Amylène α . $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$. — On le prépare en chauffant le chloro — 1 — pentane, à 190-200°, avec l'acétate de soude et l'acide acétique cristallisable ; ou bien encore par l'action du zinc éthyle sur l'iodure d'allyle.

C'est un liquide distillant à 39-40°. Il est insoluble dans l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau.

Pentène — 2, Amylène β . $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$. — On l'obtient en traitant l'iodo — 2 — pentane par la potasse alcoolique, ou encore en déshydratant le pentanol — 3 au moyen du chlorure de zinc.

C'est un liquide distillant à 36° sous 740,8 mm.

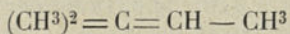
Méthyle — 2 — butène — 1, Amylène γ . $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{CH}^3) = \text{CH}^2$. — Il se prépare en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'iodure correspondant à l'alcool isoamylique actif $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CH}^2\text{I}) - \text{CH}^3$, ou encore en déshydratant l'alcool isoamylique actif au moyen du chlorure de zinc.

C'est un liquide distillant à 31-32°. Sa densité à 0° est de 0,670. Chauffé avec la potasse alcoolique il se transforme partiellement en amylène ordinaire.

Méthyle — 3 — butène — 1, Isoamylène $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$. — Il se forme en même temps que le précédent. On le sépare par agitation avec l'acide sulfurique mélangé de son volume d'eau et refroidi à 0°. Il reste inattaqué à cette température.

C'est un liquide distillant à 21°4-21°3.

Méthyle — 2 — butène — 2, Amylène ordinaire, Triméthyléthylène, Pental,



Ce composé est le plus important des pentènes. C'est lui en effet qui constitue le produit commercial connu sous le nom de *Pental*. On le prépare de la façon suivante :

On met en contact, pendant deux jours, en agitant fréquemment 2 parties d'alcool amylique avec 3 parties de chlorure de zinc fondu et pulvérisé à l'abri de l'humidité. On distille le mélange et on rectifie les hydrocarbures obtenus. On recueille ce qui passe entre 36 et 38°.

Le triméthylène obtenu est mélangé de pentène — 2, de méthyle — 3 — butène — 1, et de méthyle — 2 — butène — 1. Pour le séparer on agite le mélange avec

l'acide sulfurique dilué de la moitié de son volume d'eau et refroidi à 0°. A cette température, l'acide ainsi dilué ne dissout que le triméthyléthylène. La liqueur acide est décantée, diluée de plusieurs volumes d'eau et distillée ; on recueille le triméthyléthylène mélangé d'alcool amylique tertiaire ; ce dernier, chauffé avec l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, régénère l'amyène.

L'amyène ordinaire est un liquide mobile, incolore, doué d'une odeur alliagée, insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il bout à 36°,8. Sa densité à 0° est de 0,6783.

L'acide sulfurique concentré dissout l'amyène à l'état d'éther amylsulfurique. Celui-ci se décompose rapidement pour régénérer le carbure. Mais ce dernier est accompagné de polymères tel que le *diamylène* (C^5H^{10})², liquide distillant à 160°, le *triamylène* (C^5H^{10})³, liquide distillant à 270°, le *tétramylène* (C^5H^{10})⁴, etc...

L'amyène a été employé comme anesthésique.

Hexènes



On a décrit jusqu'à présent onze à douze hexènes isomères. Mais on ne connaît encore avec certitude que la constitution d'un certain nombre d'entre eux. Par suite en effet de la facilité de migration de la liaison éthylénique, il n'est pas toujours possible de déterminer la place de la fonction éthylénique. Nous décrirons les suivants, dont les constitutions paraissent définitives.

Hexène — 1, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$.
— Il a été obtenu en traitant le chloro — 1 — hexane par la potasse alcoolique.

Hexène — 2, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$.
— Il se prépare en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'iodo — 2 — hexane.

C'est un liquide distillant à 67° sous 735,9 mm. Sa densité à 0° est de 0,6997.

Méthyle — 1 — pentène — 2, $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il résulte de l'action de la potasse alcoolique sur le méthyle — 1 — iodo — 2 — pentane.

C'est un liquide distillant à $65-67^\circ$ sous 757 mm. Sa densité à 0° est de 0,702.

Méthyle — 3 — pentène — 3, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C}(\text{CH}^3) = \text{CH} - \text{CH}^3$. — On l'obtient comme les précédents, au moyen du méthyle — 3 — iodo — 3 — pentane.

C'est un liquide distillant à $69^{\circ}5-71^\circ$ sous 760 mm. Sa densité à 0° est de 0,712.

Diméthyle — 2.3 — butène — 2, $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{C}(\text{CH}^3)^2$.
— Ce composé se forme quand on distille l'iodure de pinacoline $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C} - \text{CHI} - \text{CH}^3$, avec l'eau, ou quand on le traite par l'acétate d'argent. Il se produit ici une transposition moléculaire.

C'est un liquide distillant à $71-73^\circ$. Sa densité à 0° est de 0,712.

Diméthyle — 2.2 — butène — 3, $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}^2$. — Il se forme quand on traite le bromure de pinacoline par la potasse solide.

C'est un liquide distillant à $56-58^\circ$. Sa densité à 0° est de 0,6795.

Carbures éthyléniques divers

Les carbures éthyléniques homologues des précédents peuvent exister sous un nombre plus considérable encore d'isomères. Ces isomères ne sont du reste pas tous connus, et leur préparation est souvent difficile par suite de la migration possible de la liaison éthylénique.

On connaît actuellement 14 ou 15 *heptènes* ou *œnanthylènes* C_7H_{14} , une vingtaine d'*octènes* ou *caproylènes* C_8H_{16} , etc. Le terme le plus élevé des carbures éthyléniques connus est le *mélène* $C_{30}H_{60}$, qui se forme dans la décomposition pyrogénée de la cire d'abeilles ; ce carbure fond à 62° .

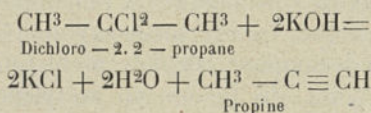
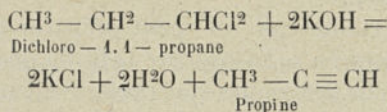
CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

Les carbures acétyléniques ne se rencontrent pas à l'état naturel. Ils se forment dans un grand nombre de réactions pyrogénées, c'est ainsi que l'acétylène se rencontre dans le gaz d'éclairage.

Préparation. — Les carbures acétyléniques se préparent généralement en traitant par la potasse alcoolique, ou mieux par la potasse sèche, un dérivé dihalogéné dont les atomes d'halogène sont situés sur le même carbone, ou sur deux atomes de carbone voisins.

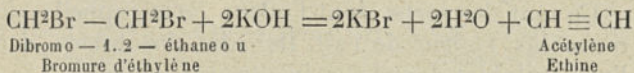
Les dérivés dihalogénés qui renferment deux atomes

d'halogène sur un même carbone se préparent facilement par l'action du pentachlorure de phosphore sur les aldéhydes ou sur les acétones. Traités par la potasse alcoolique ils perdent deux molécules d'hydracide pour donner naissance à un carbure acétylénique :

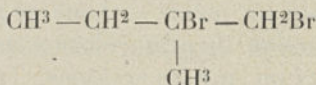


Pour que la réaction puisse avoir lieu, il est évident que l'atome de carbone voisin de l'atome de carbone qui supporte les halogènes doit posséder au moins deux atomes d'hydrogène.

Les dérivés dihalogénés qui renferment leurs deux atomes d'halogène sur les deux carbones voisins, s'obtiennent facilement par fixation d'une molécule d'halogène sur le carbure éthylénique correspondant. Sous l'influence de la potasse alcoolique ils perdent aussi deux molécules d'hydracide pour donner un carbure acétylénique :



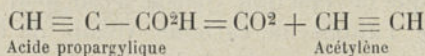
La réaction est évidemment impossible lorsque le dérivé halogéné primitif ne possède pas d'hydrogène sur l'un des atomes de carbone halogénés. Ainsi le méthyle - 2 - dibromo - 1. 2 - butane :



ne pourra fournir de carbure acétylénique par l'action de la potasse.

Dans certains cas on peut préparer les carbures acétyléniques en se basant sur la facile décomposition par la chaleur des acides qui renferment une fonction acétylénique au voisinage de la fonction acide.

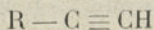
C'est ainsi que l'acide propargylique (acide propinoïque), se décompose régulièrement un peu au dessus de son point de fusion, en acétylène et gaz carbonique :



Propriétés physiques. — Les carbures acétyléniques sont gazeux jusqu'au terme en C^4 . Ils sont liquides du terme en C^4 au terme en C^{14} , ensuite ils sont solides. Leur point d'ébullition est légèrement plus élevé que celui des carbures saturés correspondants, parmi les divers carbures isomères le carbure normal est celui qui possède le point d'ébullition le plus élevé.

Ce sont des corps dont l'odeur forte rappelle plus ou moins l'odeur de l'ail. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques.

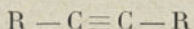
Propriétés chimiques. — Les carbures acétyléniques de la forme



peuvent donner des sels métalliques qui résultent du remplacement de l'hydrogène du groupe ($\equiv\text{CH}$) par un métal.

On les appelle des *carbures acétyléniques vrais*.

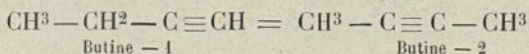
Les carbures acétyléniques de la forme



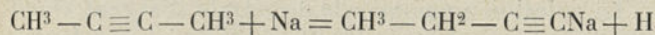
qui ne renferment plus d'hydrogène remplaçable par un métal sont des *carbures acétyléniques substitués*.

Ces deux sortes de carbures acétyléniques peuvent se transformer les uns dans les autres (Favorsky ¹).

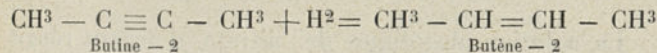
Ainsi le butine — 1, chauffé à 150-180° en tube scellé avec une solution alcoolique de potasse ou de soude se transforme en butine — 2, c'est à dire en carbure acétylénique bisubstitué :



Inversement, le butine — 2 chauffé à 130-140° avec le sodium métallique est transformé en butine — 1, ou plutôt dans son dérivé sodé :



L'hydrogène formé réagit sur une partie du carbure acétylénique avec formation de carbure éthylénique :



Béhal ² a montré que la production du carbure acétylénique vrai précède celle de son dérivé sodé, car lorsqu'on chauffe l'heptine — 2, avec le sodium à 110-120°, on peut isoler par distillation, avant la décom-

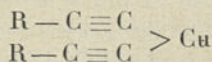
Hydrocarbures, alcools et éthers.

5

position du dérivé sodé par l'eau, une notable proportion de carbure acétylénique libre.

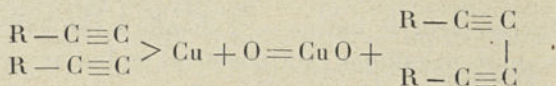
Réactions spéciales aux carbures acétyléniques vrais. — La solution ammoniacale de chlorure cuivreux donne avec les carbures acétyléniques vrais des précipités, généralement jaunes, sauf dans le cas de l'éthylène et du butadiène qui donnent des précipités rouges.

Il se forme des acétylures de cuivre, de la forme

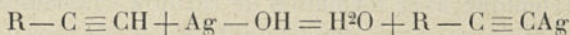


Le réactif est d'autant plus sensible qu'il est moins ammoniacal.

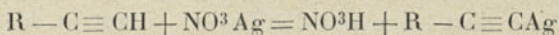
Ces dérivés sont oxydés par le ferricyanure de potassium avec formation de diacétyléniques substitués :

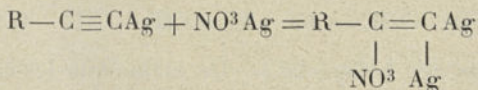


La solution ammoniacale de nitrate d'argent réagit aussi sur les carbures acétyléniques vrais pour donner des acétylures d'argent :



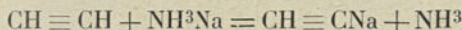
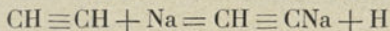
La solution alcoolique de nitrate d'argent réagit également sur les carbures acétyléniques vrais ; l'acétylure formé fixe une molécule de nitrate d'argent pour donner un produit d'addition :





Il est curieux de voir l'acide azotique déplacé par un carbure acétylénique.

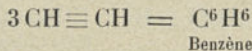
Les carbures acétyléniques vrais peuvent donner des dérivés métalliques dans bien d'autres circonstances. L'une des plus intéressantes est leur réaction sur les métaux alcalins ou mieux sur les métaux ammoniums :



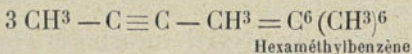
qui permet de préparer les carbures alcalins.

Réactions communes aux carbures acétyléniques vrais et aux carbures acétyléniques substitués. — *Action de la chaleur.* — Sous l'influence de la chaleur les carbures acétyléniques peuvent se polymériser pour donner naissance à des carbures cycliques.

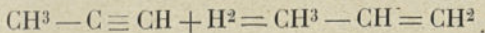
L'acétylène fournit le benzène :

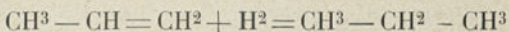


Le butine — 2 peut donner l'hexaméthylbenzène :

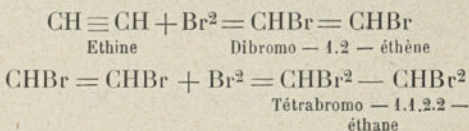


Action de l'hydrogène. — Par hydrogénation les carbures acétyléniques peuvent être successivement transformés en carbures éthyléniques, puis en carbures saturés :



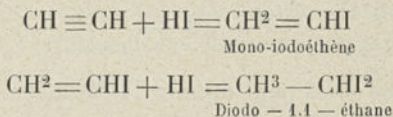


Action des halogènes. — De même que les carbures éthyléniques, les carbures acétyléniques donnent tout d'abord avec les halogènes des réactions d'addition. Suivant la proportion d'halogène mis en œuvre on peut obtenir des carbures éthyléniques dihalogénés ou des carbures saturés tétrahalogénés.



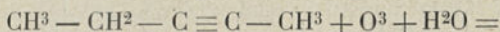
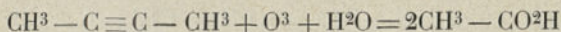
La réaction est plus rapide avec les premiers termes qu'avec les termes élevés.

Action des hydracides. — Les hydracides donnent également avec les carbures acétyléniques des réactions d'addition. C'est ainsi que l'acétylène est absorbé peu à peu par une solution concentrée d'acide iodhydrique, pour donner, selon la durée de la réaction, de l'éthylène mono-iodé, ou bien de l'éthane diiodé — 1.1 :

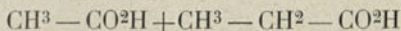


Action des oxydants. — Les carbures acétyléniques, et particulièrement l'acétylène, brûlent avec une flamme très éclairante.

Les agents d'oxydation scindent la liaison acétylénique pour donner naissance à un ou deux acides, suivant que le carbure acétylénique est symétrique ou non :



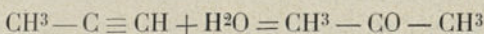
Pentine - 2



Acide acétique

Acide propionique

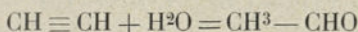
Action de l'eau et des acides. — Vers 300° les carbures acétyléniques fixent l'eau pour donner des cétones (Desgrez²) :



Propine

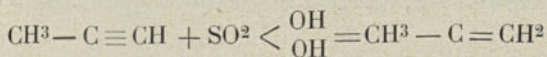
Propanone (Acétone)

Dans le cas de l'acétylène, la formation d'acétone n'est pas possible, il se produit de l'aldéhyde :

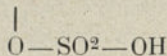


La transformation des carbures acétyléniques en cétones peut aussi se faire par l'intermédiaire des combinaisons d'addition instables qu'ils donnent avec certains acides.

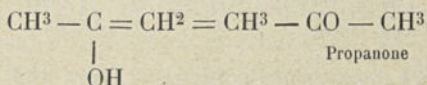
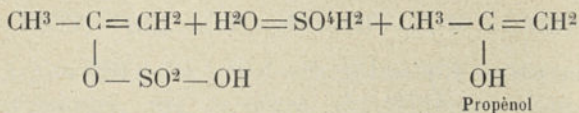
La solution d'un carbure acétylénique dans l'acide sulfurique concentré et froid versée sur la glace, donne naissance à une cétone. Il est probable que l'acide sulfurique forme avec le carbure acétylénique un produit d'addition que l'eau décompose pour fournir un alcool à fonction éthylénique, qui se transforme spontanément en cétone (Béhal³) :



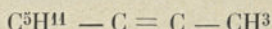
Propine



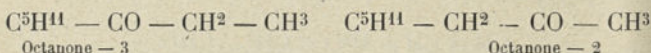
Sulfate acide de propényle



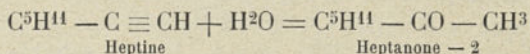
Par cette réaction les carbures acétyléniques bisubstitués dissymétriques donnent naissance à deux cétones. Ainsi l'octine — 2 :



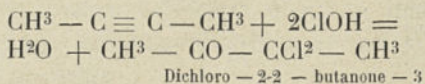
fournit de l'octanone — 3, et de l'octanone — 2 (Béhal³) :



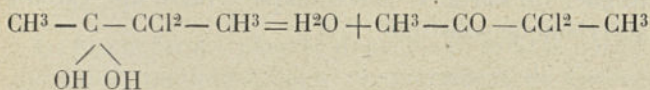
L'acide acétique réagit aussi, à la température de 300°, sur les carbures acétyléniques pour donner des composés instables que l'eau transforme en acétones (Béhal et Desgrez⁴). L'heptine donne ainsi l'heptanone — 2 :



Action de l'acide hypochloreux. — La solution aqueuse d'acide hypochloreux réagit sur les carbures acétyléniques bisubstitués pour donner naissance à des dérivés dichlorés à fonction cétonique (Faworsky²). Le butène — 2, fournit la dichloro — 2.2 — butanone — 3 :

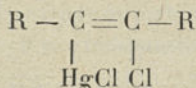


Il est probable que le carbure acétylénique fixe deux molécules d'acide hypochloreux pour donner d'abord un glycol dihalogéné, instable, qui perd immédiatement une molécule d'eau pour donner la cétone :

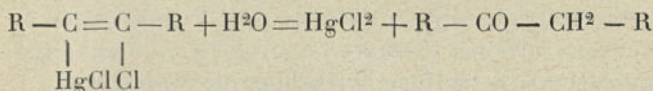


Action du bichlorure de mercure. — Les carbures acétyléniques, vrais ou substitués, donnent avec la solution aqueuse froide de bichlorure de mercure, un précipité blanc de composition assez complexe. Ce précipité est dissocié par l'eau ; à l'ébullition il fournit une cétone en régénérant le bichlorure de mercure (Kutscherow ¹).

Il se forme vraisemblablement un produit d'addition de la forme



que l'eau décompose suivant :



Par ces réactions l'acétylène est transformé en aldéhyde.

Cette action du bichlorure de mercure sur les carbures acétyléniques peut être utilisée pour caractériser les carbures acétyléniques.

Nous avons vu d'autre part que les carbures acétyléniques *vrais* réagissent également sur la solution ammoniacale de chlorure cuivreux ou de nitrate d'argent.

Il est donc facile au moyen de ces réactifs de distinguer un carbure acétylénique vrai d'un carbure acétylénique substitué.

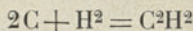
Acétylène

Éthine



L'acétylène a été découvert par Davy¹. Son étude a été faite principalement par Berthelot.

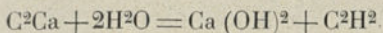
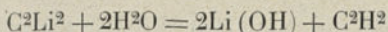
Synthèses et modes de formation. — La synthèse de l'acétylène a été réalisée par Berthelot⁷, en faisant jaillir l'étincelle électrique entre deux électrodes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène,



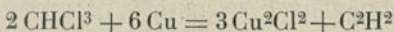
L'acétylène se forme aussi par l'action de l'étincelle électrique sur un mélange d'hydrogène et de divers gaz carbonés exempts d'hydrogène, comme l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le cyanogène,



Les carbures alcalins et alcalinos-terreux sont décomposés par l'eau avec formation d'acétylène (Wœhler¹, Maquenne¹, Moissan²) :



Le chloroforme, est transformé en acétylène, par l'action du cuivre au rouge, (Berthelot ¹) :



Le bromoforme, chauffé doucement avec le couple zinc-cuivre humide dégage régulièrement de l'acétylène (Cazeneuve ¹).

L'action du chlorure d'aluminium, à froid, sur le dichloro — 1.2 — éthane $CH^2Cl - CH^2Cl$, donne naissance à l'acétylène, (Mouneyrat¹).

L'électrolyse des acides fumarique et maleïque fournit de l'acétylène (Kekulé ¹).

L'acétylène se forme encore dans un grand nombre de réactions pyrogénées, et dans la combustion incomplète d'un grand nombre de substances.

M. Jungfleisch¹ préparait anciennement ce gaz, dans les laboratoires, par la combustion incomplète du gaz d'éclairage. Pour le séparer des autres gaz, on le fait passer dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux; il se forme un précipité rouge d'acétylure cuivreux, qui régénère l'acétylène par ébullition avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique ordinaire.

Chacun, du reste connaît bien la mauvaise odeur, que dégage un bec de gaz dans lequel la combustion est incomplète, mauvaise odeur qui est dûe principalement à la production d'acétylène.

Préparation. — L'acétylène se prépare en décomposant le carbure de calcium par l'eau.

Hyd ocarbures, alcools et éthers.

5.

Ce procédé qui, pendant plusieurs années, ne fut qu'une réaction de laboratoire est maintenant le seul employé.

La production économique du carbure de calcium, par le chauffage au four électrique d'un mélange de chaux et de charbon, a rendu possible l'emploi de l'acétylène comme gaz éclairant. Les appareils employés à cet effet sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de les décrire ici.

Le carbure de calcium pur fournit de l'acétylène sensiblement pur. Le carbure du commerce fournit un gaz très odorant qui renferme de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène phosphoré. Le gaz obtenu se purifie, en le lavant avec de l'eau de brome (Willgerodt ⁴), ou bien avec une solution de potasse, puis avec une solution acide de bichlorure de mercure. On l'obtient tout à fait pur par l'intermédiaire de l'acétylure cuivreux, ainsi qu'il a été dit plus haut.

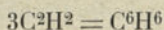
Propriétés physiques. — L'acétylène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée, rendue désagréable par la présence de produits étrangers. Il se dissout dans son volume d'eau environ, il est plus soluble dans l'alcool et dans les autres solvants organiques. Il se liquéfie à la température de 1°, sous la pression de 48 atmosphères, et à la température de 18° sous la pression de 83 atmosphère (Cailletet ⁴).

La chaleur de combustion de l'acétylène est de 316 calories, d'où l'on déduit que sa formation à partir du carbone solide et de l'hydrogène gazeux se fait avec absorption de 58 calories, (Berthelot ⁹).

L'acétylène est donc un corps endothermique. En vase clos, il détone sous l'influence d'une cartouche

de fulminate de mercure. L'acétylène comprimé et l'acétylène liquide se détruisent plus facilement encore avec explosion. C'est pourquoi l'on a dû renoncer à l'emploi de l'acétylène liquide.

Propriétés chimiques. — Sous l'action de la chaleur l'acétylène se condense pour donner le benzène :

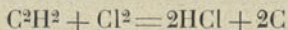


L'hydrogène peut transformer l'acétylène, en éthylène, éthane, ou méthane, suivant les conditions de la réaction.

Pour transformer l'acétylène en éthylène on peut le mettre en contact avec une solution ammoniacale de protoxyde de chrome ; l'acétylène est d'abord absorbé, puis la liqueur se remplit peu à peu de fines bulles d'éthylène qui se dégagent lentement. La même réaction peut se réaliser en traitant l'acétylure cuivreux par le zinc, l'eau et l'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe au rouge sombre un mélange d'acétylène et d'hydrogène il se forme d'abord de l'éthylène, puis de l'éthane. Si l'hydrogène est en excès il se produit aussi du méthane. Mais comme à cette température le méthane peut se décomposer pour donner de l'acétylène, il se produit entre toutes ces réactions un état d'équilibre, et l'on se trouve en présence des quatre gaz, acétylène, éthylène, éthane et méthane.

Le chlore réagit violemment, à la lumière, sur l'acétylène, avec formation d'acide chlorhydrique et de charbon,



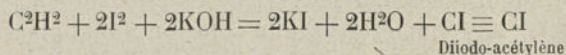
La réaction peut être modérée par l'emploi du chlorure de soufre ou du pentachlorure d'antimoine

comme agent de chloruration. On obtient alors successivement le *dichloro* — 1. 2 — *éthylène* $\text{CHCl} = \text{CHCl}$, le *tétrachloro* — 1. 1. 2. 2 — *éthane* $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$, puis le *penta* — et l'*hexachloro-éthane*.

Le brome est fixé par l'acétylène, il se forme, suivant la proportion de brome, du dibromo — 1. 2 — éthylène ou du tétrabromo-éthane.

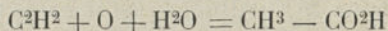
L'iode réagit plus difficilement. A 100° , il fournit du diiodo — 1. 2 — éthylène.

En présence de la potasse, l'iode réagit à froid sur l'acétylène pour donner le diiodo-acétylène :



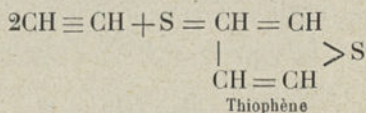
lequel fixe facilement une molécule d'iode ; ce qui fournit le tétraiodo-éthylène $\text{CI}^2 = \text{CI}^2$, plus connu sous le nom de *diiodoforme*.

L'oxygène réagit dès la température ordinaire sur l'acétylène, en présence d'une solution alcaline, pour donner de l'acide acétique :



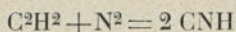
La solution alcaline de permanganate de potassium transforme l'acétylène en acide oxalique $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$.

Le soufre, à l'ébullition, fournit avec l'acétylène un liquide très mobile, le *thiophène* $\text{C}^4\text{H}^4\text{S}$:

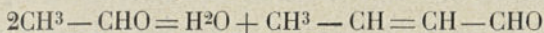
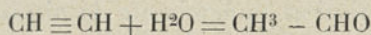


Il se produit en même temps de l'hydrogène sulfuré du sulfure de carbone et du charbon.

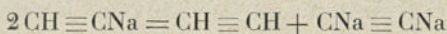
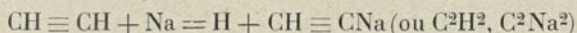
L'azote est fixé par l'acétylène, sous l'influence de l'étincelle électrique pour donner de l'acide cyanhydrique :



L'hydratation de l'acétylène par l'acide sulfurique ne fournit pas d'aldéhyde éthylique, mais un produit de condensation de ce dernier, le buténal ou aldéhyde crotonique :



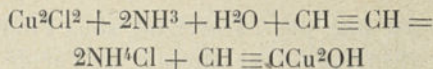
Les métaux alcalins réagissent directement sur l'acétylène pour donner tout d'abord des acétylures acides, que la chaleur transforme en acétylures neutres et acétylène, de sorte qu'en présence d'un excès de métal alcalin on n'obtient que de l'acétylure neutre :



Il convient de remarquer que la totalité de l'acétylène ne passe pas à l'état d'acétylure, par suite de la production simultanée d'hydrogène qui transforme l'acétylène, en éthylène et éthane.

Réactifs de l'acétylène. — Pour caractériser l'acétylène, on peut employer l'un quelconque des réactifs indiqués pour les carbures acétyléniques :

C'est ainsi qu'avec la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, l'acétylène fournit un précipité rouge brique d'*acétylure cuivreux* :



composé qui devient anhydre au dessus de 100°, et qui détone alors violemment sous l'influence du choc ou d'une température supérieure à 120°. C'est la formation spontanée de ce composé dans les tuyaux de cuivre, destinés à conduire le gaz de l'éclairage qui a parfois causé des accidents.

Avec la solution ammoniacale de nitrate d'argent, on obtient un composé analogue, l'acétylure d'argent, corps blanc, fulminant, et d'un maniement dangereux.

La solution aqueuse de nitrate d'argent fournit avec l'acétylène, un précipité blanc de formule C^2Ag^2 , NO^3Ag , qui est dissocié par l'eau et donne finalement l'acétylure d'argent C^2Ag^2 (Béhal⁴).

Usages de l'acétylène. — Chacun connaît l'emploi de plus en plus répandu de l'acétylène comme gaz éclairant.

La décomposition de l'acétylène, par la chaleur, en carbone et hydrogène est utilisée pour la préparation d'un noir de fumée d'une grande finesse ; ce noir est connu sous le nom de *noir d'acétylène fin*.

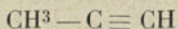
L'acétylène pourrait être avantageusement utilisé comme moyen de chauffage dans les laboratoires. Sa combustion dans un brûleur Bunsen ordinaire permet en effet d'atteindre 2000°. Le chalumeau à gaz acétylène et oxygène permet la soudure autogène du fer et de l'acier.

Les dérivés chlorés (dichloro-éthylène et tétrachloroéthane) faciles à préparer au moyen de l'acétylène ont été proposés comme solvants industriels.

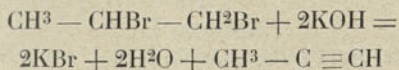
Nous avons vu plus haut les inconvénients qui résultent de la liquéfaction de l'acétylène. On a essayé d'y remédier en utilisant la grande solubilité de ce gaz dans l'acétone pour son emmagasinage.

Propine

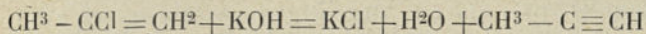
Allylène



L'allylène se prépare en chauffant à 100°, en tube scellé, le dibromo — 1. 2 — propane avec la potasse alcoolique :



On l'obtient aussi en traitant par la potasse alcoolique le chloro — 2 — propène, qui se forme dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétone :

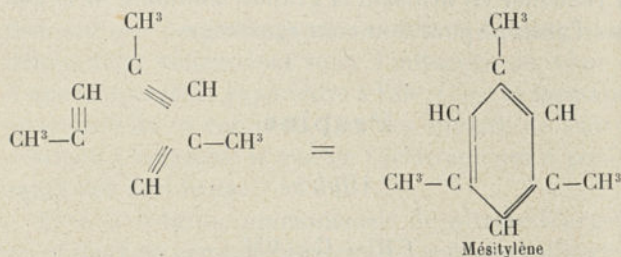


L'allylène est un gaz incolore, d'une odeur alliagée assez soluble dans l'eau. Il se liquéfie sous une pression de 3 à 4 atmosphères.

Par hydrogénation il fournit successivement du propène et du propane. Oxydé par l'acide chromique il fournit de l'acide propionique ; le permanganate de potassium le transforme en acide malonique.

Hydraté au moyen de l'acide sulfurique il donne de l'acétone. L'acide sulfurique peut agir différemment

sur l'allylène, pour le polymériser et le transformer en *mésitylène* ou *triméthylbenzène symétrique* :



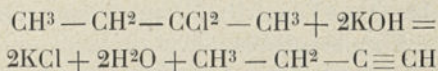
Butines



On connaît deux butines isomères. L'un le butine — 1 est un carbure acétylénique vrai, l'autre le butène — 2, est un carbure acétylénique substitué.

Butine — 1, Ethylacétylène, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$. Il se rencontre dans les huiles du goudron de houille.

On l'obtient en traitant le dichloro — 2. 2 — butane par la potasse solide :



Cette réaction donne en même temps naissance au butine — 2. On sépare ces deux carbures au moyen de la solution alcoolique de nitrate d'argent qui précipite seulement le butine — 1. Il est facile de régénérer ce dernier du précipité par l'action des acides.

C'est un liquide distillant à 18°. Hydraté par l'intermédiaire de sa combinaison avec le chlorure mercurique, il fournit la butanone — 2 ou méthyléthylcétone.

Butine — 2, *Diméthylacétylène*, $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. — Nous avons vu qu'il s'obtient en même temps que le précédent.

Il se forme aussi quand on isomérisé la butine — 1, par l'action de la potasse alcoolique à 170°.

C'est un liquide distillant à 27°2 — 27°6.

Hydraté au moyen de l'acide sulfurique il fournit une petite quantité de butanone — 2, et se polymérise en majeure partie pour donner l'*hexaméthylbenzène* $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$.

Pentines



Les carbures acétyléniques en C^5H^8 que permet de prévoir la théorie ne sont pas encore tous connus. En outre des pentines mentionnés il a été retiré du gaz d'éclairage un autre pentine dont la constitution n'est pas établie.

Pentine — 1, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Il se prépare en chauffant, à 120°, le dichloro — 2. 2 — pentane avec la potasse alcoolique.

C'est un liquide distillant à 48-49°. Il présente les réactions des carbures acétyléniques vrais.

Pentine — 2, *valérylène*, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. Il s'obtient comme le précédent au moyen du dichloro — 3. 3 — pentane. Il se forme aussi quand on isomé-

rise le pentène — 1, par la potasse alcoolique, à la température de 170°.

C'est un liquide mobile distillant à 55°5-56°. Il donne les réactions des carbures acétyléniques substitués.

Chauffé en vase clos à 260°, il fournit du *camphène inactif* C¹⁰H¹⁶.

Méthyle — 1 — *butine* — 3, (CH³)²=CH—C≡CH.
— On le prépare en faisant réagir la potasse sur le dérivé dichloré qui provient de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'aldéhyde isovalérique.

C'est un liquide distillant à 28-29° sous 751 mm. Sa densité à 0° est de 0,6854.

Carbures acétyléniques divers

Les carbures acétyléniques homologues des précédents ne présentent rien de particulier. On connaît un assez grand nombre d'*hexines* C⁶H¹⁰, d'*heptines* C⁷H¹² et d'*octines* C⁸H¹⁴.

Le dernier terme connu est l'*Eicosylène* C²⁰H³⁸, liquide distillant à 314-315°

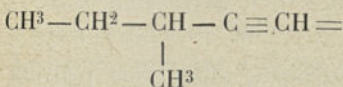
CARBURES DIÉTHYLÉNIQUES

Les carbures diéthyléniques, sont isomères des carbures acétyléniques. Ils se rapprochent par leurs propriétés des carbures acétyléniques disubstitués.

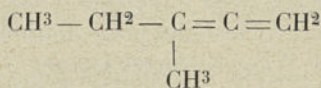
Ceux dont les deux fonctions éthyléniques sont en 1 — 2, sont aussi connus sous le nom de *carbures allé-*

niques, du nom du premier terme, le propanediène ou allène.

Préparation. — *Par transposition des carbures acétyléniques vrais.* — Les carbures acétyléniques vrais et plus particulièrement ceux qui possèdent un carbone tertiaire au voisinage de la fonction acétylénique se transforment en carbures alléniques par l'action de la potasse alcoolique. Ainsi le méthyle — 3 — pentine — 4, fournit le méthyle — 3 — pentadiène — 3. 4 :

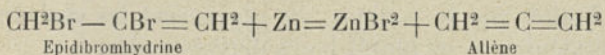


Méthyle — 3 — pentine — 4



Méthyle — 3 — pentadiène — 3. 4.

Au moyen des dérivés dihalogénés éthyléniques et du zinc. — Les dérivés dihalogénés éthyléniques qui possèdent deux atomes d'halogène au voisinage de la fonction éthylénique, traités par le zinc, au sein de l'alcool, fournissent des carbures alléniques. C'est ainsi que l'épidibromhydrine (dibromo — 2. 3 — propène) fournit le propanediène ou allène.

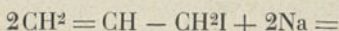


Epidibromhydrine

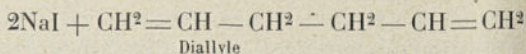
Allène

Au moyen des dérivés monohalogénés éthyléniques et du sodium. — Les dérivés monohalogénés éthyléniques peuvent être condensés au moyen du sodium

pour donner des carbures diéthyléniques. Ainsi l'iode d'allyle fournit l'hexanediène ou diallyle.

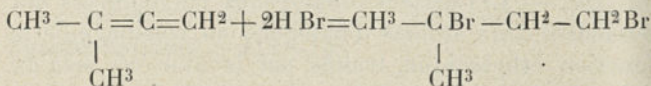


Iodure d'allyle



On pourrait aussi songer à préparer les carbures diéthyléniques en répétant deux fois les réactions qui permettent d'obtenir les carbures monoéthyléniques ; mais on s'adresse de préférence aux réactions précédentes.

Propriétés. — Les carbures alléniques peuvent fixer deux molécules d'halogène. Ils fixent également les hydracides pour donner des dérivés dihalogénés — 1. 3 des carbures saturés (Ipatief²). Ainsi le méthyle — 2 — butadiène — 2. 3, fixe deux molécules d'acide bromhydrique pour donner le méthyle — 2 — dibromo — 2. 4 — butane :



Méthyle — 2 — butadiène — 2. 3, Méthyle — 2 — dibromo — 2. 4 — butane

Par hydratation les carbures alléniques fournissent des cétones.

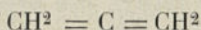
Traités par le sodium, ils régénèrent les carbures acétyléniques, ou plutôt leurs dérivés sodés.

De même que les carbures acétyléniques disubstitués, ils se combinent au bichlorure de mercure, mais ne réagissent pas sur les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent.

Ces carbures présentent en outre deux fois les propriétés principales des carbures éthyléniques.

Propanediène

Allène



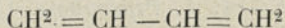
L'allène se prépare en faisant réagir le zinc sur l'épidibromhydrine (voyez page 91).

On met dans un ballon 20 grammes de zinc en poudre et 25 grammes d'alcool à 80°. On chauffe au bain marie et on fait tomber goutte à goutte 10 grammes d'épidibromhydrine. L'allène se dégage ; il est recueilli sur la cuve à eau.

L'allène est un gaz qui possède l'odeur de l'allylène. Chauffé au dessus de 100° avec le sodium il se transforme en allylène sodé $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{CNa}$. Avec la potasse alcoolique à 160°, il donne l'éthoxypropène, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$. Il réagit sur le bichlorure de mercure pour donner un précipité que l'eau décompose avec formation d'acétone.

Butanediène — 1. 3

Érythrène



L'érythrène a été découvert par Caventou dans les produits de décomposition pyrogénée de l'alcool amy-

lique, et dans les liquides qui se condensent pendant la compression du gaz portatif de boghead.

Berthelot ⁴⁰ l'a obtenu synthétiquement en faisant réagir l'acétylène sur l'éthylène, au rouge.

On le prépare facilement par ébullition de l'érythrite avec 2 parties 1/2 d'acide formique concentré et distillation du mélange (Henninger ¹, Griner ¹).

On peut aussi le retirer des produits de condensation du gaz comprimé. On en fait le tétrabromure, fusible à 118°, et on décompose celui-ci par la poudre de zinc au sein de l'alcool bouillant.

L'érythrène est un gaz d'odeur spéciale. Il bout à + 1°. Il fixe deux molécules de brome pour donner deux *tétrabromures* C⁴H⁶Br⁴ stéréoisomères, l'un fond à 118°, l'autre à 39-40°.

Ce carbure a servi à Griner pour réaliser la synthèse de l'érythrite.

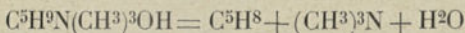
Le *Butanediène* — 1. 2, CH² = C = CH — CH³, obtenu en traitant le tetrachloro — 1. 2. 2. 3. — butane par le couple zinc cuivre, au sein de l'alcool, est un liquide distillant à 18-19°.

Pentanediènes



Il existe trois pentanediènes, dont l'un, connu sous le nom d'isoprène, est intéressant par son origine.

Pentanediène — 1. 4, *Pipérylène*, CH² = CH — CH² — CH = CH². — Ce carbure a été obtenu par Hofmann¹ en décomposant par la chaleur l'hydrate d'oxyde de triméthylpipéridine :



C'est un liquide distillant à 44°.

Méthyle — 2 — butadiène — 1. 3, Isoprène, $CH^2 = C(CH^3) - CH = CH^2$. — L'isoprène s'obtient par distillation sèche du caoutchouc et de la gutta percha.

Il se forme aussi quand on fait passer l'essence de térébenthine dans un tube chauffé au rouge.

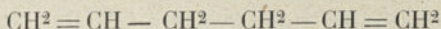
La synthèse en a été réalisée par Ipatief³, à partir du diméthyle-allène, $(CH^3)^2C = C = CH^2$. Ce carbure, traité par l'acide bromhydrique en solution acétique, donne le méthyldibromobutane $(CH^3)^2 = CBr - CH^2 - CH^2Br$, qui, décomposé par la potasse alcoolique, fournit l'isoprène.

L'iodure de triméthylméthylpyrrolidinium $CH^2 = C(CH^3) - CH^2 - CH^2 - N(CH^3)_3I$, traité par la potasse fournit aussi de l'isoprène (Euler⁴), ce qui confirme la constitution de ce carbure.

L'isoprène est un liquide distillant à 32-33°. Sa densité à 0° est de 0,692. Il fixe le chlorure de nitrosyle pour donner un dérivé cristallisé fusible à 81-82°; chauffé à 250°, il fournit du dipentène $C^{10}H^{16}$, (Bouchardat⁴).

Méthyle — 1 — butadiène — 2. 3, Diméthylallène, $(CH^3)^2 = C = C = CH^2$. — On l'obtient en chauffant le méthyle — 1 — bromo — 3 — butène — 2, $(CH^3)^2 = C = CBr - CH^3$, avec la potasse alcoolique.

C'est un liquide distillant à 40°, 5 — 41°, 5. Sa densité à 0° est de 0,7135.

Hexanediène — 1. 5*Diallyle*

Nous avons vu plus haut que ce carbure s'obtient par l'action du sodium sur l'iodure d'allyle.

On remplace avantageusement le sodium par un alliage d'étain et de sodium. On ajoute peu à peu l'iodure d'allyle à l'alliage, on chauffe pendant une demi-heure dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux, puis on distille (Würtz²).

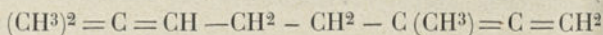
Le diallyle est un liquide à odeur éthérée, distillant à 59°,3, sous 769 mm. 3. Sa densité à 11°,9 est de 0,6983. Il est isomérisé par la potasse alcoolique, à 170°.

On connaît différents isomères de ce carbure.

CARBURES TRIÉTHYLÉNIQUES

Les carbures triéthyléniques sont encore peu nombreux. Les plus intéressants sont les carbures en C¹⁰H¹⁶, qui ont été longtemps confondus avec leurs isomères terpéniques.

Diméthyle — 2. 6 — octanetriène — 2. 6. 7 — Anhydrogéraniol :



Ce carbure résulte de la déshydratation du géraniol au moyen du bisulfate de potassium, à la température de 170°.

C'est un liquide distillant à 172-176°. Sa densité à 20° est de 0,8232 ; elle est inférieure à celle des carbures terpéniques vrais. Son pouvoir réfringent moléculaire est $n_D = 1,4835$ à 20°. Il fixe $3H^2$ pour donner le décane correspondant.

Myrcène, $C^{10}H^{16}$. — Le myrcène est un carbure isomère du précédent qui se rencontre abondamment dans l'essence de feuilles de *Myrcia acris*.

C'est un liquide incolore, distillant à 68° sous 20 mm. Sa densité à 15° est de 0,8023. Son pouvoir réfringent, $n_D = 1,4673$.

Hydraté, par l'intermédiaire de sa combinaison avec l'acide acétique, il fournit un alcool, le *linalol* $C^{10}H^{17}OH$, isomère du géraniol.

L'essence de houblon et l'essence d'origan de Smyrne renferment des carbures analogues.

CARBURES DIACÉTYLÉNIQUES

L'étude des carbures diacétyléniques est encore peu avancée. On ne connaît qu'un petit nombre de ces carbures, parmi lesquels nous citerons les suivants :

Butanediine*Diacétylène*

On l'obtient en traitant l'acide diacétylène — dicarbonique $\text{CO}^2\text{H} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CO}^2\text{H}$, par la solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Cet acide perd deux molécules de gaz carbonique et fournit la combinaison cuprique du butanediine, lorsqu'on opère au dessus de 30° , celle-ci, chauffée avec une solution concentrée de cyanure de potassium laisse dégager le butanediine (Bayer²).

Le butanediine est un gaz odorant qui donne avec la solution de chlorure cuivreux ammoniacal un précipité rouge. Avec la solution ammoniacale de nitrate d'argent il fournit un précipité qui est très explosif même lorsqu'il est humide. Ce dérivé argentique, traité par une solution d'iode dans l'iodeure de potassium donne le diiodobutanediine $\text{CI}\equiv\text{C} - \text{C}\equiv\text{CI}$ fusible à 401° , et qui détone par la chaleur en produisant un très bel éclair rouge.

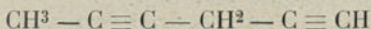
Hexanediine*Hexanediine — 1. 5, Dipropargyle*

On le prépare en traitant le tétrabromure de dialyle $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$

par la potasse dissoute dans l'alcool à 95°. On le purifie par distillation et cristallisation (Griner², Henry⁴)

L'hexanediine — 1. 5 fond à — 6° et bout à 86-87°. Sa densité à 0° est de 0,8191. Il donne les réactions des carbures acétyléniques vrais.

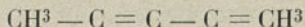
Hexanediine — 1. 4, *Allylénylallylène*



Il résulte de l'action de la potasse alcoolique sur le tétrabromure d'allylpropényle, à la température de 110°.

C'est un liquide distillant à 78-83°. Sa densité à 0° est de 0,825.

Hexanediine — 2. 4, *Diméthylodiacétylène*



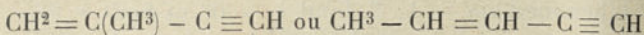
Ce composé a été obtenu par Griner² en oxydant l'allylène cuivreux par une solution aqueuse de ferricyanure de potassium. Il se forme aussi quand on chauffe le dipropargyle avec la potasse alcoolique.

Il se sublime facilement en prismes fusibles à 64°. Il distille à 129-130°.

CARBURES A FONCTIONS ÉTHYLÉNIQUE ET ACÉTYLÉNIQUE

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul carbure qui soit à la fois éthylnique et acétylnique ; c'est le valylène C³H⁶.

Valylène. — Ce carbure répond à l'une des deux formules suivantes :



Sa constitution n'est pas définitivement établie.

On le prépare en traitant le valérylène dibromé $\text{C}^5\text{H}^6\text{Br}^2$ par la potasse alcoolique.

C'est un liquide à odeur alliacée, distillant à 50° . Il précipite le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent ammoniacal.

DEUXIÈME PARTIE

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES

I. Dérivés halogénés des carbures saturés

Les dérivés halogénés des carbures saturés peuvent se diviser en trois classes.

1^o Ceux qui renferment un atome d'halogène, au plus, fixé sur un même atome de carbone (*dérivés monohalogénés*);

2^o Ceux qui renferment deux atomes d'halogène, au plus, fixé sur un même atome de carbone (*dérivés dihalogénés*);

3^o Ceux qui possèdent trois atomes d'halogène fixés sur un même atome de carbone (*dérivés trihalogénés*).

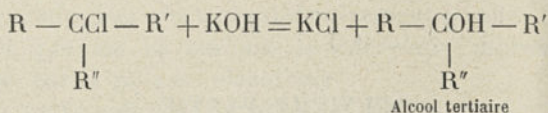
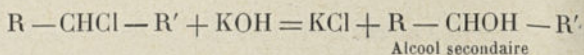
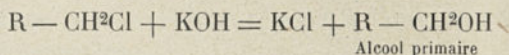
Ces trois sortes de dérivés halogénés présentent des réactions et des modes de préparation bien distincts.

Ils se différencient par l'action des alcalis.

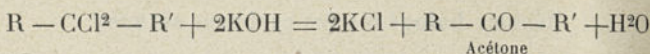
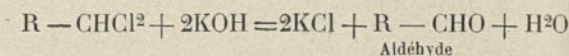
Les dérivés monohalogénés fournissent des alcools primaire, secondaire ou tertiaire :

Hydrocarbures, alcools et éthers.

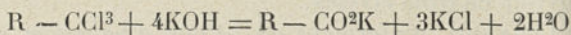
6.



Les dérivés dihalogénés donnent des aldéhydes ou des acétones.



Les dérivés trihalogénés conduisent aux acides :

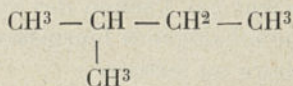


A ces trois classes on pourrait joindre celle des dérivés tétrahalogénés, spéciale au méthane.

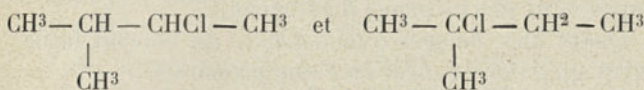
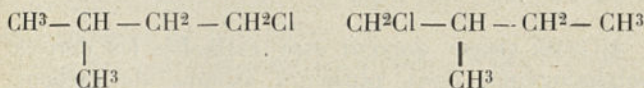
Les *dérivés monohalogénés* peuvent eux-mêmes se subdiviser en monohalogénés *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, suivant que l'atome de carbone qui supporte l'halogène est primaire secondaire ou tertiaire.

Un même carbure peut donner naissance à un assez grand nombre de dérivés monohalogénés.

Considérons par exemple le méthyle — 2 — butane. Le schéma par lequel on représente ce carbure :

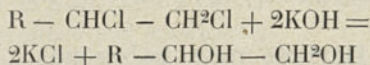


permet de concevoir l'existence des quatre dérivés monohalogénés suivants :



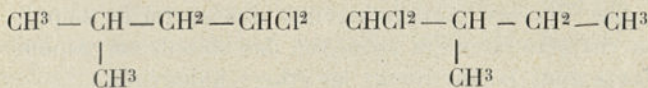
qu'il est d'ailleurs possible de préparer.

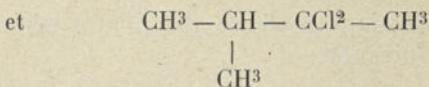
A la fonction hydrocarbure monohalogéné, on doit aussi rattacher les dérivés polyhalogénés qui ne renferment pas plus d'un atome d'halogène sur un même carbone. Les modes de préparation et les propriétés de ces composés sont en effet les mêmes que celles des dérivés monohalogénés, elles en sont simplement multiples. C'est ainsi que leur décomposition par les alcalis fournira des alcools polyatomiques.



Les *dérivés dihalogénés* peuvent se diviser en dihalogénés *primaires* ou *secondaires*, suivant que les deux atomes d'halogène sont fixés sur un carbone primaire ou sur un carbone secondaire.

De même que dans le cas des dérivés monohalogénés en conçoit l'existence possible de plusieurs isomères ; trois dans le cas du méthyle — 2 — butane.





A cette classe doivent être rattachés les dérivés polyhalogénés dont plusieurs atomes de carbone supportent deux atomes d'halogène.

Quant aux *dérivés trihalogénés*, on conçoit facilement qu'ils ne peuvent être que primaires.

Il existe en outre des dérivés polyhalogénés qui possèdent à la fois les propriétés des deux ou trois classes précédentes lorsque certains des atomes de carbone supportent un seul atome d'halogène, alors que d'autres en supportent deux ou trois.

On pourrait les nommer, *dérivés polyhalogénés mixtes*.

Nous étudierons successivement les dérivés monohalogénés, dihalogénés, trihalogénés, puis nous dirons quelques mots des dérivés tétrahalogénés du méthane.

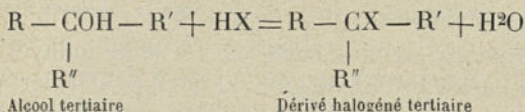
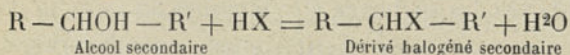
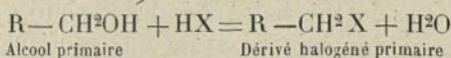
Dérivés monohalogénés

Préparations. — Nous avons vu (page 26) que les dérivés chlorés et bromés se forment par l'action du chlore ou du brome sur les carbures saturés. L'iode ne peut réagir directement sur les carbures, si ce n'est en présence de l'acide iodique. Mais, ces réactions constituent un mode de formation plutôt qu'un mode de préparation.

Les dérivés monohalogénés des carbures se préparent généralement au moyen des alcools correspondants dont ils constituent les éthers halogénés.

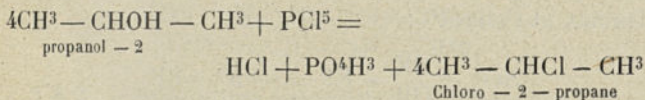
La transformation d'un alcool en dérivé halogéné peut se faire par éthérification directe au moyen de l'hydracide correspondant, ou bien par l'action d'un dérivé halogéné du phosphore.

Action des hydracides sur les alcools. — Les alcools saturés d'hydracides puis chauffés en vase clos, sont transformés en dérivés halogénés :



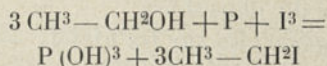
Le rendement est plus faible avec les alcools tertiaires qu'avec les alcools secondaires et avec ces derniers plus faible encore qu'avec les alcools primaires. Il est préférable de s'adresser à l'action des dérivés halogénés du phosphore sur les alcools.

Action des dérivés halogénés du phosphore sur les alcools. — Les alcools versés goutte à goutte, à froid sur le pentachlorure ou sur le pentabromure de phosphore fournissent les dérivés halogénés correspondants :

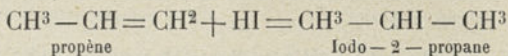


Il se forme en même temps une proportion plus ou moins grande d'éther phosphorique de l'alcool employé.

Dans le cas des dérivés iodés on fait agir l'iode sur l'alcool en présence du phosphore (voyez iodure de méthyle) :



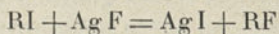
Fixation des hydracides par les carbures éthyléniques. — Les dérivés halogénés des carbures saturés peuvent aussi s'obtenir en fixant une molécule d'hydracide sur les carbures éthyléniques :



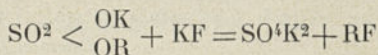
La réaction est plus facile avec l'acide iodhydrique qu'avec l'acide bromhydrique, et avec ce dernier, plus facile qu'avec l'acide chlorhydrique.

Parmi les procédés qui précèdent, un seul, l'éthérisation directe par l'acide fluorhydrique, a été appliqué à la préparation des *dérivés fluorés*, (Meslans¹).

Ces derniers s'obtiennent généralement par double décomposition entre le fluorure d'argent et le dérivé chloré, bromé ou iodé correspondant, (Moissan) :



ou encore par l'action du fluorure de potassium sur les sels de potassium des éthers sulfuriques acides, (Dumas et Peligot¹) :



Propriétés. — Les dérivés halogénés sont doués d'une odeur étherée agréable. De même que dans le

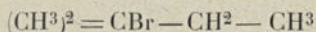
cas des carbures, c'est le dérivé normal qui possède le point d'ébullition le plus élevé ; les dérivés iodés distillent à une température plus élevée que les dérivés bromés, et ces derniers à une température plus élevée que les dérivés chlorés ; les dérivés fluorés sont encore plus volatils que ces derniers.

La stabilité de ces composés à la lumière décroît des dérivés chlorés aux dérivés bromés et iodés. Ces derniers se colorent rapidement en jaune par suite de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode.

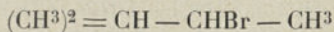
Sous l'influence de la chaleur les dérivés monohalogénés peuvent s'isomériser pour donner un mélange des divers composés possibles ; dans ce mélange, domine toujours le dérivé halogéné tertiaire.

C'est ainsi que lorsqu'on chauffe 8 heures à 200° le bromure d'isoamyle, $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$, on obtient un mélange qui renferme :

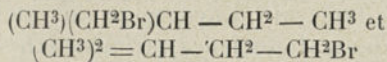
75 à 80 % de bromure tertiaire :



15 à 20 % de bromure secondaire :



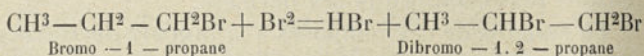
3 à 4 % des deux bromures primaires :



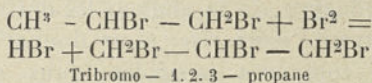
1 à 2 % de produits secondaires, dibromures et tribromures (Faworsky³).

Nous avons vu (page 18) que l'hydrogénation des dérivés halogénés régénère le carbure correspondant.

Les dérivés halogénés peuvent fixer, par substitution, un second atome d'halogène pour donner des composés dihalogénés dans lesquels le chlore ou le brome s'unit au carbone voisin du carbone halogéné. Le bromo — 1 — propane donnera le dibromo — 1. 2 — propane.

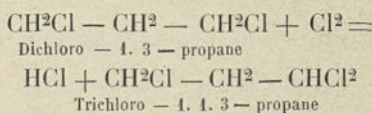


Un excès de brome fournira le tribromo — 1. 2. 3 — propane :



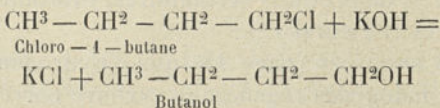
On ne peut fixer directement plus d'un atome de brome sur chaque atome de carbone.

Dans le cas du chlore au contraire, la substitution se produit de préférence sur les carbones déjà halogénés. Le dichloro — 1. 3 — propane fournit le trichloro — 1. 1. 3 — propane :



Nous avons vu (page 49) que la potasse alcoolique enlève une molécule d'hydracide aux dérivés monohalogénés pour donner des carbures éthyléniques.

La potasse aqueuse régénère l'alcool correspondant :



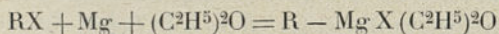
Ces deux réactions ne sont du reste pas absolument tranchées, et il serait plus exact de dire que la potasse alcoolique fournit surtout le carbure éthylénique, tandis que la potasse aqueuse fournit en majeure partie l'alcool correspondant.

Les dérivés fluorés sont plus difficilement décomposables par les alcalis.

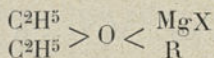
Pour transformer un dérivé halogéné en alcool, nous verrons qu'il est préférable de s'adresser à l'action de l'oxyde d'argent, ou ce qui est plus économique à l'action d'un sel organique qui fournit un éther correspondant à l'alcool.

L'une des réactions les plus intéressantes des dérivés monohalogénés, est la propriété qu'ils possèdent de dissoudre le magnésium en présence d'éther, ou d'une base tertiaire (Grignard ¹, Tschelintzeff ²).

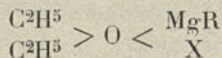
La présence de l'éther, ou d'un composé non saturé au même titre que l'éther est indispensable ; il prend part à la réaction. Le composé organo-magnésien contient en effet une molécule d'éther qu'il retient avec énergie et qui l'accompagne dans toutes ses réactions. La réaction doit s'écrire (Blaise ⁴) :



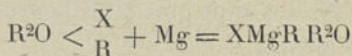
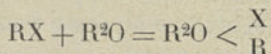
Grignard ³ représente ce composé par la formule :



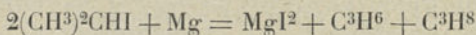
à laquelle Baeyer et Williger ¹ préfèrent la suivante :



D'après Tschelintzeff¹ l'éther joue le rôle de catalyseur, et la réaction présente les deux phases suivantes :

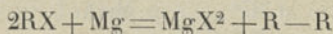


La formation des dérivés organo-magnésiens se fait d'une manière générale, plus facilement avec les dérivés halogénés primaires qu'avec les secondaires et surtout qu'avec les tertiaires. Dans les deux derniers cas une réaction secondaire se superpose à la principale et devient parfois prépondérante. C'est ainsi que l'iodure d'isopropyle, traité par le magnésium, se décompose dans la proportion de 40 % en propylène et propane :



Même avec les dérivés primaires, on observe une réaction secondaire, qui, nulle avec les premiers termes, s'accroît à mesure que croît le poids moléculaire.

Le magnésium peut en effet, à la façon du sodium, donner naissance à un hydrocarbure par suite du doublement de la molécule :



Toutes choses égales d'ailleurs, la préparation du réactif de Grignard est en général plus facile avec les chlorures qu'avec les bromures et les iodures.

Les dérivés dihalogénés de la forme R — CHCl

— CH^2Cl réagissent sur le magnésium d'une façon spéciale. Le bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$ est décomposé avec formation d'éthylène; on peut cependant le combiner au magnésium, mais le produit obtenu ne paraît pas partager les aptitudes réactionnelles des organo-magnésiens (Ahrens et Stapler¹, Bischoff¹).

Nous verrons une importante application des dérivés organo-magnésiens à la préparation des alcools.

Le zinc réagit sur les dérivés halogénés pour donner des composés organo-métalliques de la forme $\text{Zn}(\text{R})^2$. Il peut également réagir à la façon du magnésium (Blaise²).

Avec l'amalgame de sodium les dérivés halogénés fournissent des composés organo-métalliques du mercure, qui sont de la forme $\text{Hg}(\text{R})^2$.

Dérivés monohalogénés du méthane

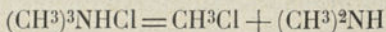
Fluorométhane, *Fluorure de méthyle*, CH^3F . — Le fluorure de méthyle fut signalé par Dumas et Peligot¹ qui l'obtenaient en faisant réagir le fluorure de potassium sur le sel de potassium du sulfate acide de méthyle.

Moissan et Meslans¹, l'obtinrent à l'état de pureté par double décomposition entre le fluorure d'argent et l'iodure de méthyle.

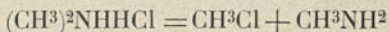
C'est un gaz incolore de densité 1,22, 100 volumes d'eau en dissolvent 166 volumes à 15°. C'est un composé très stable. Il n'attaque pas le verre.

Chlorométhane, *Chlorure de méthyle*, CH^3Cl . — Nous avons vu (page 33) que le chlorure de méthyle se forme par l'action directe du chlore sur le méthane.

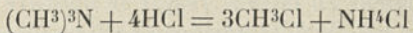
Il se prépare industriellement au moyen des vinasses de betterave. Celles-ci renferment de la bétaine (1), dont la décomposition pyrogénée fournit de la triméthylamine $(\text{CH}^3)^3\text{N}$, qui est reçue dans l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de triméthylamine se décompose, quand on le chauffe, en chlorure de méthyle, et diméthylamine :



La diméthylamine transformée en chlorhydrate, peut à son tour donner du chlorure de méthyle et de la monométhylamine :

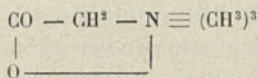


Il en est de même de cette dernière, de sorte que la décomposition pyrogénée de la triméthylamine en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, fournit finalement du chlorure de méthyle et du chlorure d'ammonium (Vincent¹) :



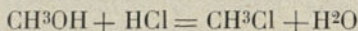
(1) La bétaine est une substance dont la composition est la suivante :

$\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{N} \equiv (\text{CH}^3)^3$. Elle est plus stable à l'état d'anhydride



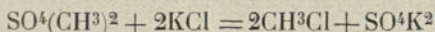
Le produit ainsi obtenu possède une odeur forte due à des produits sulfurés qui le rendent impropre aux usages médicaux.

On obtient plus facilement un produit pur en éthérifiant l'acool méthylique par l'acide chlorhydrique :



A cet effet, Monnet¹ chauffe dans un autoclave en fonte émaillée, à la température de 100° un mélange de 30 kgr. d'alcool méthylique et de 100 kgr. d'acide chlorhydrique à 22°B^é. La pression monte graduellement à 30-35 atmosphères. La réaction achevée on fait communiquer l'autoclave avec un récipient refroidi dans lequel le chlorure de méthyle va se liquéfier.

On peut préparer facilement de petites quantités de chlorure de méthyle pur dans les laboratoires par ébullition d'une solution aqueuse de chlorure de potassium avec le sulfate de méthyle du commerce (Weinland et Schmidt¹) :



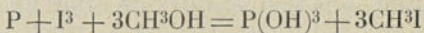
Le chlorure de méthyle est un gaz incolore d'une odeur agréable. Il bout à - 22° et fond à - 103°₆. Il brûle avec une flamme bordée de vert. Il fut très employé comme agent de méthylation, mais il est aujourd'hui remplacé par le sulfate de méthyle. En médecine il sert pour le stipage, contre les névralgies et les sciaticques. Il sert parfois aussi pour la production des basses températures.

Bromométhane, *Bromure de méthyle*, CH³Br. — Il se prépare comme le bromure d'éthyle, avec 80 par-

ties d'alcool méthylique, 80 parties de brome et 13,3 parties de phosphore rouge.

C'est un gaz d'odeur agréable. Il bout à 4°,5. Sa densité à 0° est de 1,732.

Iodométhane, *Iodure de méthyle*, CH_3I . — On le prépare en faisant réagir l'iode et le phosphore sur l'alcool méthylique.



Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit cinq parties d'alcool méthylique et une partie de phosphore rouge. La réaction commence à froid et se fait avec dégagement de chaleur ; on la termine en chauffant au bain marie et on distille. Le produit distillé est lavé à l'eau pour éliminer l'alcool méthylique, puis avec une solution diluée de soude caustique ; on le sèche ensuite sur le chlorure de calcium et on rectifie.

L'iodure de méthyle est un liquide, incolore quand il est fraîchement préparé ; il se colore peu à peu par suite de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode. Il bout à 44°. Sa densité à 0° est de 2,26.

Dérivés monohalogénés de l'éthane

Sous le nom de dérivés monohalogénés de l'éthane nous comprendrons non seulement ceux qui ne renferment qu'un seul atome d'halogène mais aussi ceux qui renferment un atome d'halogène sur chacun des carbones.

Fluoroéthane, *Fluorure d'éthyle*, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{F}$. — Le fluorure d'éthyle s'obtient par double décomposition entre le fluorure d'argent et l'iodure d'éthyle, (Moissan⁵),

C'est un gaz qui se liquéfie à -32° . Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu. Il brûle avec une flamme bleue.

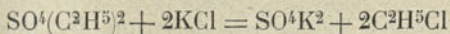
Le *difluoroéthane* — $1. 2 \text{CH}_2\text{F} - \text{CH}_2\text{F}$, est un gaz (Chabrie¹).

Chloroéthane, *Chlorure d'éthyle*, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$. — Le chlorure d'éthyle se prépare en éthérifiant l'alcool ordinaire par l'acide chlorhydrique.

Moynet³, chauffe à 120° dans un autoclave en fonte émaillée 46 kgr. d'alcool éthylique à 92° avec 100 kgr. d'acide chlorhydrique à 28°B^e . Au bout de 5 heures la transformation de l'alcool en chlorure d'éthyle est presque totale; la pression atteint 25 atmosphères. On laisse refroidir à $50-60^\circ$, puis on met l'autoclave en communication avec un récipient métallique refroidi, dans lequel va se liquéfier le chlorure d'éthyle.

Pour le purifier, on le distille et on le lave dans une eau légèrement alcaline, à la température de 20° environ, on le sèche sur l'acide sulfurique et on le liquéfie dans des matras qui sont ensuite scellés.

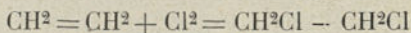
Le chlorure d'éthyle peut se préparer facilement par double décomposition entre le chlorure de potassium et le sulfate d'éthyle :



On procède comme pour le chlorure de méthyle.

Le chlorure d'éthyle est un liquide incolore qui bout à $12^{\circ},5$. Il fond à $-142^{\circ},5$. Sa densité à 0° est de 0,9176. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il se décompose vers 400° en acide chlorhydrique et éthylène. Il est employé comme anesthésique local et dans le traitement des névralgies et des affections nerveuses.

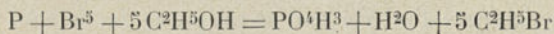
Dichloro — 1. 2 — éthane, *Chlorure d'éthylène*, *liqueur des Hollandais*, $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Cl}$. — Ce composé résulte de la fixation du chlore sur l'éthylène :



Le moyen le plus commode pour le préparer consiste à faire passer un courant d'éthylène dans un appareil producteur de chlore, chauffé vers 90° .

Le chlorure d'éthylène est un liquide huileux, d'odeur éthérée. Il fond à -42° et bout à $83^{\circ},5$. Sa densité à 0° est de 1,280. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par saponification il fournit le glycol. Il s'emploie parfois comme anesthésique.

Bromoéthane, *Bromure d'éthyle*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{Br}$. — On le prépare en faisant réagir le bromure de phosphore sur l'alcool :



Dans un ballon, on introduit 100 parties d'alcool et 9 parties de phosphore rouge, puis on ajoute peu à peu, en agitant, 100 parties de brome. On laisse vingt quatre heures en contact, on décante la couche d'al-

cool et de bromure qui surnage l'acide phosphorique ; on lave à l'eau pour séparer l'alcool on sèche et on distille.

Il est plus commode de préparer le bromure d'éthyle par ébullition d'une solution aqueuse de bromure de potassium (25 parties) avec le sulfate d'éthyle (15 parties). Le bromure d'éthyle distille ; il suffit de le sécher et de le rectifier.

Le bromure d'éthyle est un liquide incolore qui possède une odeur éthérée. Il jaunit légèrement avec le temps par suite de la mise en liberté d'une petite quantité de brome. Il bout à 38°5. Sa densité à 13°5 est de 1,468. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. On l'emploie parfois comme anesthésique.

Dibromo — 1. 2 — éthane, *Bromure d'éthylène*, $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$. — Ce composé s'obtient facilement en faisant passer un courant d'éthylène dans du brome refroidi, jusqu'à décoloration. Il suffit ensuite de rectifier.

Le bromure d'éthylène fond à 9°53 ; il bout à 131°6. Sa densité à 0° est de 2,2132.

Le *Chloro — 1 — bromo — 2 — éthane*, $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Br}$, obtenu par action du brome sur le chloro — 1 — iodo — 2 — éthane bout à 107-108°.

Iodo — éthane, *Iodure d'éthyle*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{I}$. — L'iodure d'éthyle se prépare comme l'iodure de méthyle avec 25 parties d'alcool éthylique 3 parties de phosphore rouge et 30 parties d'iode. On peut aussi

Hydrocarbures, alcools et éthers.

7.

réaliser la double décomposition entre l'iodure de potassium et le sulfate d'éthyle.

L'iodure d'éthyle est un liquide incolore, qui devient jaune à la lumière par suite de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode. Il fond à -118° et bout à $71.9 - 72^{\circ}$ sous 756 mm. Sa densité à 15° est de 1,9492. Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il doit être conservé à l'abri de la lumière.

On l'utilise en médecine, dans les cas de rhumatisme, d'asthme, de syphilis.

Diiodo — 1. 2 — éthane, $\text{CH}_2\text{I} - \text{CH}_2\text{I}$. — Il résulte de la fixation de l'iode sur l'éthylène, en solution alcoolique et au soleil.

Il cristallise en tables fusibles à $81 - 82^{\circ}$.

Le *Chloro — 1 — iodo — 2 — éthane*, $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{I}$, s'obtient en fixant le chlorure d'iode ICl sur l'éthylène. Il bout à 140° .

Le *Bromo — 1 — iodo — 2 — éthane*, $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{I}$, bout à 163° .

Dérivés monohalogénés du propane

De même que dans le cas de l'éthane nous comprendrons sous le nom de dérivés monohalogénés du propane ceux qui ne contiennent pas plus d'un halogène sur un même atome de carbone. Ces composés n'ayant qu'un intérêt secondaire nous nous bornerons à citer les principaux :

Fluoro — 1 — propane, fluorure de propyle, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{F}$. — C'est un gaz qui se liquéfie à -3°

Fluoro — 2 — propane, fluorure, d'isopropyle, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CHF}$. — C'est un gaz qui se liquéfie à -11°

Chloro — 1 — propane, chlorure de propyle, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$. — Il bout à 44° sous 744 mm. Sa densité à 0° est de 0,9156.

Chloro — 2 — propane, chlorure d'isopropyle, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CHCl}$. — Il bout à $36^\circ,5$. Sa densité à 20° est de 0,8588.

Trichloro — 1. 2. 3 — propane, trichlorhydrine de la glycérine, $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$. — Ce composé s'obtient en traitant la dichlorhydrine de la glycérine par le pentachlorure de phosphore. C'est un liquide distillant à 158° .

Bromo — 1 — propane, bromure de propyle, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$. — Il bout à $70^\circ,8$. Sa densité à 0° est de 1,9583.

Bromo — 2 — propane, bromure d'isopropyle, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CHBr}$. — Il bout à $59^\circ - 59^\circ,5$. Sa densité à 0° est de 1,3583.

Tribromo — 1. 2. 3 — propane, Tribromhydrine de la glycérine, $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$. — Il s'obtient en fixant une molécule de brome sur le bromure d'allyle. Il fond à $16-17^\circ$ et bout à $219-221^\circ$.

Iodo — 1 — propane, Iodure de propyle $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I}$. — Il bout à $102^\circ,2$. Sa densité à 0° est de 1,784.

Iodo — 2 — propane, iodure d'isopropyle $(\text{CH}^3)^2 = \text{CHI}$. — Il bout à $89^\circ,5$. Sa densité à 15° est de 1,7109.

Dérivés monohalogénés divers

Les exemples qui précèdent permettent facilement de concevoir que les homologues du propane peuvent

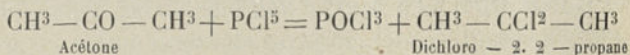
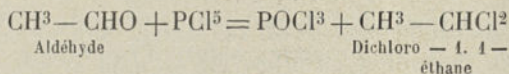
donner naissance à un nombre assez considérable de dérivés monohalogénés. Tous les isomères possibles ne sont pas connus ; mais dans le cas des butanes, des pentanes et des hexanes, il en a été préparé une grande partie. Ces composés s'obtiennent d'ailleurs par les méthodes générales indiqués, et ils sont trop nombreux pour que nous puissions les mentionner ici.

Dérivés dihalogénés

Nous ne nous occuperons ici que des dérivés dihalogénés dont les deux atomes d'halogène sont fixés sur un même carbone. Les modes d'obtention et les propriétés de ceux qui possèdent leurs deux atomes d'halogène sur des carbones différents, étant identiques à ceux des dérivés monohalogénés.

Les dérivés dihalogénés sur un même carbone, peuvent appartenir à l'un des types $R - CHX^2$ ou $R - CX^2 - R'$.

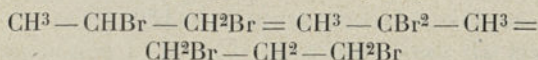
Préparation. — On les obtient en faisant réagir, à froid, un dérivé halogéné du phosphore sur un aldéhyde ou sur une acétone :



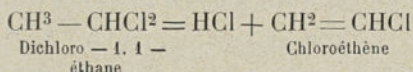
Les *dérivés fluorés* s'obtiennent par double décomposition entre le fluorure d'argent et les autres dérivés halogénés.

Propriétés. — Les dérivés dihalogénés distillent à une température moins élevée que les dérivés monohalogénés qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone. Ils sont plus lourds que l'eau.

Sous l'influence de la chaleur ils peuvent s'isomériser pour donner un mélange des divers composés dihalogénés possibles, ou tout au moins d'un grand nombre d'entre eux (A. Faworsky⁴ et Sokownin). C'est ainsi que le dibromo — 1. 2 — propane, chauffé à 250°, fournit du dibromo — 2. 2 — propane et du dibromo — 1. 3 — propane, et réciproquement :



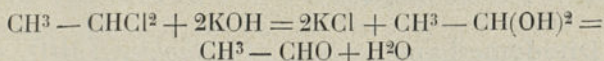
L'action de la chaleur peut aussi donner lieu à l'élimination d'une molécule d'hydracide avec formation d'un carbure monohalogéné à fonction éthylénique :

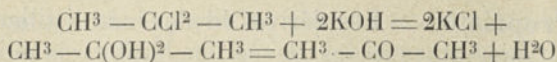


Par hydrogénation les dérivés dihalogénés régénèrent les carbures correspondants.

Les halogènes réagissent d'une manière analogue à celle qui a été indiquée pour les dérivés monohalogénés.

Les solutions alcalines diluées ou l'oxyde de plomb hydraté, régénèrent l'aldéhyde ou l'acétone correspondant au dérivé dihalogéné ; on peut admettre qu'il se forme d'abord un hydrate d'aldéhyde ou d'acétone qui perd spontanément une molécule d'eau :





Les dérivés dihalogénés sur le même atome de carbone ne paraissent pas donner de dérivés magnésiens.

Dérivés dihalogénés du méthane

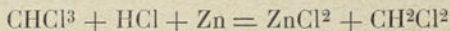
Difluorométhane, *fluorure de méthylène*, CH^2F^2 .

— Le fluorure de méthylène s'obtient par double décomposition entre le fluorure d'argent et le chlorure de méthylène à la température de 180° .

C'est un gaz incolore.

Dichlorométhane, *chlorure de méthylène*, CH^2Cl^2

— Il se prépare en traitant par le zinc une solution alcoolique de chloroforme, en présence d'acide chlorhydrique.



Il se forme aussi par action de l'eau de chlore sur l'iodure de méthylène.

C'est un liquide distillant à $41^\circ 6$. Sa densité à 0° est de 1,3777.

Dibromométhane, *bromure de méthylène*, CH^2Br^2 .

— On le prépare en traitant l'iodure de méthylène par le brome en présence d'eau.

C'est un liquide distillant à $98^\circ 5$ sous 756 mm. Sa densité à 0° est de 2,493.

Diiodométhane, *iodure de méthylène*, CH^2I^2 . —

Pour le préparer on chauffe 50 grammes d'iodoforme avec 200 grammes d'acide iodhydrique (ébullition, 127°) et on ajoute du phosphore rouge jusqu'à ce que la liqueur ne brunisse plus. On décante le liquide inférieur, on le lave à l'eau, on le sèche et on le distille.

Il est plus simple de faire réagir l'iodoforme, à la température de 100° sur une solution alcaline d'acide arsénieux, dont la composition réponde au sel AsO_3Na^3 . Le rendement est de 90 % (Auger⁴).

L'iodure de méthylène est un liquide qui bout à 180° en se décomposant partiellement ; il bout sans décomposition à 151-153° sous 330 mm. Par refroidissement il cristallise en lamelles fusibles à 4°.

Sa densité (3,34 à 15°) le fait employer en minéralogie pour prendre la densité des cristaux.

Dérivés dihalogénés de l'éthane

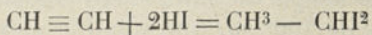
Dichloro — 1. 1 — éthane, *chlorure d'éthylène*, $\text{CH}_3 - \text{CHCl}^2$. — Il s'obtient en traitant l'aldéhyde ordinaire par le pentachlorure de phosphore ou encore en faisant passer un mélange de chlorure d'éthyle et de chlore sur du coke chauffé de 250 à 400°.

C'est un liquide distillant à 59°9. Sa densité à 0° est de 1,2044.

Dibromo — 1. 1 — éthane, *bromure d'éthylène*, $\text{CH}_3 - \text{CHBr}^2$. — Il se prépare comme le précédent. Dans le cas où l'on fait réagir le brome sur le bromure d'éthyle on opère à 170°.

Il fond à 9°53 et bout à 131°6. Sa densité à 0° est de 2,2132.

Diiodo — 1. 1 — éthane, *iodure d'éthylidène*, $\text{CH}^3 - \text{CHI}^2$. — Il résulte de la fixation de deux molécules d'acide iodhydrique sur une molécule d'acétylène :



C'est un liquide distillant à 177-179°. Sa densité à 0° est de 2,84.

Chloro — 1 — iodo — 1 — éthane, $\text{CH}^3 - \text{CHClI}$. Ce composé se forme quand on fait réagir l'iodure d'aluminium sur une solution de dichloro — 1. 1 — éthane dans le sulfure de carbone.

C'est un liquide distillant à 117-119°.

L'action de l'iodure d'aluminium sur le dichloro — 1. 1 — éthane peut aussi donner du diiodo — 1. 1 — éthane.

Bromo — 1 — iodo — 1 — éthane, $\text{CH}^3 - \text{CHBrI}$. — Il bout à 142-143°.

Tétrachloro — 1. 1. 2. 2 — éthane, $\text{CHCl}^2 - \text{CHCl}^2$. — Ce composé s'obtient en fixant le chlore sur l'acétylène, ou en traitant la dichloro — 1. 1 — aldéhyde $\text{CHCl}^2 - \text{CHO}$ par le pentachlorure de phosphore.

C'est un liquide distillant à 147°. Sa densité à 0° est de 1,614. On a proposé de l'utiliser comme solvant.

Tétrabromo — 1. 1. 2. 2 — éthane, $\text{CHBr}^2 - \text{CHBr}^2$. — On l'obtient en fixant deux molécules de brome sur une molécule d'acétylène.

C'est un liquide distillant à 137-137°2 sous 36 mm., à 114° sous 12 mm.

Dérivés dihalogénés du propane

Dichloro — 1. 1 — propane, *chlorure de propylidène*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHCl}^2$. — On l'obtient en traitant l'aldéhyde propionique par le pentachlorure de phosphore.

C'est un liquide distillant à 85-87°. Sa densité à 10° est de 1,143.

Dichloro — 2. 2 — propane, *chlorure d'isopropylidène*, $\text{CH}^3 - \text{CCl}^2 - \text{CH}^3$. — Il résulte de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétone ordinaire.

C'est un liquide distillant à 69°7. Sa densité à 16° est de 1,827.

Dibromo — 1. 1 — propane, *bromure de propylidène*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHBr}^2$. — Il bout à 130°.

Dibromo — 2. 2 — propane, *bromure d'isopropylidène*, $\text{CH}^3 - \text{CBr}^2 - \text{CH}^3$. — Il bout à 114-114°5 sous 740 mm.

Diiodo — 2. 2 — propane, $\text{CH}^3 - \text{CI}^2 - \text{CH}^3$. — Il se prépare en fixant l'acide iodhydrique sur l'allylène.

Il bout, en se décomposant, à 147-148°. Sa densité à 0° est de 2,15.

Il existe aussi des dérivés dihalogénés mixtes du

propane, et des dérivés polyhalogénés qui renferment plusieurs fonctions dihalogénés.

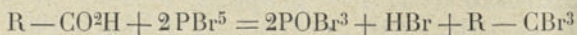
Nous ne continuerons pas l'énumération de ces composés, ni celle des dérivés dihalogénés homologues, qui ne présentent qu'un intérêt secondaire.

Dérivés trihalogénés

Préparation. — Les dérivés trihalogénés qui renferment trois atomes d'halogène sur un même carbone sont encore peu nombreux ; et il est difficile d'en indiquer un mode général de préparation.

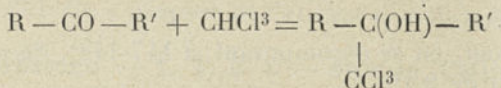
Nous avons vu que le chlore réagit sur les dérivés mono — et dihalogénés pour se fixer de préférence sur le carbone déjà halogéné, mais la règle n'est pas absolue.

Un certain nombre ont été obtenus par l'action du perchlore ou du perbromure de phosphore sur les acides, à haute température :



mais, c'est là une réaction qui n'a pas encore été généralisée.

La propriété que possède le chloroforme de se condenser avec les acétones, sous l'influence de la potasse pulvérisée, pourrait servir à préparer certains dérivés trichlorés :

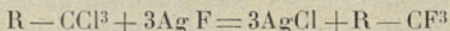


Les dérivés iodés peuvent être obtenus par double

décomposition entre les dérivés chlorés et l'iodure d'aluminium :



Les dérivés fluorés résultent de la double décomposition entre le fluorure d'argent et les dérivés chlorés bromés, ou iodés correspondants :

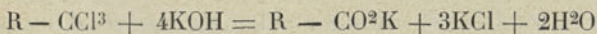


Propriétés. — Les dérivés trihalogénés présentent un point d'ébullition plus élevé que les dérivés dihalogénés. Ils sont plus denses que l'eau. Ils sont insolubles dans l'eau, généralement solubles dans les solvants organiques.

Sous l'influence de la chaleur ils peuvent donner naissance à divers dérivés halogénés isomères.

Les halogènes peuvent donner lieu à des réactions de substitution avec les hydrogènes restés dans la molécule.

Les alcalis en solution aqueuse décomposent les dérivés halogénés pour donner naissance aux acides correspondants :



Nous avons vu que cette réaction était caractéristique des dérivés trihalogénés $R - CCl_3$.

Dérivés trihalogénés du méthane

Trifluorométhane, fluoroforme, CHF_3 . — Le fluoroforme se prépare par double décomposition entre

l'iodoforme et le fluorure d'argent bien sec (Meslans²).

Il est important de prendre des réactifs bien secs, car en présence de l'humidité il se produit une assez grande quantité d'oxyde de carbone. Le gaz dégagé doit être purifié par un lavage au chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, qui absorbe l'oxyde de carbone ; on le fait ensuite passer sur du fluorure d'argent à 150°, pour retenir l'acide fluorhydrique.

Le fluoroforme est un gaz incolore, d'odeur faible, de saveur brûlante. $D = 2,42$. Il est très peu soluble dans l'eau qui n'en dissout que $\frac{3}{4}$ de son volume. L'alcool en dissout 5 fois son volume. Il se liquéfie à 0° sous 22 atmosphères.

L'eau fluoriformée a été proposée contre la coqueluche, mais son action est discutable, car certains produits commerciaux ne renferment pas de fluoroforme (Auger²).

Trichlorométhane, *chloroforme*, CHCl_3 . — Le chloroforme a été découvert simultanément en 1831 par Soubeyran¹ et par Liébig¹.

Il se forme par l'action directe du chlore (3 volumes) sur le méthane (1 volume) dilué au moyen d'un gaz inerte. Il se prépare industriellement en faisant agir l'hypochlorite de chaux sur l'alcool, (Soubeyran¹).

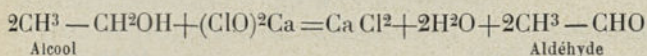
On délaye 100 parties de chlorure de chaux à 28 0/0 dans 400 parties d'eau. On introduit le mélange dans un appareil à distiller et on ajoute 12,5 parties d'alcool à 90°. La masse est chauffée légèrement et avec précaution ; car la réaction peut devenir tumultueuse. Il distille environ 7 parties de chloroforme brut qu'on

purifié par agitation avec l'acide sulfurique concentré, puis avec une solution de carbonate de soude et enfin avec l'eau. On le rectifie après dessiccation sur le chlorure de calcium.

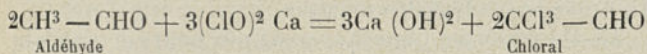
Pour l'obtenir tout à fait pur, R. Pictet le soumet à la cristallisation fractionnée. Il est plus simple et plus commode de le mettre en contact avec un composé qui peut cristalliser avec du chloroforme de cristallisation. A cet effet Anschütz¹ utilise le salicylide avec lequel le chloroforme fournit une combinaison cristallisée le salicylide-chloroforme $(C^6H^4CO^2)^4 + 2 CHCl^3$. Cette combinaison est essorée, il suffit de la chauffer légèrement pour obtenir du chloroforme tout à fait pur, et régénérer le salicyde qui servira pour une nouvelle opération.

La formation du chloroforme peut se comprendre de la façon suivante :

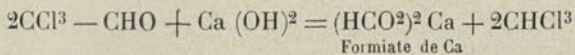
L'hypochlorite agirait d'abord sur l'alcool, comme oxydant, pour le transformer en aldéhyde :



Cet aldéhyde serait ensuite chloré par l'hypochlorite pour donner de l'aldéhyde trichloré ou chloral :

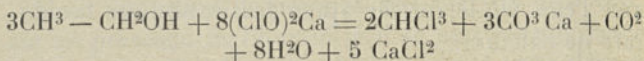


qui est décomposé par la chaux en chloroforme et acide formique :



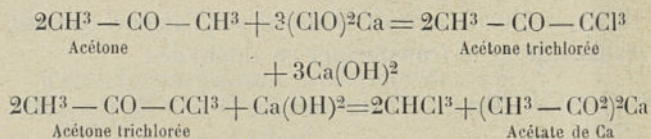
D'après Doht³, il ne se produit pas de formiate, et

la réaction doit être exprimée par l'équation suivante :



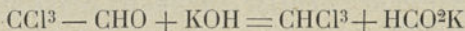
Le chloroforme se prépare aussi par voie électrolytique. On soumet à l'électrolyse, dans un appareil à distiller, 23 parties de chlorure de potassium dissous dans 300 parties d'eau et additionnés de 30 parties d'alcool à 95°. Les réactions sont les mêmes que précédemment puisque l'électrolyse du chlorure de potassium fournit à froid de l'hypochlorite.

Dans la préparation du chloroforme, l'alcool peut être remplacé par l'acétone. L'hypochlorite agit d'abord comme chlorurant pour donner de l'acétone trichlorée que les alcalis décomposent avec formation de chloroforme et d'acétate de calcium :

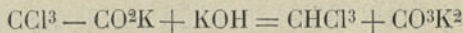


Toutes les cétones qui renferment le groupement $\text{CO} - \text{CH}^3$ peuvent donner du chloroforme par l'action des hypochlorites alcalins.

Le chloroforme chimiquement pur peut encore s'obtenir en décomposant le chloral par un alcali :

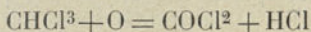


Il se forme aussi dans l'action des alcalis sur l'acide trichloracétique :



Propriétés. — Le chloroforme est un liquide incolore, mobile, à odeur pénétrante, d'une saveur piquante et sucrée. Il fond à $-60^{\circ}2$ et bout à $61^{\circ}2$. $D = 1,5$. Il se dissout dans 100 parties d'eau environ à la température ordinaire.

En présence de l'air et de la lumière le chloroforme pur s'altère rapidement ; il se forme de l'oxychlorure de carbone et de l'acide chlorhydrique :



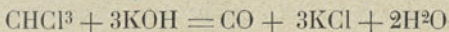
Cette altération ne se produit plus en présence de différentes substances, comme l'alcool, le benzène, le toluène. $1/2$ pour 100 d'alcool empêche toute altération. Cette dernière propriété est mise à profit pour la conservation du chloroforme anesthésique.

Sous l'influence de la chaleur le chloroforme fournit du chlore, de l'acide chlorhydrique et du charbon avec un peu de dérivés halogénés de l'éthane et de benzène perchloré. Ces réactions sont utilisées pour la recherche toxicologique du chloroforme.

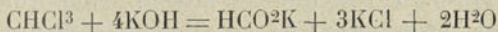
L'hydrogène naissant le transforme en produits de substitution moins avancés, puis en méthane.

L'action du chlore fournit le méthane perchloré CCl_4 .

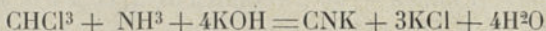
Abandonné à froid avec une solution aqueuse de potasse, le chloroforme se décompose intégralement en oxyde de carbone et chlorure de potassium :



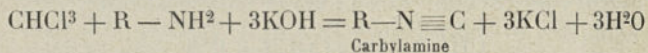
A chaud il se produit du formiate de potassium :



En présence d'ammoniaque, il se produit, dès la température ordinaire, du cyanure de potassium :

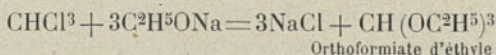


Si l'on remplace l'ammoniaque par une amine primaire, il se forme une carbylamine dont l'odeur est caractéristique :



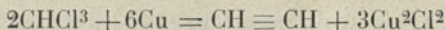
Cette réaction peut servir à caractériser le chloroforme ou les amines primaires. Toutefois le tétrachlorométhane la produit aussi.

L'éthylate de soude réagit sur le chloroforme pour donner un éther mixte de l'alcool ordinaire et d'un alcool triatomique incomplet, l'alcool méthénylique, $\text{CH}(\text{OH})^3$:



Ces composés sont désignés par le nom *d'orthoformiates* (éthers de Kay).

Au contact du cuivre chauffé au rouge le chloroforme fournit de l'acétylène (Berthelot⁸) :



Le chloroforme réduit la liqueur de Fehling.
C'est un anesthésique très employé.

Tribromométhane, *bromoforme*, CHBr_3 . — Le bromoforme s'obtient dans un grand nombre de réactions, comparables à celles qui fournissent le chloroforme.

D'après Damoiseau⁴, le procédé le plus avantageux

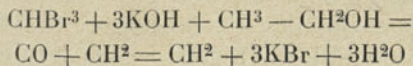
pour préparer le bromoforme consiste à faire réagir le brome sur l'acide acétique cristallisable. On mélange une partie d'acide acétique cristallisable et huit parties de brome, et on fait écouler cette solution goutte à goutte dans un tube contenant du noir animal et chauffé à 280-300°. En même temps que le bromoforme il se produit de l'acide bromhydrique qui est recueilli dans l'eau, et du gaz carbonique. Le bromoforme est purifié par distillation.

Denigès² fait réagir le brome et la soude, c'est à dire l'hypobromite de soude sur l'acétone.

On dissout 6 parties de brome dans 10 parties de lessive de soude étendue de 10 parties d'eau, en ayant soin de refroidir. Il se forme ainsi des quantités équimoléculaires de bromure et d'hypobromite de sodium. On ajoute ensuite de l'acétone jusqu'à décoloration de la solution d'hypobromite. Ce dernier réagit sur l'acétone de même façon que les hypochlorites. Le bromoforme se sépare, on le lave, on le sèche sur le chlorure de calcium fondu et on le distille.

Le bromoforme est un liquide incolore dont l'odeur et la saveur se rapprochent de celles du chloroforme. Il bout à 151°2, il fond à 17°8. Sa densité à 0° est de 2,83.

Traité par la potasse alcoolique, il se comporte d'une façon différente du chloroforme. Il ne fournit pas de formiate de potassium, mais il donne naissance à de l'oxyde de carbone et à de l'éthylène :



Hydrocarbures, alcools et éthers.

8

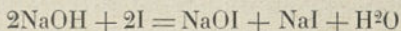
Le bromoforme sert en thérapeutique, comme anesthésique, et contre la coqueluche des enfants.

Triiodométhane. *iodoforme*, CHI_3 . — L'iodoforme a été découvert par Sérullas¹.

Il se produit quand on fait réagir l'iode en présence d'un alcali, c'est à dire un hypoiodite sur l'alcool ou sur l'acétone.

On le prépare toujours au moyen de l'acétone, car ce procédé fournit par rapport à l'iode, un rendement théorique. Les réactions qui lui donnent naissance sont analogues à celles qui conduisent au chloroforme, mais comme les hypoiodites ne sont pas stables à la température ordinaire, on fait intervenir les éléments de leur formation, l'iode et la soude.

Dans une cuve en bois, munie d'un agitateur mécanique, on met 4,5 parties d'acétone, 200 parties d'eau, 20 parties d'iode, et on verse peu à peu en agitant 28 parties de lessive de soude à 30 0/0 de NaOH. La soude réagit sur l'iode pour former des quantités équimoléculaires d'iodure et d'hypoiodite :

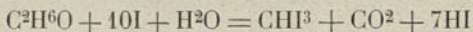


L'hypoiodite réagit quantitativement sur l'acétone pour former de l'iodoforme. Dans cette première phase 50 0/0 de l'iode passeront donc à l'état d'iodoforme et 50 p. 0/0 à l'état d'iodure. On ajoute ensuite 600 parties d'eau, et on verse peu à peu, toujours en agitant, une solution d'hypochlorite de soude jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'iodoforme. L'hypochlorite, par double décomposition, transforme l'iodure en hypoiodite; la réaction de ce dernier sur l'acé-

tone fournit une nouvelle quantité d'iodoforme égale à celle déjà formée, de sorte que finalement la totalité de l'iode est passée à l'état d'iodoforme. Pratiquement [le rendement atteint 97-98 0/0 du rendement théorique.

L'iodoforme peut aussi se préparer par voie électrolytique. On électrolyse une solution diluée d'alcool, de soude et d'iodure de potassium à la température de 65-70°, par un courant de 1 ampère (suivant Elbs et Herz¹, il vaut mieux employer un courant de 3,9 ampères).

L'iode, mis en liberté par l'électrolyse, réagit sur l'alcool d'après l'équation :



L'acide iodhydrique est neutralisé par la soude, et l'iode remis en liberté réagit de nouveau sur l'alcool. On conçoit que ce procédé permette de transformer la totalité de l'iodure en iodoforme, mais il ne paraît pas avoir remplacé la méthode précédente, qui permet la transformation directe de l'iode avec un très bon rendement.

L'iodoforme cristallise dans l'alcool en paillettes hexagonales jaunes. Il fond à 119° et est volatil avec la vapeur d'eau. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une odeur forte et tenace qui rappelle l'odeur du safran. L'argent en poudre ou le zinc le transforment en acétylène. De même que le chloroforme, il réduit la liqueur de Fehling.

Il est très employé comme antiseptique.

Dérivés trihalogénés de l'éthane

Trichloro — 1.1.1 — éthane, méthylchloroforme, $\text{CH}^3 - \text{CCl}^3$ — Il se forme quand on fait agir le chlore sur le chlorure d'éthyle.

C'est un liquide distillant à $74^{\circ}5$. Sa densité à 0° est de 1,3249.

Pentachloro — 1.1.1.2.2 — éthane, $\text{CHCl}^2 - \text{CCl}^3$. — Il se forme dans la chloration de l'acétylène.

Il bout à 159° . On a proposé de l'employer comme solvant.

Hexachloro — 1.1.1.2.2.2 — éthane, perchloro-éthane, $\text{CCl}^3 - \text{CCl}^3$. — Il forme des tables rhombiques à odeur de camphre, fusibles à 187° .

Hexabromo — 1.1.1.2.2.2 — éthane, perbromo-éthane, $\text{CBr}^3 - \text{CBr}^3$. — Il se décompose sans fondre à $200-210^{\circ}$.

Triiodo — 1.1.1 — éthane, méthyliodoforme, $\text{CH}^3 - \text{CI}^3$. — Il a été obtenu en traitant le trichloro-éthane par l'iodure d'aluminium, (Boissieu¹).

Il cristallise en octaèdres qui fondent, en se décomposant, à 95° .

Les dérivés trihalogénés homologues des précédents sont encore peu connus. Leur préparation est d'ailleurs plus difficile, et l'on doit recourir pour les obtenir à des réactions particulières. Ainsi le *trichloro — 1. 1. 1 — propane*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CCl}^3$, li-

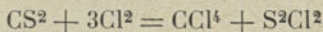
guide distillant à 145-150°, a été obtenu en faisant réagir le chlore en présence d'iode sur le sulfure de propyle.

Dérivés tétrahalogénés du méthane

Tétrafluorométhane, *tétrafluorure de carbone*, CF_4 . — Le tétrafluorure de carbone se forme par double décomposition entre le tétrachlorure de carbone et le fluorure d'argent.

C'est un gaz qui se liquéfie à -15° , ou à $+10^\circ$ sous 5 atmosphères.

Tétrachlorométhane, *tétrachlorure de carbone*, CCl_4 . — On le prépare en faisant réagir le chlore sec sur le sulfure de carbone en présence du chlorure d'antimoine ou du chlorure d'aluminium (Mouneyrat²):



Pratiquement on met en contact le sulfure de carbone et le chlorure de soufre en présence d'un peu de fer pulvérulent (Müller et Dubois⁴).

C'est un liquide distillant vers 76°5. Il a pris dans ces dernières années une assez grande importance comme dissolvant succédané de la benzine sur laquelle il a l'avantage d'être ininflammable.

Tétrabromométhane, *tétrabromure de carbone*, CBr_4 . — On l'obtient en faisant réagir le brome sur le sulfure de carbone, en présence d'iode, à la température de 150°.

Il forme des cristaux tabulaires fusibles à 92°5.

Hydrocarbures, alcools et éthers.

8.

Tétraiodométhane, *tétraiodure de carbone*, CI_4 .

— Il se forme par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'iodure d'aluminium, ou par l'action de l'iodure de bore sur le tétrachlorure de carbone en excès.

Il cristallise en octaèdres réguliers qui se décomposent avant de fondre.

On connaît aussi des dérivés tétrahalogénés mixtes.

Le *dichlorodiiodométhane*, CCl_2I_2 fond à 85° .

Le *trichloroiodométhane*, CCl_3I fond à -19° et bout à 42° .

II. Dérivés halogénés à fonction éthylénique

Les modes de préparation et les propriétés des dérivés halogénés à fonction éthylénique sont différents suivant que l'halogène se trouve ou non sur l'un des carbones de la liaison éthylénique.

Lorsque l'halogène est fixé sur un carbone saturé, ces dérivés peuvent s'obtenir par étherification de l'alcool correspondant au moyen de l'hydracide ou du dérivé halogéné correspondant du phosphore.

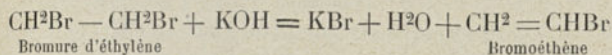
Ces composés présentent à la fois les propriétés des dérivés halogénés et les propriétés de la fonction éthylénique. Les plus intéressants sont les dérivés du propène.

Les dérivés halogénés qui renferment l'halogène sur l'un des carbones de la liaison éthylénique se forment dans les réactions suivantes :

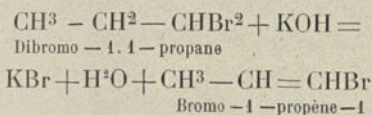
Il s'en produit, en faible quantité, à côté des dérivés halogénés d'addition, dans l'action du chlore et du brome sur les carbures éthyléniques. On les obtient :

Par l'action de la potasse alcoolique, en proportion ménagée sur les dérivés dihalogénés.

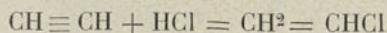
Ainsi le bromure d'éthylène peut donner du bromoéthène :



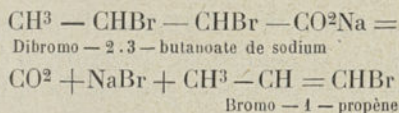
Le dibromo — 1. 1 — propane donnera le bromo — 1 — propène — 1 :



Par fixation d'une molécule d'hydracide sur les carbures acétyléniques :

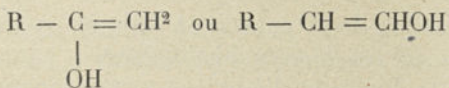


Par décomposition des sels alcalins des acides dihalogénés — 2. 3. Ainsi le dibromo — 2. 3 — butanoate de sodium fournit du bromo — 1 — propène :

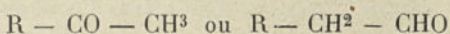


Ces dérivés possèdent les propriétés générales de la fonction éthylénique. Mais, par suite du voisinage de la fonction éthylénique, les propriétés de la fonction halogénée se trouvent parfois modifiées.

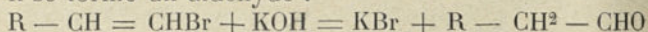
C'est ainsi que la saponification de ces composés ne fournit pas d'alcool, mais donne des acétones ou des aldéhydes, parce que l'alcool éthylénique attendu qui serait de la forme :



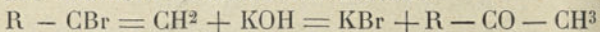
se transpose en acétone ou en aldéhyde :



Lorsque l'halogène est fixé sur un carbone terminal il se forme un aldéhyde :



Lorsque l'halogène ne se trouve pas à l'extrémité d'une chaîne il se forme une acétone :



Nous ne mentionnerons que les dérivés de l'éthylène et du propène, qui, seuls offrent de l'intérêt.

Dérivés halogénés de l'éthène

Chloroéthène, $\text{CH}^2 = \text{CHCl}$. — Il bout à $-15-18^\circ$.

Bromoéthène, $\text{CH}^2 = \text{CHBr}$. — Pour le préparer on ajoute, à 0° , 46 parties de bromure d'éthylène à une solution de 16 parties de potasse dans 80 parties d'alcool.

C'est un liquide qui bout à 16° sous 750 mm.

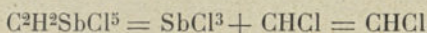
Iodoéthène, $\text{CH}^2 = \text{CHI}$. — Il bout à 56° .

Dichloro — 1. 1 — éthène, $\text{CH}^2 = \text{CCl}^2$. — Il se forme par action du zinc en copaux sur une solution de trichloracétate d'éthyle dans l'alcool à 98 %.

Il bout à $33^\circ 5-35^\circ$.

Dibromo — 1. 1 — éthène, $\text{CH}^2 = \text{CBr}^2$. — Il bout à $91-92^\circ$ sous 754 mm.

Dichloro — 1. 2 — éthène, $\text{CHCl} = \text{CHCl}$. — Il s'obtient par distillation de la combinaison que forme l'acétylène avec le pentachlorure d'antimoine :

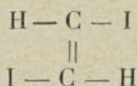


Il bout à 55° . On a proposé de l'utiliser comme solvant.

Dibromo — 1. 2 — éthène, $\text{CHBr} = \text{CHBr}$. — Il bout à 110° .

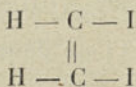
Diiodo — 1. 2 — éthène. — Il existe sous deux modifications.

1° La *modification solide*,



obtenue en faisant réagir l'acétylène sur une solution alcoolique d'iode, fond à 73° .

La *modification liquide*,



se forme quand on chauffe 24 à 36 heures, à $140-160^\circ$, l'iode avec l'acétylène. Elle fond à -21° et bout à 185° . Elle se transforme en son isomère fusible à 73° , par l'action de l'acide iodhydrique.

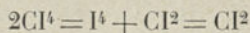
Trichloro — 1. 1. 2 — **éthène**, $\text{CCl}^2 = \text{CHCl}^2$. — Il se forme dans la chloruration de l'acétylène. Il bout à 88° . On a proposé de l'utiliser comme solvant.

Tétrachloro — 1. 1. 2. 2 — **éthène**, $\text{CCl}^2 = \text{CCl}^2$. — On l'obtient en chauffant l'hexachloro-éthane C^2Cl^6 avec l'aniline à 170° ; ou encore, par chloruration de l'acétylène.

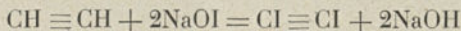
Il bout à 121° . On a proposé de l'utiliser comme solvant.

Tétrabromo — 1. 1. 2. 2 — **éthène**, $\text{CBr}^2 = \text{CBr}^2$. — Il fond à 53° .

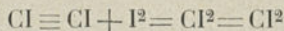
Tétraïodo — 1. 1. 2. 2 — **éthène**, *diiodoforme*, $\text{CI}^2 = \text{CI}^2$. — Ce composé a été découvert par Moissan⁶ qui l'obtient en exposant le tétraïodure de carbone à la lumière solaire :



On le prépare en faisant réagir l'acétylène sur l'iode en présence d'un alcali. L'hypoiodite formé par l'action de l'iode sur l'alcali, la soude par exemple, donne d'abord du diiodoacétylène $\text{CI} \equiv \text{CI}$:



lequel fixe ensuite de l'iode pour former le tétraïodoéthène :



Maquenne² traite le carbure de baryum ou de calcium par l'iode en présence du benzène et de l'eau. Ce procédé a l'avantage d'être simple et rapide.

On peut aussi procéder de la manière suivante :

Dans un récipient entouré de glace, on met 10 parties d'eau, une partie d'iode, de façon à ne remplir que le tiers environ ; on sature le liquide d'acétylène, on agite fortement et on fait couler lentement de la lessive de soude, en même temps que l'on continue de faire arriver l'acétylène. L'addition de soude est arrêtée quand la totalité de l'iode est disparue.

La soude et l'iode fournissent des quantités équimoléculaires d'iodure et d'hypoiodite de sodium. Ce dernier réagit sur l'acétylène pour former le diiodoacétylène, substance blanche douée d'une odeur désagréable, et extrêmement irritante. Le tout est additionné d'un léger excès d'acide chlorhydrique et de la quantité de bichromate de potassium nécessaire à la mise en liberté de l'iode de l'iodure de sodium. On agite deux à trois jours. L'iode mis en liberté, et qui se trouve en quantité au moins égale à celle que renferme le composé $\text{Cl} \equiv \text{Cl}$, est fixé par ce dernier pour donner le diiodoforme $\text{Cl}^2 = \text{Cl}^2$. On le filtre, on le sèche et on le purifie par cristallisation dans l'acétone.

Le diiodoforme forme des cristaux jaune pâle fusibles à 192° . Sa densité est de 4,38. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid. Il est très stable vis à vis des réactifs.

Il est employé comme succédané de l'iodoforme sur lequel il présente l'avantage d'être sensiblement inodore.

Dérivés halogénés du propène

Les seuls dérivés intéressants sont les suivants :

Chloro — 3 — propène — 1, *chlorure d'allyle*, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{Cl}$. — On le prépare en faisant réagir en vase clos à 100° , pendant quelques heures, l'alcool allylique avec l'acide chlorhydrique ; ou encore en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le bichlorure de mercure.

C'est un liquide, d'odeur piquante distillant à 46° . Sa densité à 0° est de 0,9056.

Bromo — 3 — propène — 1, *bromure d'allyle*, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{Br}$. — On le prépare de même façon que le chlorure au moyen de l'alcool allylique et de l'acide bromhydrique, ou encore en traitant l'alcool allylique par le pentabromure de phosphore.

C'est un liquide distillant à $70-74^\circ$. Sa densité à 0° est de 1,436.

Iodo — 3 — propène — 1, *iodure d'allyle*, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{I}$. — L'iodure d'allyle fut d'abord obtenu par Berthelot et Luca⁴ dans l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine.

Pour le préparer Béhal⁵ conseille d'opérer ainsi :

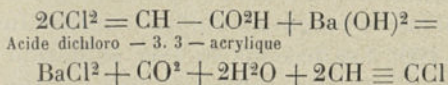
Dans une cornue de 4 litres environ, on introduit 2000 grammes de glycérine du commerce, 60 grammes d'iode et 200 grammes de phosphore rouge. On agite vigoureusement pour répartir uniformément le phosphore dans tout le liquide. On adapte à la cornue

un réfrigérant et on munit la tubulure d'une ampoule à brome. On fait dissoudre 440 grammes d'iode dans de l'iodure d'allyle provenant d'une opération précédente ou au fur et à mesure dans les premières portions d'iodure d'allyle qui distillent; 160 grammes d'iodure sont suffisants pour les dissoudre. On chauffe assez fortement la cornue placée sur une toile métallique jusqu'à ce que la réaction commence et que la masse mousse fortement. On règle alors le feu de manière à maintenir une douce ébullition et on laisse tomber goutte à goutte la solution d'iode. L'iodure passe coloré par de l'iode; il suffit pour l'obtenir incolore de le faire repasser dans la cornue quand l'addition d'iode est terminée. Il convient de chauffer tant qu'il distille de l'iodure d'allyle. L'iodure d'allyle est un liquide distillant à 101°5-102°. Sa densité à 12° est de 1,848. Il est utilisé pour la synthèse de différents composés organiques :

III. Dérivés halogénés à fonction acétylénique

Les dérivés halogénés qui renferment une fonction acétylénique sont encore peu nombreux. Nous décrivons les principaux.

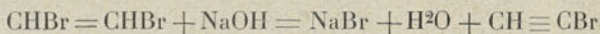
Chloroéthine, *chloroacétylène*, $\text{CH} \equiv \text{CCl}$. — On l'obtient en chauffant avec la baryte l'acide dichloro — 3. 3 — acrylique, (Wallach²):



C'est un gaz spontanément inflammable au contact
Hydrocarbures, alcools et éthers.

de l'air. Il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune rougeâtre et avec la liqueur de nitrate d'argent ammoniacal un précipité blanc qui détone violemment par l'action de la chaleur.

Bromoéthine, *bromoacétylène*, $\text{CH} \equiv \text{CBr}$. — Il se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromo — 1. 1 — ou 1. 2 — éthane, (Reboul¹) :



C'est un gaz qui se liquéfie dans un mélange de glace et de sel. Il s'enflamme spontanément à l'air et se polymérise à la lumière pour donner $(\text{C}^2\text{HBr})^3$.

Iodoéthine, *iodoacétylène*, $\text{CH} \equiv \text{CI}$. — Il s'obtient en faisant réagir l'acétylène sur une solution alcoolique d'iode additionnée d'acide iodique (Paterno et Peràtoner¹).

C'est un liquide distillant à 29-32°. Il se polymérise avec le temps. Il est très toxique.

Diiodoéthine, *diiodoacétylène*, $\text{CI} \equiv \text{CI}$ ou $\text{C} = \text{CI}^2$ (Nef¹)

Nous avons vu en étudiant le diiodoforme que le diiodo-acétylène résulte de l'action des hypoiodites sur l'acétylène.

Pour le préparer on introduit à 0°, du carbure de calcium dans une solution d'iode dans la solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium (Biltz¹).

Il cristallise en longues aiguilles blanches fusibles à 82°. Vers 100° il se décompose avec explosion en iode et carbure. C'est une substance très volatile et très toxique.

Iodo — 1 — propine — 1, $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CI}$. — Il se prépare en faisant réagir la solution d'iode dans l'iodure de potassium sur le dérivé argentique de l'allylène.

C'est une huile piquante qui bout à 98° .

Choro — 3 — propine — 1, *chlorure de propargyle*, $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$. — Il résulte de l'éthérification de l'alcool propargylique par l'acide chlorhydrique.

C'est un liquide distillant à 65° .

Bromo — 3 — propine — 1, *bromure de propargyle*, $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Il bout à $89-90^\circ$.

Iodo — 3 — propine — 1, *iodure de propargyle*, $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{I}$. — Il bout à 115° .

III^e PARTIE

ALCOOLS

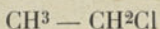
Définitions, mode de représentation, nomenclature

On a donné le nom d'alcools à tous les composés dont les principales propriétés sont les mêmes que celles de l'alcool ordinaire.

L'alcool ordinaire, ou alcool éthylique, a pour formule moléculaire C^2H^6O . Or, ce composé peut s'obtenir au moyen de l'éthane que nous avons représenté par la formule :

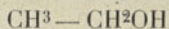


Cet éthane, traité par le chlore, fournit le chloro-éthane ou chlorure d'éthyle :



qu'il suffit de traiter par la potasse aqueuse pour obtenir l'alcool ordinaire.

Si nous comparons les formules du chlorure d'éthyle C^2H^5Cl ou $CH^3 - CH^2Cl$ et de l'alcool ordinaire C^2H^6O nous sommes conduits à représenter cet alcool par le schéma :

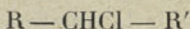


dans lequel le groupe OH sera caractéristique de la fonction alcool.

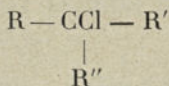
Tous les dérivés halogénés primaires, $R - CH_2Cl$, traités par la potasse aqueuse, fournissent également des composés qui résultent du remplacement de Cl par OH, et qui présentent les réactions principales de l'alcool éthylique; ces composés seront représentés par un schéma de la forme :



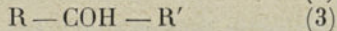
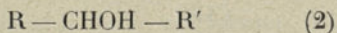
Le traitement, par la potasse aqueuse, d'un dérivé halogéné secondaire :



et d'un dérivé halogéné tertiaire :



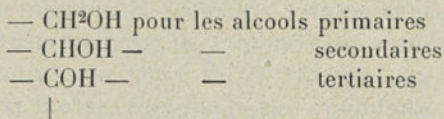
fournit également des composés qui appartiennent à la classe des alcools :



Les alcools du type (1) sont dits *alcools primaires*; les alcools du type (2) sont des *alcools secondaires*, et les alcools du types (3) sont des *alcools tertiaires*.

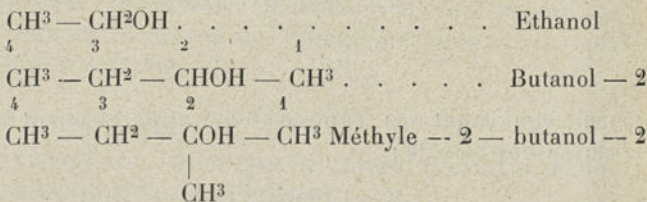
Le groupement OH sera donc le groupement fonctionnel caractéristique des alcools. Comme l'on joint généralement au groupement fonctionnel le carbone

dit de support et les autres éléments qui y sont fixés, nous voyons que les groupements fonctionnels des trois classes d'alcools seront :



Les alcools ne diffèrent des carbures saturés que par la substitution de OH à H, leur formule générale sera : $C^nH^{2n+2}O$, ou $C^nH^{2n+1}OH$.

Nomenclature. — Les alcools doivent se nommer en ajoutant le suffixe *ol*, aux noms des carbures correspondants ; la place de la fonction alcool dans la molécule, étant désignée par le numéro du carbone sur lequel elle est fixée



Les premiers termes sont plus connus sous leurs noms primitifs, qui rappellent généralement leur origine.

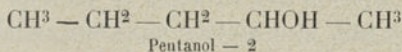
Ainsi, l'alcool méthylique $H - CH^2OH$ tire son nom du grec *méthu* (vin) et de *ulé* (bois) ; l'alcool éthylique $CH^3 - CH^2OH$ de *éther* (éther), l'alcool propylique, $CH^3 - CH^2 - CH^2OH$, de *pro* (avant) et de *pion* (gras), l'alcool *butylique*, C^4H^9OH , est ainsi nommé parce qu'il appartient à la série butyrique

(du beurre), l'alcool amylique, $C^5H^{11}OH$ tire son nom de l'amidon (*amylum*).

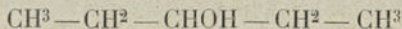
Les séries des alcools homologues des précédents se nomment aussi en remplaçant la terminaison *ane* des carbures saturée par la terminaison *ylrique*. Ainsi les alcools en C^6 seront appelés : *alcools hexyliques*, en C^7 , *alcools heptyliques*, en C^8 , *alcools octyliques*, etc.

Les alcools secondaires sont désignés sous le nom d'*iso-alcools* et les alcools tertiaires sous le nom de *pseudo-alcools*. Le propanol — 2, $CH^3 - CHOH - CH^3$, est aussi connu sous le nom d'*alcool isopropylique*. Le méthyle — 2 — butanol — 2 était appelé *alcool pseudo-amylique*.

Mais on conçoit que ces dénominations soient insuffisantes et ne permettent pas de différencier certains isomères comme par exemple le pentanol — 2 et le pentanol — 3 :



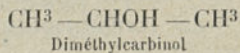
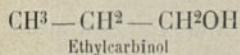
Pentanol — 2

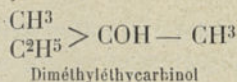


Pentanol — 3

Il est donc préférable de se conformer à la règle indiquée plus haut, et qui est celle adoptée par le congrès de Genève.

Certains auteurs, pour nommer les alcools, les considèrent comme dérivés du premier terme, l'alcool méthylique, ou *carbinol*, CH^3OH , par la substitution de un ou plusieurs radicaux organiques à un ou plusieurs hydrogène du groupement CH^3 .





Préparation des alcools

Etats naturels. — Les alcools sont assez répandus dans le règne végétal et dans le règne animal, le plus souvent à l'état d'éthers sels et plus rarement à l'état libre.

L'alcool méthylique se rencontre, à l'état d'éther salicylique, dans l'essence de *gaultheria procumbens* et dans beaucoup d'autres produits odorants, à l'état libre, dans les fruits de l'*heraclum* ou dans l'acore. L'alcool cétylique ou hexadécanol se trouve dans le blanc de baleine. L'alcool myricique $\text{C}^{30}\text{H}^{62}\text{O}$, existe, à l'état d'éther palmitique dans la cire d'abeilles, etc...

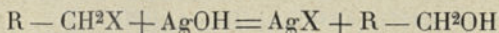
La fermentation des substances sucrées constitue, comme l'on sait, une source importante d'alcool ordinaire; la formation de cet alcool est accompagnée de celles des alcools homologues, propylique, butylique, amylique, etc.

Procédés de préparation communs aux alcools primaires, secondaires et tertiaires

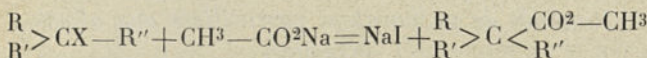
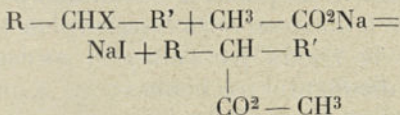
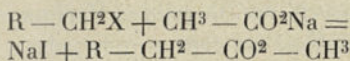
Nous avons vu plus haut que l'action de la potasse aqueuse sur les dérivés halogénés permet d'obtenir les alcools correspondants mais cette réaction fournit en même temps une certaine quantité de carbure éthylénique (voyez page 49).

La transformation d'un dérivé halogéné en alcool

avec un bon rendement peut se faire en remplaçant la potasse par l'oxyde d'argent humide :

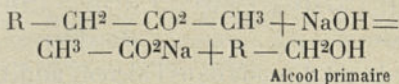


Il est préférable de transformer tout d'abord le dérivé halogéné en éther acétique, par l'action de l'acétate d'argent, ou, ce qui est plus économique, par l'action de l'acétate de potassium ou de sodium :



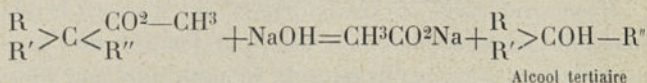
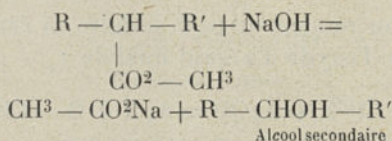
Pour effectuer cette réaction, on dissout le dérivé halogéné dans l'alcool ordinaire, ou dans le benzène, on ajoute une quantité équimoléculaire d'acétate de soude anhydre, et on porte à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne paraisse plus se former de sel halogéné du sodium. L'éther acétique, généralement insoluble dans l'eau, est lavé, puis purifié par distillation.

L'éther acétique obtenu est saponnifié, au moyen de la soude, qui met l'alcool en liberté et régénère l'acétate de soude :



Hydrocarbures, éthers, alcools.

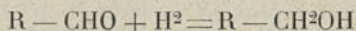
9.



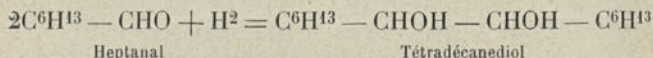
On dissout l'éther acétique dans l'alcool et on ajoute un léger excès de soude solide. Parfois la saponification est immédiate ou très rapide ; dans certains cas, il est nécessaire de porter à l'ébullition pendant une demi-heure à une heure. On distille l'alcool ordinaire, on épuise le résidu par l'éther et on isole l'alcool formé par distillation fractionnée :

Procédés de préparation particuliers aux alcools primaires

Par réduction des aldéhydes (Friedel et Würtz⁴). — L'hydrogénation des aldéhydes, par l'amalgame de sodium en liqueur acide, ou par le zinc et l'acide acétique, fournit des alcools primaires :



Avec les termes élevés, il se forme en même temps un glycol secondaire, par suite du doublement de la molécule. C'est ainsi que la réduction de l'heptanal, fournit à côté de l'heptanol, du tétradécanediol :



L'aldéhyde est dissous dans l'alcool, additionné d'un

peu d'acide acétique. On ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium (1) en veillant à ce que la liqueur reste acide. En liqueur alcaline, l'aldéhyde pourrait en effet donner des produits de polymérisation. Il suffit d'ajouter de temps en temps un peu d'acide acétique pour éviter que la liqueur devienne alcaline. La réduction terminée, on sépare l'alcool par distillation fractionnée ou par addition d'eau s'il est insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on emploie le zinc et l'acide acétique, comme agent d'hydrogénation on dissout l'aldéhyde dans l'acide acétique, on chauffe au bain-marie et on ajoute la poudre de zinc par petites portions.

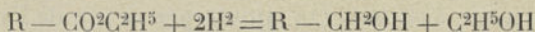
La réduction peut aussi s'effectuer par action de l'hydrogène à température et à pression élevées, en présence d'une solution colloïdale de palladium (Ipatieff⁵).

Par réductions des acides. — Les acides de la série grasse ne peuvent être directement réduits à l'état d'alcool.

Mais le passage d'un acide à l'alcool correspondant peut être réalisé par la réduction de son éther sel, de son chlorure ou de son anhydride.

La réduction des éthers sels, par le sodium et l'alcool absolu, constitue même dans certains cas un excellent moyen de préparation des alcools primaires (Bouveault² et Blanc) :

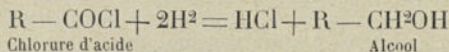
(1) On emploie pour cela de l'amalgame à 2 ou 3 0/0 de sodium qui se prépare facilement en ajoutant au mercure la quantité correspondante de sodium. L'opération doit se faire dans un creuset fermé, car la réaction est assez violente.



L'éther sel est dissous dans cinq à six fois son poids d'alcool absolu, puis versé peu à peu dans un ballon qui renferme du sodium coupé en morceaux de la grosseur d'un pois. On règle l'addition de la solution alcoolique de façon à maintenir à l'ébullition le contenu du ballon. La réduction terminée, on ajoute un peu d'eau et on fait bouillir encore un certain temps de façon à saponifier l'éther non réduit. L'alcool formé est ensuite séparé par précipitation au moyen d'un excès d'eau; on l'extrait à l'éther lorsqu'il est soluble dans l'eau. Ce procédé fournit un bon rendement lorsqu'il ne se trouve pas d'autre fonction chimique dans la molécule de l'éther sel, surtout au voisinage de la fonction éther :

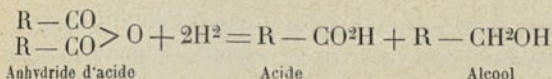
Nous devons rapprocher de la réduction des éthers sels, la réduction des lactones, qui peuvent être considérées comme des éthers sels formés par une fonction alcool et une fonction acide appartenant à la même molécule. Cette réduction est cependant plus facile que la réduction des éthers sels. Elle se fait au moyen de l'amalgame de sodium en liqueur acide. Elle est utilisée comme nous le verrons plus loin, pour la préparation des alcools polyatomiques.

La réduction des chlorures et des anhydrides d'acide, par l'amalgame de sodium, ou par le sodium, permet également de passer des acides aux alcools correspondants :

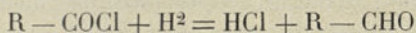


Chlorure d'acide

Alcool



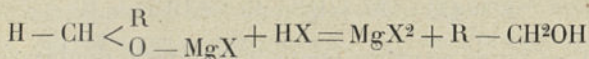
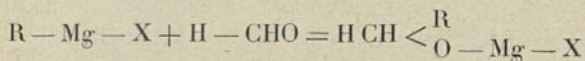
Mais cette réaction constitue un mode de formation plutôt qu'un mode de préparation. Elle est en effet plus complexe que ne l'indiquent les formules précédentes. Dans une première phase le chlorure d'acide fournit l'aldéhyde correspondant au chlorure employé :



Cet aldéhyde peut donner un glycol de formule double $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{R}$.

De plus les chlorures et les anhydrides d'acides réagissent sur les alcools formés pour donner des éthers sels, de sorte que finalement on obtient un mélange assez complexe duquel on retire l'alcool cherché avec un assez mauvais rendement.

Au moyen des dérivés organo-magnésiens et de l'aldéhyde formique — L'action des dérivés organo-magnésiens sur l'aldéhyde formique permet de préparer un alcool primaire quelconque :



Pour effectuer la réaction, on dissout le dérivé halogéné RX , dans l'éther ; on ajoute une quantité équivalente de magnésium en rubans bien décapés ; lorsque le magnésium est dissous on ajoute du trioxy-

méthylène bien sec, puis on porte à l'ébullition pendant plusieurs heures. Après refroidissement on agite la solution étherée avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, de façon à détruire le composé d'addition $\text{CH}^2(\text{R})(\text{OMgX})$.

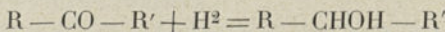
On décante la couche étherée, on la sèche sur du chlorure de calcium et on distille.

Cette réaction permet de préparer un alcool quelconque au moyen des premiers termes et en particulier au moyen de l'alcool éthylique, puisque l'alcool obtenu possède un atome de carbone de plus que le dérivé halogéné employé.

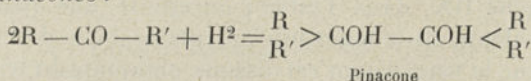
Pour passer par exemple de l'alcool éthylique $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{OH}$ à l'alcool propylique, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$, il suffira de transformer le premier en chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, puis de condenser le dérivé magnésien de ce dernier avec l'aldéhyde formique.

Procédés de préparation particuliers aux alcools secondaires

Par réduction des cétones. — L'hydrogénation des acétones par le sodium ou par l'amalgame de sodium fournit des alcools secondaires (Friedel et Silva²):



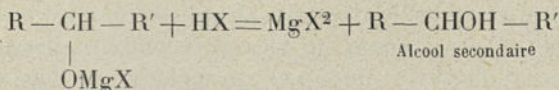
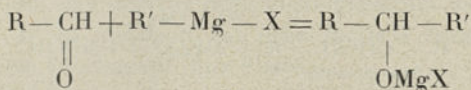
Il se forme en même temps, par suite du doublement de la molécule des glycols tertiaires connus sous le nom de *pinacones*:



On opère comme pour la réduction des aldéhydes. L'alcool secondaire se sépare facilement de la pinacone, dont le point d'ébullition est plus élevé, par distillation fractionnée.

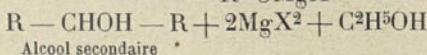
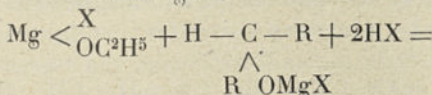
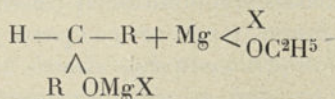
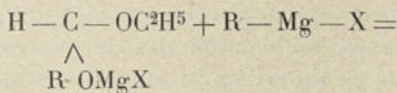
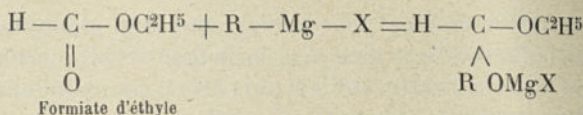
Au moyen des dérivés organo-métalliques du magnésium et du zinc. — L'action des dérivés organo-magnésiens sur les aldéhydes ou sur le formiate d'éthyle conduit aux alcools secondaires, et constitue l'une des meilleures préparations de ces composés (Grignard⁴).

La formation d'alcools secondaires au moyen des aldéhydes et des dérivés organo-magnésiens se comprend par les réactions suivantes :



La réaction s'effectue d'une manière absolument identique à la préparation des alcools primaires au moyen des dérivés organo-magnésiens et de l'aldéhyde formique.

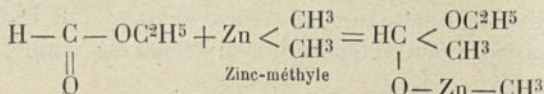
Lorsqu'on emploie le formiate d'éthyle on procède de même, mais il faut employer une proportion double de dérivé organo-magnésien, car ce dernier réagit non seulement sur le groupement C=O pour s'y additionner, mais il réagit aussi sur le groupement C—OC²H⁵ pour substituer un radical R au groupe OC²H⁵. La réaction peut être représentée par les équations suivantes :

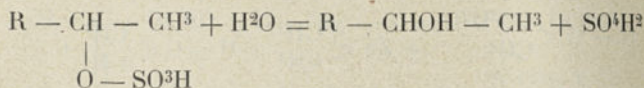


Cette réaction fournit un alcool secondaire symétrique. Pour obtenir un alcool secondaire dissymétrique, il faudrait employer un mélange de deux dérivés organo-magnésiens, $\text{R} - \text{Mg} - \text{X}$ et $\text{R}' - \text{Mg} - \text{X}$; il se formerait alors un mélange de trois alcools secondaires $\text{R} - \text{CHOH} - \text{R}$, $\text{R}' - \text{CHOH} - \text{R}'$, et $\text{R} - \text{CHOH} - \text{R}'$.

Les dérivés organo-magnésiens peuvent être remplacés par les dérivés organo-métalliques du zinc.

Ainsi, la préparation du propanol - 2, au moyen du zinc-méthyle et du formiate d'éthyle, se comprend par les réactions suivantes :



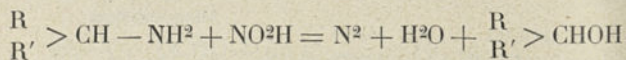


On dissout le carbure éthylénique dans l'acide sulfurique concentré. La solution sulfurique est versée sur de la glace, afin d'éviter une trop grande élévation de température. Ensuite on traite par la vapeur d'eau qui décompose l'éther sulfurique et entraîne l'alcool. Il est préférable d'ajouter un excès d'alcali, soude ou potasse, et de porter à l'ébullition. L'éther sulfurique est saponifié : si l'alcool est volatil avec la vapeur d'eau il se trouve entraîné, s'il n'est pas volatil, on laisse refroidir et on l'extrait à l'éther.

Dans le cas de l'éthylène, qui ne peut donner naissance qu'à un alcool primaire, on obtient l'alcool ordinaire ou éthanol.

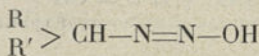
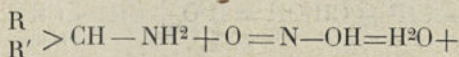
L'hydratation des carbures éthyléniques constitue un mode de formation plutôt qu'un mode de préparation des alcools secondaires. Ce sont, au contraire, les carbures éthyléniques que l'on prépare au moyen des alcools.

Par décomposition des amines au moyen de l'acide azoteux. — La décomposition par l'acide azoteux, des amines primaires dont le groupement NH^2 est fixé sur un carbone secondaire, fournit des alcools secondaires :



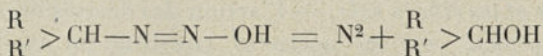
On peut admettre que dans une première phase,

l'acide azoteux réagit sur l'amine pour donner un dérivé diazoïque :

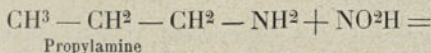


Diazoïque

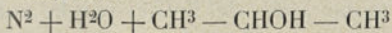
beaucoup moins stable que les dérivés diazoïques de la série aromatique et qui se décomposerait immédiatement en azote et alcool secondaire :



Les amines primaires, dont le groupement NH^2 est fixé sur un carbone primaire, au lieu de donner naissance à un alcool primaire, comme on serait tenté de le prévoir, fournissent en majeure partie de l'alcool secondaire, à côté d'une faible quantité d'alcool primaire (Meyer¹). Ainsi la propylamine — 1 donne le propanol — 2 :



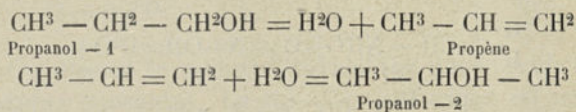
Propylamine



Propanol — 2

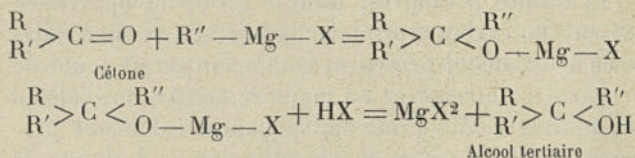
Dans cette réaction il se forme en même temps des carbures éthyléniques. La formation anormale d'alcool secondaire peut donc s'expliquer en admettant que dans une première phase il se fait bien du propanol — 1, qui, dans les conditions de l'expérience se déshydrate pour donner du propène. Ce dernier s'hydrate ensuite à la façon ordinaire, en fixant l'oxy-

drile sur le carbone le moins hydrogéné pour former du propanol - 2 :



Procédés de préparation particuliers aux alcools tertiaires

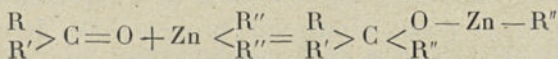
Par l'action des dérivés organo-métalliques du magnésium ou du zinc sur les acétones, les chlorures d'acides et les éthers sels. — L'action des dérivés organo-magnésiens sur les acétones constitue un excellent moyen de préparation des alcools tertiaires :

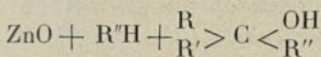
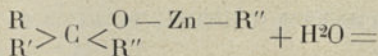


La réaction s'effectue de la façon indiquée pour les alcools primaires.

Dans certains cas cependant il est nécessaire de diluer la cétone avec de l'éther car la combinaison des cétones avec les dérivés organo-magnésiens est souvent très énergique. Elles est, dans tous les cas, beaucoup plus rapide que la combinaison avec le trioxyméthylène.

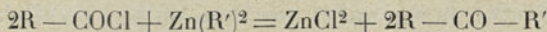
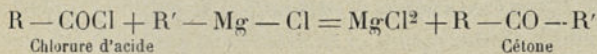
Les dérivés organo-magnésiens pourraient être remplacés par les dérivés organo-métalliques du zinc :



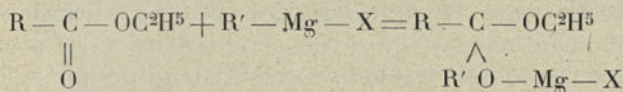


mais l'emploi des dérivés organo-magnésiens est préférable.

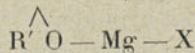
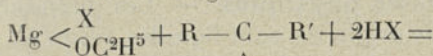
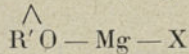
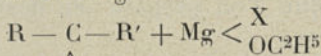
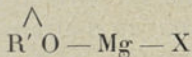
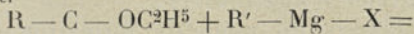
Quant à la formation d'alcools tertiaires par l'action des dérivés organo-métalliques du zinc et du magnésium sur les chlorures d'acides, elle peut se ramener à la précédente, puisque cette action fournit d'abord des cétones :

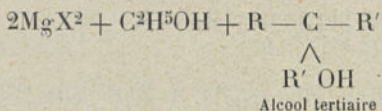


L'action de deux molécules d'un dérivé organo-magnésien sur une molécule d'un éther sel permet également de préparer les alcools tertiaires :



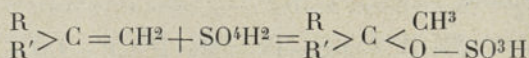
Ether sel



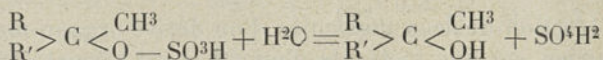


Par hydratation des carbures éthyléniques. — L'hydratation des carbures éthyléniques, dont la liaison éthylénique est reliée à un carbone tertiaire fournit des alcools tertiaires.

Cette hydratation s'effectue, ainsi qu'il a été dit pour les alcools secondaires. Ici encore il se forme d'abord un éther sulfurique :



qu'il suffit de saponifier par l'eau ou par un alcali :



L'hydratation de ces carbures est plus facile à réaliser que l'hydratation des carbures éthyléniques donnant naissance à un alcool secondaire. C'est pourquoi les alcools tertiaires furent d'abord désignés sous le nom d'*alcools d'hydratation*.

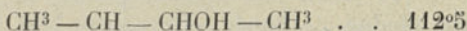
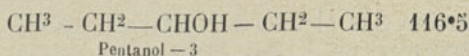
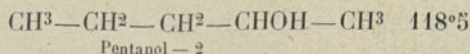
C'est d'ailleurs un mode de formation et non un mode de préparation. Cesont, au contraire les carbures éthyléniques que l'on prépare en déshydratant les alcools tertiaires.

Propriétés physiques. — Les premiers termes des alcools primaires sont liquides jusqu'au terme en C^{10} , le décanol primaire, $C^{10}H^{22}O$ qui fond à $+7^\circ$. Le point d'ébullition de deux homologues diffère en gé-

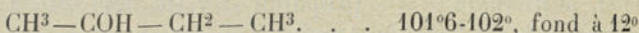
néral de 20°, exception faite du premier terme, le méthanol, H — CH-OH.

Le point de fusion des alcools secondaires est en général plus élevé que celui des alcools primaires possédant la même chaîne carbonée, par contre leur point d'ébullition est moins élevé. Les alcools tertiaires se solidifient plus tôt que les alcools secondaires ainsi, le méthyle — 2 — propanol — 2 est déjà solide et fond à +25°-25°5, leur point d'ébullition est moins élevé que celui des alcools secondaires d'un même nombre d'atomes de carbone. D'une manière générale, on peut dire que pour des alcools renfermant un même nombre d'atomes de carbone, le point de fusion est d'autant plus élevé et la température d'ébullition d'autant plus basse que la chaîne est plus ramifiée. Si nous considérons les points d'ébullition des divers pentanols, nous voyons nettement cette influence de la fonction et de la ramification de la chaîne :

	Points d'ébullition
CH ³ —CH ² —CH ² —CH ² —CH ² OH Pentanol — 1	137°
CH ³ —CH—CH ² —CH ² OH . . . CH ³ Méthyle — 2 — butanol — 4	131°
CH ² OH—CH—CH ² —CH ³ . . . CH ³ Méthyle — 2 — butanol — 1	128°
CH ³ —C—CH ² OH ^ CH ³ CH ³ Diméthyle — 2.2 — propanol — 1	112-113°, fond à 48-50°



Méthyle — 2 — butanol — 3



Méthyle — 2 — butanol — 2

Les premiers termes des alcools possèdent une odeur caractéristique, différente pour chacun d'eux. Les termes élevés sont en général moins odorants. Les premiers termes sont miscibles à l'eau en toutes proportions ; on peut les séparer de leur mélange aqueux par l'addition de carbonate de potasse. Le terme en C⁴ (butanol ou alcool butylique) ne se dissout déjà plus que dans 12 fois son poids d'eau ; et le terme en C⁵ (alcool amylique ou méthyle — 2 — butanol — 2) dans 40 volumes d'eau seulement.

Les alcools sont plus légers que l'eau. Ils possèdent la propriété de dissoudre un grand nombre de substances insolubles dans l'eau, (iode, substances organiques, alcaloïdes, etc...) qui les fait employer comme solvants.

Propriétés chimiques. — Nous étudierons d'abord les réactions communes aux trois classes d'alcools, et ensuite les réactions différentielles de ces trois classes d'alcools.

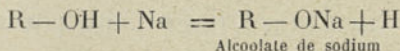
Réactions communes aux trois classes d'alcools

Action de la lumière. — Sous l'influence de la lumière, les alcools sont peu à peu transformés en produits d'oxydation ; c'est ainsi que les alcools primaires donnent des aldéhydes, et que les alcools secondaires donnent des acétones (Neuberg¹).

Action des agents d'hydrogénation. — L'hydrogénation des alcools, par l'acide iodhydrique, fournit le carbure saturé correspondant à l'alcool employé :



Actions des métaux. — Les *métaux alcalins* réagissent à froid, avec énergie, sur les alcools pour dégager de l'hydrogène qui est remplacé par le métal alcalin, avec formation d'un *alcoolate* :

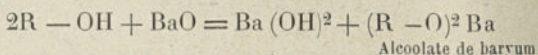


C'est ainsi que le sodium se dissout rapidement dans l'alcool ordinaire, absolu, pour donner de l'éthylate de sodium C^2H^5ONa ; celui-ci peut former avec l'excès d'alcool une ou plusieurs combinaisons moléculaires cristallisées. Pour préparer l'éthylate de sodium pur on dissout le sodium dans un excès d'alcool qu'on chasse par distillation, puis on chauffe le résidu, à 160-180°, dans un courant d'hydrogène pur et sec.

Les *métaux alcalino-terreux* peuvent également former des alcoolates, par l'action des bases alcalino-terreuses sur les alcools primaires et secondaires, à la température du bain-marie :

Hydrocarbures, éthers, alcools.

10

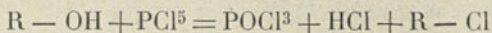


Les alcools tertiaires ne donnent pas cette réaction.

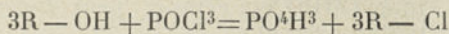
L'aluminium peut aussi donner des alcoolates, du type $(R - O)^3 Al$, par l'action, au bain-marie, des alcools sur l'amalgame d'aluminium (Konvaloff¹) ou encore sur l'aluminium en présence d'iode (Gladstone et Tribe²).

Action des dérivés halogénés du phosphore. — L'action des dérivés halogénés du phosphore sur les alcools, permet de remplacer l'oxhydrile alcoolique par un halogène. On régénère ainsi les dérivés halogénés qui peuvent servir à préparer les alcools.

Avec le pentachlorure de phosphore, la réaction se passe en deux phases ; il se forme d'abord, en même temps que le dérivé chloré, de l'oxychlorure de phosphore et il se dégage de l'acide chlorhydrique :



L'oxychlorure de phosphore peut à son tour réagir sur l'alcool pour le transformer en dérivé chloré :

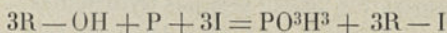


Il se forme toujours en même temps, une certaine quantité d'éther phosphorique, variable avec la température de la réaction et avec la nature de l'alcool.

Dans le cas des alcools tertiaires il peut en outre se former le carbure éthylénique correspondant par suite de la déshydratation de l'alcool sous l'influence du dérivé halogéné du phosphore.

Pour transformer les alcools en dérivés iodés on

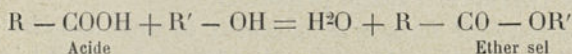
ajoute le phosphore à l'alcool, puis peu à peu l'iode :



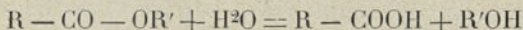
Nous avons déjà vu l'application de cette réaction à la préparation de quelques iodures alcooliques, les iodures de méthyle et d'éthyle, (page 114)

La transformation des alcools en dérivés chlorés ou bromés peut aussi se faire au moyen du trichlorure de phosphore PCl^3 ou du tribromure PBr^3 ; mais nous verrons plus loin (page 184) que ces réactifs donnent aussi lieu à d'autres réactions.

Action des acides. — Les *acides organiques* réagissent sur les alcools avec élimination d'eau, pour donner des *éthers sels* :



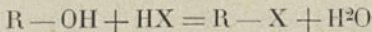
Inversement, l'eau peut agir sur les éthers sels pour régénérer l'acide et l'alcool :



Lorsqu'on met en contact un acide et un alcool il se produit donc un état d'équilibre, que l'on appelle *limite d'éthérification*. Ce phénomène nous servira pour différencier les trois classes d'alcool.

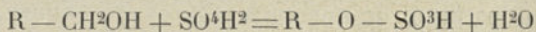
Les *acides minéraux*, sauf les acides oxydants, comme l'acide azotique, l'acide azoteux, l'acide hypochloreux, etc., peuvent également réagir sur les alcools pour former des éthers sels.

C'est ainsi que les hydracides fournissent avec les alcools, les dérivés halogénés correspondants :



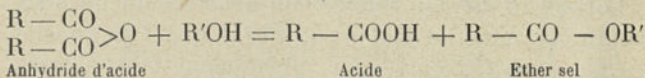
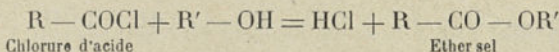
Les dérivés monohalogénés peuvent donc être considérés comme les éthers sels des hydracides.

L'acide sulfurique ne forme d'éthers sels isolables qu'avec les alcools primaires :



Cette réaction peut être utilisée pour séparer un alcool primaire mélangé d'alcools secondaires ou tertiaires. Pour cela on met en contact, à froid, l'alcool et l'acide sulfurique. On traite le mélange par l'eau glacée, l'éther sulfurique se dissout, tandis que les alcools secondaires ou tertiaires, ou leurs produits de destruction restent insolubles. On les décante, et on chauffe la liqueur aqueuse avec un léger excès d'alcali pour régénérer l'alcool primaire.

Action des chlorures d'acides et des anhydrides d'acides. — Les chlorures d'acides et les anhydrides d'acides réagissent sur les alcools pour former des éthers sels :

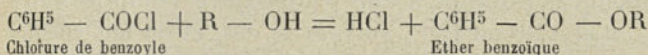


Ces réactions constituent le meilleur mode de préparation des éthers sels organiques.

L'alcool est ajouté, goutte à goutte, à froid, au chlorure ou à l'anhydride d'acide ; on chauffe ensuite quelques instants, on lave à l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de soude de façon à enlever l'excès d'acide, on décante l'éther sel insoluble, on le sèche et on le distille.

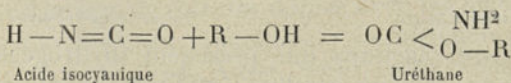
Il est important d'ajouter l'alcool au chlorure d'acide et non le chlorure d'acide à l'alcool, surtout lorsqu'on opère avec les alcools tertiaires, afin d'éviter l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool. Il faut en outre, lors du lavage avec la solution diluée de carbonate de soude, éviter un excès de ce dernier qui pourrait détruire l'éther sel pour régénérer l'alcool et l'acide :

L'action du *chlorure de benzoyle* sur les alcools, qui fournit des éthers benzoïques bien cristallisés, est souvent employée pour l'identification des alcools ou pour leur purification :



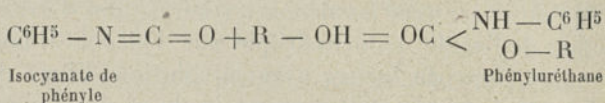
Pour effectuer la réaction on dissout le chlorure de benzoyle dans la pyridine et on ajoute peu à peu et en refroidissant, la quantité équimoléculaire d'alcool. Le chlorure de benzoyle forme avec la pyridine une combinaison d'addition qui réagit quantitativement sur l'alcool pour le transformer en éther benzoïque. On laisse quelque temps en contact, puis on verse le tout dans un excès d'eau qui précipite l'éther benzoïque ; on lave et on fait cristalliser dans un dissolvant approprié.

Action de l'acide isocyanique et des isocyanates. — L'acide isocyanique réagit sur les alcools pour donner des *uréthanes* :



Les éthers isocyaniques donnent naissance à des Hydrocarbures, éthers, alcools. 10.

uréthanes substituées. C'est ainsi que l'isocyanate de phényle fournit des *phényluréthanes* :



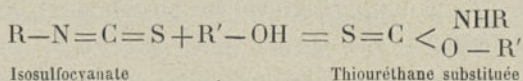
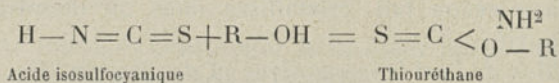
Les phényluréthanes sont en général des corps bien cristallisés ; aussi, se sert-on souvent de la réaction de l'isocyanate de phényle pour l'identification des alcools.

On met en présence des proportions équimoléculaires d'alcool et d'isocyanate de phényle, on chauffe quelques instants, à une température comprise entre 100 et 120° ou 150°, suivant le cas, et on fait ensuite cristalliser dans un solvant approprié.

Lorsque l'alcool ne se mélange pas à l'isocyanate de phényle, la réaction peut être effectuée au sein de la pyridine.

La formation des phényluréthanes est favorisée par la présence d'une trace de sodium.

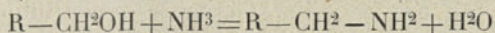
L'*acide isosulfocyanique* et les *isosulfocyanates*, réagissent d'une manière analogue pour donner des thiouréthanes simples ou substitués :



Les six réactions qui précèdent (hydrogénation, action des métaux alcalins, action des dérivés halogénés du phosphore, action des acides des chlorures

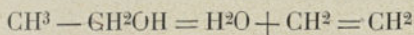
et des anhydrides d'acides, action de l'isocyanate de phényle) peuvent être regardées comme les réactions les plus caractéristiques de la fonction alcool.

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque réagit sur les alcools, en présence d'oxydes non réductibles comme l'alumine, l'oxyde de chrome, l'oxyde de thorium, l'acide titanique, à la température de 300-380°, pour donner des amines primaires (P. Sabatier et Mailhe³) :



Action des déshydratants. — Les agents de déshydratation (acide sulfurique, anhydride phosphorique, chlorure de zinc) peuvent enlever une molécule d'eau aux alcools pour donner des carbures éthyléniques.

Les alcools secondaires se déshydratent plus facilement que les alcools primaires, et les alcools tertiaires plus facilement que les alcools secondaires. Nous avons vu (page 47) que cette réaction permet de préparer les carbures éthyléniques et en particulier l'éthylène par déshydratation de l'alcool ordinaire :



Action des sels minéraux. — Certains sels minéraux, et en particulier le chlorure de calcium peuvent former avec les alcools des combinaisons moléculaires.

Le chlorure de calcium donne avec les alcools des combinaisons bien cristallisées, immédiatement décomposées par l'eau. Aussi, faut-il éviter l'emploi du chlorure de calcium pour dessécher les alcools.

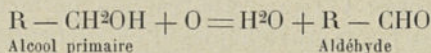
Caractères distinctifs des trois classes d'alcools

Nous avons vu que la saponification d'un dérivé monohalogéné fournit un alcool primaire secondaire ou tertiaire, suivant que l'halogène est lui-même fixé sur un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. Mais, ce mode de formation ne peut nous servir pour déterminer la nature de la fonction alcool. C'est, au contraire, l'alcool obtenu qui fixe le plus souvent la constitution du dérivé halogéné correspondant.

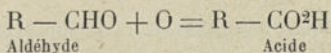
Les principaux procédés qui permettent de différencier les alcools primaires des alcools secondaires et des alcools tertiaires sont les suivants :

Oxydation. — L'oxydation des *alcools primaires* fournit, suivant le degré d'oxydation, un aldéhyde ou un acide.

Une oxydation ménagée fournit l'aldéhyde correspondant :

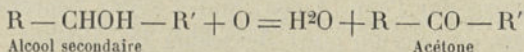


Une oxydation plus avancée transforme l'aldéhyde en acide :



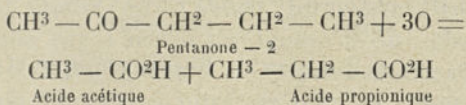
L'oxydation ne peut aller plus loin sans détruire la molécule organique.

L'oxydation des *alcools secondaires* fournit les acétones correspondantes :

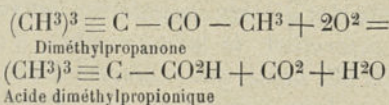


Une oxydation plus avancée fournit deux molécules d'acides dont la somme des atomes de carbone est égale à la somme des atomes de carbone de la cétone. Lorsque les radicaux R et R' sont différents, on peut prévoir la formation de 4 acides différents, suivant que le groupement CO reste fixe à l'un ou l'autre des radicaux.

Suivant M. Popoff¹, le groupement CO reste toujours uni au résidu le moins carboné, c'est ainsi que la pentanone — 2 donnera les acides acétique et propionique :



Dans le cas où la fonction cétone est voisine d'un carbone tertiaire elle reste fixée sur ce dernier, même si la chaîne est plus longue; la diméthylpropanone, par exemple, fournira de l'acide diméthylpropionique :



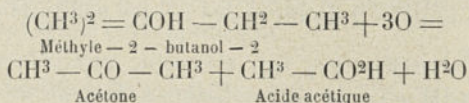
D'après Wagner¹, au contraire, il se forme toujours les quatre acides que l'on peut prévoir.

En réalité, la réaction se passe, en majeure partie, conformément à la règle de Popoff¹.

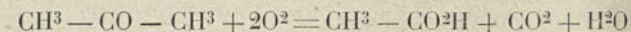
L'oxydation des *alcools tertiaires* ne peut donner ni aldéhyde ni cétone. Une oxydation énergique provoque la rupture de la molécule pour donner tout d'abord une molécule d'acide et une molécule de

cétone, dont la somme des atomes de carbone est égale à celle de l'alcool primitif; la cétone peut à son tour donner deux molécules d'acides, ainsi qu'il a déjà été dit, de sorte que finalement on obtient trois acides dont la somme des atomes de carbone est égale à celle de l'alcool oxydé.

Ainsi, l'oxydation du méthyle — 2 — butanol — 2, fournira d'abord de l'acétone ordinaire et de l'acide acétique :



Puis l'acétone donnera de l'acide acétique et du gaz carbonique :



En résumé : *l'oxydation des alcools primaires fournit des aldéhydes et des acides qui renferment le même nombre d'atomes de carbone.*

L'oxydation des alcools secondaires donne des acétone qui renferment le même nombre d'atomes de carbone, puis des acides qui renferment chacun moins d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

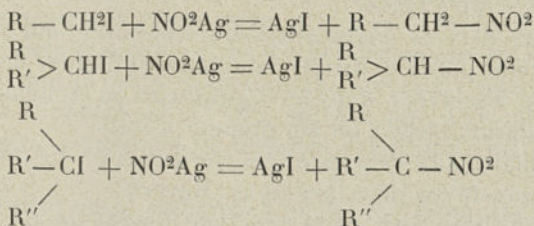
L'oxydation des alcools tertiaires ne fournit ni aldéhyde, ni acétone, mais seulement des acides qui renferment moins d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

L'agent d'oxydation le plus souvent employé pour effectuer cette réaction est le chromate de potassium en solution aqueuse acidulée par l'acide sulfurique. On peut aussi se servir d'une solution aqueuse de per-

manganate de potassium à 2 ou 3 0/0 ; ou encore d'acide nitrique dilué. L'oxydation des alcools peut encore être réalisée par catalyse, en présence de cuivre finement divisé (Sabatier et Senderens², Bouveault⁵), ou d'oxydes non réductibles comme la silice, l'acide molybdique, l'acide vanadique (Sabatier et Mailhe²), ou encore de la braise (Lemoine¹).

Cette méthode est assez longue, et exige une assez grande quantité de substance ; aussi, lui préfère-t-on généralement l'une des deux suivantes :

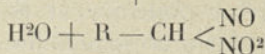
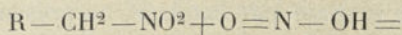
Formation des nitrols et des acides nitroliques. — L'alcool étudié est d'abord transformé en iodure alcoolique par l'action de l'iode et du phosphore. L'iodure alcoolique est traité par l'azotite d'argent qui donne un dérivé nitré, et non un éther nitreux comme on devrait s'y attendre (1). On obtient ainsi des dérivés nitrés primaire, secondaire et tertiaire, ainsi que l'expriment les équations suivantes :



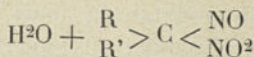
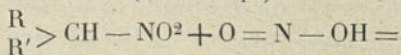
On voit que les dérivés provenant des alcools primaire et secondaire seuls, renferment encore de l'hydrogène sur le carbone qui supportait la fonction

(1) L'azotate d'argent ne réagit pas ici sous la forme $O = N = OAg$, mais sous la forme tautomère $AgNO^2$.

alcool. Mis en présence d'acide azoteux ils fournissent des dérivés nitrosés :



Dérivé nitré nitrosé primaire
(Acide nitrolique)



Dérivé nitré nitrosé secondaire
(Nitrol)

tandis que les dérivés nitrés tertiaires ne réagissent pas.

Les dérivés nitrés nitrosés primaires, qui renferment encore un atome d'hydrogène au voisinage des deux radicaux acides NO et NO², se dissolvent dans les alcalis avec une coloration rouge ; on les nomme *acides nitroliques*.

Les dérivés nitrés nitrosés secondaires, qui ne renferment plus d'hydrogène ne peuvent donner de sels ; ils se dissolvent dans le chloroforme en donnant une coloration bleue ; on les nomme *nitrols*.

Quant aux dérivés nitrés tertiaires ils ne donnent aucune de ces deux réactions (Meyer²).

Pour effectuer cette réaction il suffit de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de substance. On opère ainsi :

L'alcool est transformé en dérivé iodé par l'action de l'iode et du phosphore. Le dérivé iodé (0 gr. 2) est introduit avec de l'azotite d'argent (0 gr. 5) dans un tube à essai portant une tubulure latérale.

Le mélange s'échauffe spontanément ; on chauffe

légèrement pour terminer la réaction, puis on distille le dérivé nitré formé. On recueille ainsi une ou deux gouttes de liquide ; on lui ajoute 2 gouttes de lessive de soude, 2 cm³ d'eau et 0 gr. 01 d'azotite de sodium. On acidule par l'acide chlorhydrique qui met en liberté l'acide azoteux ; celui-ci réagit sur le dérivé nitré pour le transformer en acide nitrolique ou en nitrol, suivant le cas. On alcalinise de nouveau et on ajoute du chloroforme.

Si l'alcool est primaire la liqueur alcaline présente une coloration rouge.

Si l'alcool est secondaire le chloroforme se colore en bleu.

Si l'alcool est tertiaire, il ne se produit aucune de ces deux réactions.

Vitesse et limite d'éthérisation des alcools. — Nous avons vu (page 171) que lorsqu'on fait réagir un acide sur un alcool il se produit un éther sel avec élimination d'eau, et que, réciproquement, l'eau peut décomposer cet éther pour régénérer l'acide et l'alcool. Lorsque la proportion d'éther décomposé est égale à la quantité qui se forme on dit que l'on a atteint la *limite d'éthérisation*. Or, suivant que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire, cette limite est différente.

On peut aussi rechercher quelle est, dans des conditions déterminées, la quantité d'alcool éthérisée par un acide, dans l'espace d'une heure, et prendre cette quantité comme mesurant la *vitesse d'éthérisation*.

La vitesse d'éthérisation ainsi définie est, pour les alcools primaires, plus grande que la vitesse d'éthéri-

fication des alcools secondaires, et celle-ci plus grande que la vitesse d'éthérisation des alcools tertiaires (Mentschutkine²).

Ces différences peuvent être mises à profit pour la diagnose des alcools. On procède ainsi :

On fait un mélange en proportions équimoléculaires d'alcool rigoureusement sec et d'acide acétique pur (fusible à 16°7). On introduit un poids déterminé du mélange (1 à 2 grammes) dans de petites ampoules qui sont fermées à la lampe. On chauffe à 155° dans un bain d'huile de vaseline ou de glycérine.

Pour déterminer la limite d'éthérisation on chauffe pendant un temps qui varie de 150 à 200 heures. On laisse refroidir et on brise l'ampoule sous l'eau ; on agite et on détermine au moyen d'une liqueur alcaline titrée la quantité d'acide qui a disparu. Elle représente la quantité d'acide combiné, celle-ci, rapportée à 100 grammes, donne la limite d'éthérisation.

Pour obtenir la vitesse d'éthérisation, on chauffe pendant une heure et on détermine comme précédemment la quantité d'acide combiné ; celle-ci rapportée à 100 grammes, donne la vitesse d'éthérisation.

On obtient ainsi les chiffres suivants :

	Limite d'éthérisation	Vitesse
Alcools primaires	66,6 à 67,4	44,5 à 46,7
Alcools secondaires	58,7 à 63,1	16,9 à 16,5
Alcools tertiaires	0,8 à 6,6	0,9 à 2,2

Ces chiffres ne sont naturellement comparables que pour un même acide et une même température. La vitesse d'éthérisation s'accroît notablement quand la

température s'élève ; quant à la limite elle est sensiblement la même, mais elle est atteinte après un temps d'autant plus long que la température est plus basse.

Ils sont en outre influencés par les autres fonctions de la molécule. C'est ainsi que pour un alcool polyatomique, la limite et la vitesse d'éthérisation ne seront pas les mêmes pour toutes les fonctions alcool de même nature. Mais, le plus souvent, ces quantités restent du même ordre.

Les acides minéraux ne se comportent pas comme les acides organiques. La limite s'abaisse lorsque la proportion d'eau ajoutée au mélange augmente, mais au lieu de tendre vers zéro, la réaction s'arrête brusquement à partir du terme où les acides minéraux forment avec l'eau certains hydrates définis (Villiers¹).

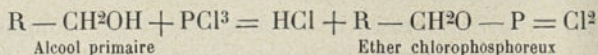
La détermination de la vitesse d'éthérisation constitue un moyen rapide de diagnose des alcools. Elle exige peu de substance ; de plus, celle-ci n'est pas perdue, car la saponification de l'éther sel permet de régénérer l'alcool.

La *vitesse initiale d'éthérisation* des alcools, définie par la courbe obtenue en portant en ordonnées les quantités % d'alcool éthérisé et en abscisses les temps, diffère de la vitesse d'éthérisation mesurée comme il vient d'être indiqué (A. Michael et Wolgast¹). Elle est maximum pour les alcools primaires et minimum pour les alcools secondaires. La vitesse initiale d'éthérisation des alcools tertiaires est plus grande que celle des alcools secondaires. De plus, la vitesse initiale d'éthérisation n'est pas constante pour une même classe d'alcool ; dans le cas des alcools primaires, elle croît avec le poids moléculaire, sauf pour

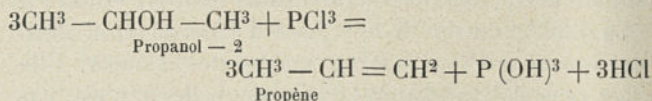
l'alcool méthylique dont la vitesse initiale d'éthérisation est supérieure à celle de l'alcool éthylique.

Action du trichlorure de phosphore. — Le trichlorure de phosphore se comporte différemment suivant qu'il réagit sur un alcool primaire secondaire ou tertiaire.

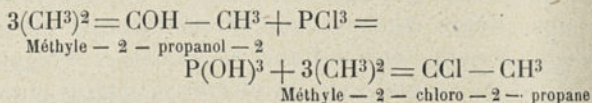
D'après Jarochenko¹, les *alcools primaires* fournissent en majeure partie (80 0/0) des éthers chlorophosphoreux :



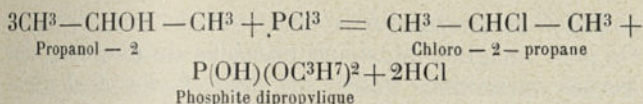
Les *alcools secondaires* donnent surtout des carbures éthyléniques (80 0/0) ; ainsi, le propanol — 2 fournit du propène :



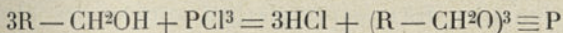
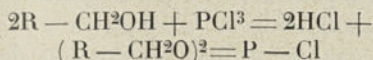
Les *alcools tertiaires* sont transformés en dérivés halogénés correspondants : le méthyle — 2 — propanol — 2 fournit ainsi le méthyle — 2 — chloro — 2 — propane :



D'après Milobendzky¹, l'action du trichlorure de phosphore sur les alcools secondaires fournit aussi les dérivés halogénés correspondants, si l'on a soin d'éviter toute élévation de température ; il se forme en même temps des diéthers phosphoreux :



Les alcools primaires peuvent aussi former des éthers chlorophosphoreux et des triéthers phosphoreux, suivant les proportions relatives d'alcool et de trichlorure de phosphore qui se trouvent en présence :

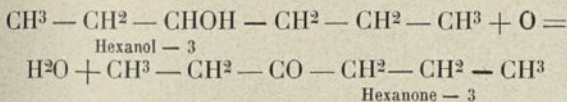


Pratiquement, ces réactions ne sont pas utilisées pour la diagnose des alcools.

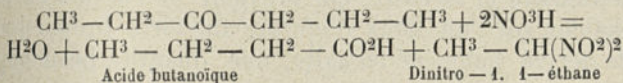
Réaction particulière aux alcools secondaires. — Pour caractériser les alcools secondaires on peut encore utiliser la réaction de Chancel¹.

Les alcools secondaires, oxydés par l'acide nitrique concentré, fournissent un acide et un dérivé dinitré primaire. Ces dérivés dinitrés donnent avec la potasse des sels jaunes, peu solubles, caractéristiques.

Ainsi, l'hexanol — 3 fournit d'abord de l'hexanone — 3 :



que l'acide nitrique décompose pour donner de l'acide butanoïque (ou butyrique) et du dinitro — 1. 1 — éthane :



Réactions particulières aux alcools tertiaires. — On peut imaginer plusieurs procédés de diagnose des alcools tertiaires, basés sur leur facile déshydratation.

Lorsqu'on chauffe un alcool tertiaire avec du sulfure de carbone et du brome, il se forme de l'acide sulfurique facile à caractériser. Les alcools primaires et secondaires plus difficiles à déshydrater ne donnent pas une trace d'acide sulfurique.

On peut encore utiliser la réaction des carbures éthyléniques, formés par déshydratation des alcools tertiaires, sur le sulfate mercurique (voyez carbures éthyléniques) (Denigès³).

Passage d'une fonction alcool à une autre fonction alcool

Nous avons vu (page 107) que lorsqu'on chauffe les dérivés halogénés primaire, secondaire ou tertiaire on obtient un mélange de ces trois dérivés halogénés.

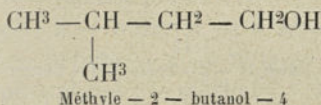
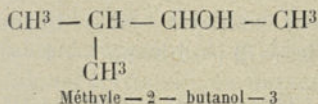
Il est donc possible de passer de l'une à l'autre classe d'alcool. Il suffit pour cela de transformer un alcool en dérivé halogéné, de soumettre ce dernier à l'action de la chaleur, et, après avoir séparés les dérivés halogénés formés, de saponifier le dérivé halogéné correspondant à l'alcool que l'on se propose d'obtenir.

Mais, le mélange des dérivés halogénés primaire, secondaire et tertiaire, qui provient de l'action de la chaleur sur l'un deux renferme une forte proportion de dérivé halogéné tertiaire, une quantité beaucoup

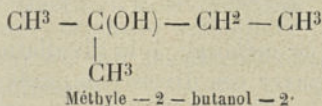
plus faible de dérivé halogéné secondaire et très peu de dérivé halogéné primaire.

La transformation d'un alcool tertiaire en alcool secondaire, puis en alcool primaire sera donc plus difficile que le passage inverse.

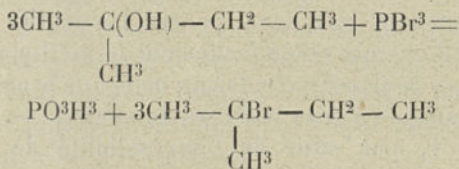
Passage de la fonction alcool tertiaire aux fonctions alcool secondaire et primaire. — Proposons-nous par exemple d'obtenir le méthyle — 2 — butanol — 3 (alcool secondaire) et le méthyle — 2 — butanol — 4 (alcool primaire) :



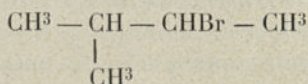
à partir du méthyle — 2 — butanol — 2 (alcool tertiaire).



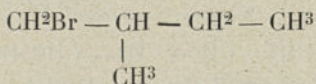
Nous traiterons ce dernier par le bromure de phosphore, ce qui fournit le méthyle — 2 — bromo — 2 — butane.



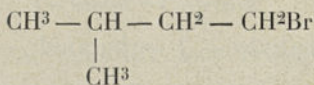
Le méthyle — 2 — bromo — 2 — butane, chauffé 8 heures à 220°, donne un mélange de dérivés halogénés dans lequel on retrouve environ 75 à 80 0/0 de bromure tertiaire inaltéré, 15 à 20 0/0 de bromure secondaire (méthyle — 2 — bromo — 3 — butane) :



et 1 à 4 0/0 seulement d'un mélange des deux bromures primaires (méthyle — 2 — bromo — 1 — butane et méthyle — 2 — bromo — 4 — butane) :



Méthyle — 2 — bromo — 1 — butane



Méthyle — 2 — bromo — 4 — butane

On soumet ce mélange à la distillation fractionnée de façon à séparer ces divers composés.

Pour obtenir le méthyle — 2 — butanol — 3 et le méthyle — 2 — butanol — 4 il suffit maintenant de saponifier les dérivés halogénés correspondants ainsi qu'il a déjà été dit (page 153).

Remarquons que dans ce cas particulier il sera possible d'obtenir assez facilement le méthyle — 2 — butanol — 3 (alcool secondaire); mais que le méthyle — 2 — butanol — 4 sera mélangé de méthyle — 2 — butanol — 1, par suite de l'impossibilité de séparer

complètement les deux bromures primaires, le méthyle — 2 — bromo — 1 — butane et le méthyle — 2 — bromo — 4 — butane. Et, d'une manière générale, le passage d'un alcool tertiaire ou secondaire à un alcool primaire est toujours beaucoup plus difficile que le passage d'un alcool tertiaire à l'alcool secondaire correspondant.

Passage de la fonction alcool primaire aux fonctions alcool secondaire et tertiaire. — Proposons-nous maintenant de réaliser l'opération inverse de la précédente ; c'est-à-dire l'obtention du méthyle — 2 — butanol — 3 (alcool secondaire) et du méthyle — 2 — butanol — 2 (alcool tertiaire), au moyen du méthyle — 2 — butanol — 4 (alcool primaire).

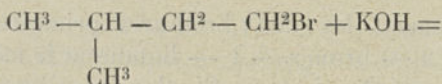
Le méthyle — 2 — butanol — 4 sera transformé en méthyle — 2 — bromo — 4 — butane par l'action du bromure de phosphore ; le méthyle — 2 — bromo — 4 — butane, chauffé à 220°, fournira 75 à 80 0/0 de méthyle — 2 — bromo — 2 — butane (bromure tertiaire) et 15 à 20 0/0 de méthyle — 2 — bromo — 3 — butane (bromure secondaire), qu'il suffit de saponifier pour obtenir les alcools tertiaire et secondaire correspondants.

Ce procédé fournit l'alcool tertiaire avec un assez bon rendement, mais il donne peu d'alcool secondaire. Pour l'obtention de ce dernier il est préférable de procéder de la façon suivante :

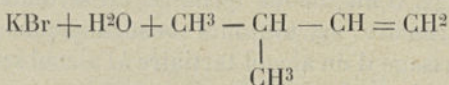
L'alcool primaire est transformé en dérivé halogéné, de la même façon que précédemment. Le méthyle — 2 — bromo — 4 — butane, traité par la potasse alcoolique fournit le carbure éthylénique correspondant ou méthyle — 2 — butène :

Hydrocarbures, alcools et éthers.

11.

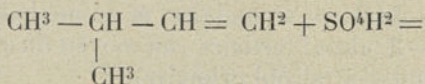


Méthyle - 2 - bromo - 4 - butane

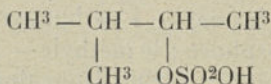


Méthyle - 2 - butène

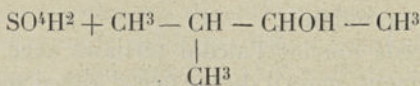
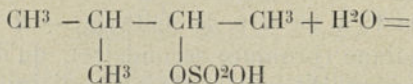
Le méthyle - 2 - butène, hydraté par l'acide sulfurique, conduit à un alcool secondaire, le méthyle - 2 - butanol - 3 :



Méthyle - 2 - butène



Sulfate acide de métho - 2 - butyle



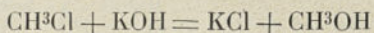
Méthyle - 2 - butanol - 3

On peut, par cette série de réactions, transformer aussi le méthyle - 2 - butanol - 3 (alcool secondaire) en méthyle - 2 - butanol - 2 (alcool tertiaire). On sait en effet que si on traite le dérivé halogéné correspondant au méthyle - 2 - butanol - 3 par la potasse alcoolique, l'hydrogène éliminé est celui qui est fixé

Il a été étudié et caractérisé par Dumas et Peligot². La synthèse en a été réalisée en 1857 par Berthelot¹².

Il se rencontre à l'état libre dans l'acore et dans les fruits de l'héraclum ; on le trouve à l'état d'éthers dans un grand nombre de produits naturels, essence de gaulthéria, vanilline, eugénol, etc.

La *synthèse* de l'alcool méthylique se fait en chauffant le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthyle avec une solution aqueuse de carbonate de potassium ou de soude caustique, à la température de 150° :



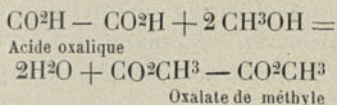
Préparation. — L'alcool méthylique se retire des produits de la distillation sèche du bois.

La distillation sèche du bois fournit : des produits acides (acide acétique, phénols, etc...), des produits basiques (pyridine, amines, etc...), et des produits neutres (carbures, alcool méthylique, acétone, etc...).

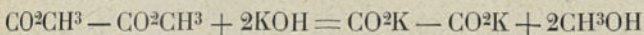
La portion aqueuse renferme de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone, et d'autres produits en plus faible proportion. On la traite par la chaux et on distille. Les produits neutres et basiques seuls, peuvent distiller ; les produits basiques, qui sont d'ailleurs en faible quantité, pourraient être éliminés par une nouvelle distillation en présence d'un acide. L'alcool aqueux obtenu est déshydraté par la chaux vive et rectifié dans des appareils à colonne.

L'alcool méthylique ainsi préparé renferme toujours un peu d'acétone qu'il est impossible d'éliminer complètement par distillation fractionnée. Il est suffisant pour les usages industriels.

Pour l'obtenir tout à fait pur on peut le transformer en éther oxalique :



qui cristallise et qui peut être préparé dans un grand état de pureté. Il suffit de saponifier l'oxalate de méthyle pur pour obtenir l'alcool méthylique pur :

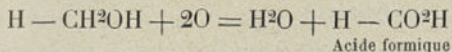
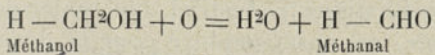


Propriétés. — L'alcool méthylique est un liquide mobile d'odeur agréable. Il bout à 65°8. Sa densité à 0° est de 0,842. Il se mêle à l'eau en toutes proportions et avec contraction.

Il commence à se décomposer vers 400°. Au rouge, il fournit de l'oxyde de carbone, du méthane, de l'acétylène et des produits de condensation de l'acétylène.

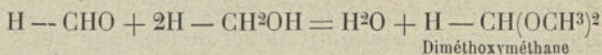
Hydrogéné par l'acide iodhydrique il donne le méthane.

L'oxydation de l'alcool méthylique, par l'oxygène, en présence de la mousse de platine, du cuivre, du coke, à chaud, fournit, suivant la proportion d'oxygène, du méthanal ou aldéhyde méthylique, ou de l'acide formique :



La première de ces réactions est utilisée pour la préparation industrielle de l'aldéhyde formique (Trillat¹).

Certains oxydants, comme le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, agissent sur l'alcool méthylique pour donner l'acétal méthylique de l'aldéhyde formique ou diméthoxyméthane. L'alcool méthylique est d'abord transformé en méthanal, lequel réagit sur deux molécules d'alcool pour donner le diméthoxyméthane (*méthylal*) :



Ce dernier composé se produit aussi lorsqu'on électrolyse la solution aqueuse d'alcool méthylique, additionnée d'acide sulfurique (Renard ⁴).

Le chlore attaque énergiquement l'alcool méthylique pour donner finalement un corps cristallisé CHCl^3O .

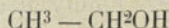
Les métaux alcalins se dissolvent dans l'alcool méthylique pour former des méthylates CH^3OM , cristallisés.

Certains chlorures métalliques se combinent à l'alcool méthylique, le chlorure de calcium fournit un composé cristallisé en tables $\text{CaCl}^2 + 4\text{CH}^4\text{O}$, non décomposé à 100° .

L'alcool méthylique sert à la préparation de quelques éthers minéraux (chlorure, sulfate), utilisés par l'industrie ; et pour la fabrication de certains vernis. L'alcool méthylique industriel, qui renferme encore de l'acétone, est aussi employé pour la dénaturation de l'alcool ordinaire.

Éthanol

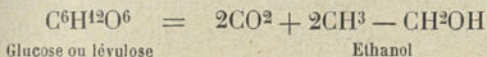
Alcool ordinaire, Alcool éthylique, Esprit de vin, Alcool vinique.



L'alcool éthylique est le plus anciennement connu et le plus répandu des alcools. Il a été signalé par les Arabes au Moyen Age, et décrit par Arnauld de Villeneuve¹, au XII^e siècle. Sa composition a été fixée par de Saussure¹, et sa fonction chimique définitivement établie par Dumas et Boullay³ en 1827.

La *synthèse* en a été effectuée par Berthelot¹³ en 1854, par l'intermédiaire de l'éthylène (voyez page 161) ; elle peut aussi être réalisée au moyen de l'éthane chloré, bromé ou iodé que l'on traite par l'acétate ou par l'oxyde d'argent.

Préparation. — L'alcool se prépare en faisant fermenter les liquides sucrés. La réaction qui donne naissance à l'alcool est la suivante :



Les liqueurs sucrées qui servent à la préparation de l'alcool ont des origines très diverses ; elles peuvent provenir d'un fruit sucré, d'une substance amylacée, de la cellulose, qui sont d'abord transformées en glucose ou lévulose, sous l'influence de ferments spéciaux comme la diastase, ou simplement par l'action hydratante de l'acide sulfurique dilué.

Les matières premières les plus fréquemment utilisées

sont la betterave, l'orge, le maïs, le riz et le raisin ; la cellulose est moins employée car elle ne fournit que 12 0/0 d'alcool (soit 25 0/0 environ du rendement théorique).

Les levures qui peuvent produire la fermentation alcoolique sont assez nombreuses ; on s'attache à cultiver les levures qui réalisent la transformation du glucose en alcool le plus rapidement possible ; et on s'efforce d'éviter la présence de ferments étrangers qui provoquent la fermentation du glucose en d'autres produits que l'alcool. C'est à ces ferments étrangers, que l'on n'a pas encore trouvé le moyen de supprimer complètement sans nuire aux ferments alcooliques, qu'est due la formation des différentes substances (glycérine, alcools amyliques, acide succinique etc.) qui se rencontrent dans l'alcool brut.

Les liqueurs alcooliques obtenues par fermentation ne renferment pas en général plus de 10 0/0 d'alcool. On en retire l'alcool par distillation fractionnée au moyen des appareils à colonne de Savalle¹. Quelle que soit la puissance de l'appareil de rectification l'alcool obtenu conserve toujours au moins 4 à 5 0/0 d'eau ; il constitue alors l'alcool à 95-96° du commerce.

Pour obtenir l'alcool anhydre (*alcool absolu*), on fait digérer l'alcool à 95° avec la chaux vive, deux à trois heures à l'ébullition, et on distille. Il est préférable de terminer la déshydratation à la baryte BaO qui porte avec elle son contrôle, la baryte en effet se dissout dans l'alcool anhydre à l'état d'alcoolate $(C^2H^5O)^2Ba$ qui est décomposé par la moindre trace d'eau avec précipitation d'hydrate de baryte $Ba(OH)^2$.

Dans l'industrie on prépare l'alcool absolu en déshydratant l'alcool ordinaire par le sodium. On obtient ainsi un alcool suffisamment concentré pour les besoins industriels, mais qui n'est pas rigoureusement absolu.

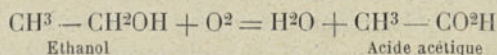
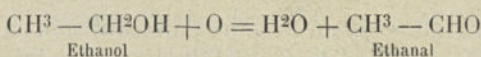
La présence de l'eau dans l'alcool absolu peut se reconnaître, ainsi que nous le disions plus haut, au moyen de l'alcoolate de baryte ; ou encore, au moyen du sulfate de cuivre anhydre blanc, qui devient bleu par hydratation.

Propriétés. — L'alcool est un liquide mobile, d'odeur agréable, de saveur brûlante. Il devient visqueux à -80° . Il bout à $78^{\circ}3$. Sa densité à 0° est de 0,806025. Sa chaleur spécifique à 20° est de 0,60. Il se mélange à l'eau en toutes proportions et avec contraction, celle-ci est maxima avec 52,3 volumes d'alcool et 47,7 volumes d'eau ; on obtient ainsi 96,35 volumes au lieu de 100. Il dissout un grand nombre de substances, résines, alcaloïdes, vernis, huile de ricin, huile de croton, chlorures de fer, de mercure, etc. Il brûle avec une flamme jaunâtre.

L'alcool commence à se décomposer vers $500-600^{\circ}$. Sa décomposition pyrogénée fournit d'abord de l'eau et de l'éthylène, puis de l'hydrogène et de l'aldéhyde, ces derniers pouvant à leur tour donner des produits de transformation très divers.

Chauffé à 280° , avec une solution aqueuse saturée d'acide-iodhydrique l'alcool éthylique est réduit à l'état d'éthane.

L'oxydation de l'alcool éthylique par l'oxygène, en présence de la mousse de platine, à chaud, fournit suivant la proportion d'oxygène, de l'aldéhyde ou de l'acide acétique :



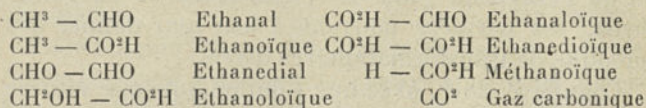
Chacun de ces composés peut en outre réagir sur l'alcool, le premier pour donner l'*acétal* ordinaire $\text{CH}^3 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$, le second pour donner de l'acétate d'éthyle $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

C'est aussi l'oxydation de l'alcool que réalise un cryptogame particulier, le *mycoderma aceti*, lors de la transformation du vin en vinaigre.

L'acide chromique et l'acide permanganique, en solution diluée, fournissent aussi de l'aldéhyde puis de l'acide acétique.

En liqueur alcaline le permanganate réalise une oxydation plus profonde et transforme l'alcool en acide oxalique.

L'acide azotique réagit d'une façon spéciale. Lorsqu'on dispose dans une éprouvette des couches successives d'acide nitrique fumant, d'eau et d'alcool, on réalise une oxydation lente qui donne naissance à tous les termes possibles de l'oxydation de l'alcool :

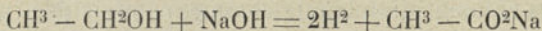


Il se forme en outre du nitrite d'éthyle, par suite de la réduction de l'acide nitrique.

Si l'on fait réagir l'acide azotique sur l'alcool en présence d'un métal comme l'argent ou le mercure on obtient des composés azotés qui sont connus sous

le nom de *fulminates*. Ils répondent à la formule $C^2N^2O^2M'$ ou $CNOM$. Ce sont des sels de la carboxime $C \equiv N - OH$ ou $C = N - OH$, c'est à dire de l'oxime correspondant à l'oxyde de carbone. Ces corps détonent sous le choc et servent d'amorces pour les capsules métalliques.

Les hydrates alcalins peuvent aussi jouer le rôle d'oxydants vis à vis de l'alcool. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'alcool sur la soude chauffée à 250° , il se forme de l'acétate de sodium :



Le chlore réagit sur l'alcool pour donner l'acétal éthylique du chloral $CCl^3 - CH(OC^2H^5)^2$, qu'il suffit d'hydrolyser pour obtenir le chloral $CCl^3 - CHO$.

Le brome réagit d'une manière analogue. L'iode se dissout dans l'alcool, la solution s'altère peu à peu avec formation d'acide iodhydrique et de divers produits peu étudiés.

Les métaux alcalins se dissolvent dans l'alcool pour donner des éthylates cristallisés, $CH^3 - CH^2OM$. L'alcool peut aussi former des alcoolates avec les métaux alcalino-terreux $(CH^3 - CH^2O)^2 M$; et avec l'aluminium $(CH^3 - CH^2O)^3 Al$, ce dernier distille à $207-209^\circ$ sous 12 mm.

Recherche de l'alcool éthylique. — L'alcool peut être caractérisé par sa transformation en iodoforme; pour cela on ajoute de l'iode à la liqueur examinée et on alcalinise, l'iodoforme est précipité et se reconnaît facilement à son odeur. Mais il ne faut pas perdre de vue que d'autres corps, comme l'acétone ordinaire et toutes les méthylcétones, peuvent aussi donner de

l'iodoforme dans ces conditions. Le moyen le plus sûr consiste à transformer l'alcool en un dérivé commode à préparer et dont la constante physique soit facile à déterminer ; on peut par exemple former le *phényluréthane* $C^6H^5 - NH - CO - OC^2H^5$, fusible à 52° .

Le dosage de l'alcool éthylique se fait ordinairement en prenant la densité de la liqueur alcoolique séparée par distillation.

Usages. — L'alcool éthylique est très employé. Il entre dans la composition des vins et des spiritueux. Il sert comme dissolvant, comme combustible, pour la préparation des éthers éthyliques (chlorure, bromure, iodure et sulfate d'éthyle), du chloroforme, du chloral, etc...

Propanols



Propanol — 1, *Alcool propylique normal*, $CH^3 - CH^2 - CH^2OH$. — Il a été découvert par Chancel² dans les résidus de la distillation des esprits de marc. La synthèse en a été faite au moyen du chloro — 1 — propane.

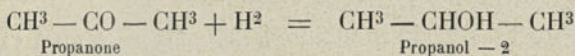
Il se forme dans la fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus*.

On le retire des résidus de rectification de l'alcool ordinaire.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur est voisine de celle de l'éthanol. Il bout à $97^\circ,4$. Sa densité à 0° est de 0,8205. Il se mélange à l'eau en toutes proportions.

Propanol — 2, Alcool isopropylique, Diméthylcarbinol, $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$. — Il a d'abord été obtenu par Berthelot¹⁴ en hydratant le propène au moyen de l'acide sulfurique.

On le prépare en hydrogénant l'acétone au moyen de l'amalgame de sodium (Friedel²):



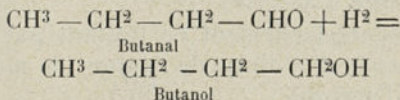
Il se forme en même temps de la pinacone $(\text{CH}^3)^2 \text{COH} - \text{COH} (\text{CH}^3)^2$. Le propanol — 2 est un liquide mobile. Il bout à 82 — 83°. Sa densité à 15° est de 0,791. Il se mélange à l'eau en toutes proportions. Le carbonate de potassium sépare de sa solution aqueuse un hydrate $2\text{C}^3\text{H}^7\text{OH} + \text{H}^2\text{O}$ qui bout à 80° sans décomposition.

Butanols



Les quatre alcools en C^4 prévus par la théorie sont connus. Ce sont les suivants :

Butanol — 1, Alcool butylique normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$. — Il fut tout d'abord obtenu par Lieben et Rossi¹ en hydrogénant le butanal (aldéhyde butyrique) ou le chlorure de butyryle par l'amalgame de sodium :



Il se forme aussi dans la fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus*, en présence du carbonate de calcium.

La fermentation de la glycérine et du glucose sous l'influence du *bacillus orthobutylicus* fournit également du butanol — 1, à côté des acides acétique et butyrique (Emmerling¹, Grimbert¹).

C'est un liquide d'odeur un peu âcre. Il bout à 110°. Sa densité à 0° est de 0,8242. Il se dissout dans 12 parties d'eau.

Méthyle — 2 — Propanol — 1, Alcool isobutylique, Alcool butylique de fermentation, $(\text{CH}^3)^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$. — Il a été découvert par Wurtz³ dans l'alcool amylique brut du commerce. Il se rencontre à l'état d'éther butyrique et d'éther angélique dans l'essence de camomille romaine.

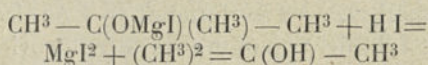
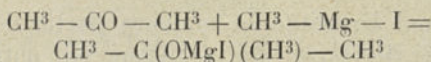
C'est un liquide incolore distillant à 108°. Sa densité à 0° est de 0,817. Il se dissout dans 8 parties d'eau.

Butanol — 2, Alcool butylique secondaire, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3$. — Il a été obtenu par de Luynes⁴ en réduisant l'érythrite par l'acide iodhydrique en proportion ménagée.

C'est un liquide distillant à 99°. Sa densité à 0° est de 0,827.

Méthyle — 2 — propanol — 2, Alcool butylique tertiaire $(\text{CH}^3)^2=\text{COH}-\text{CH}^3$. — Il fut tout d'abord obtenu par Boutlerow² en faisant réagir le zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle :

On le prépare facilement en traitant par un acide dilué le produit d'addition de l'iodure de méthyle magnésium à l'acétone :



C'est un corps solide cristallisé. Il fond à 25° et bout à 83°. Il possède une odeur camphrée. Il forme avec l'eau un hydrate $2\text{C}^3\text{H}^{10}\text{O} + \text{H}^2\text{O}$, liquide, distillant à 80°.

Pentanols



La théorie prévoit huit alcools en C^5 , quatre alcools primaires, trois alcools secondaires et un alcool tertiaire. Ces huit alcools sont connus.

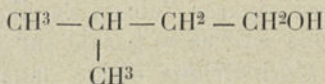
Pentanol — 1, *Alcool amylique normal*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$. — On l'obtient en hydrogénant le pentanol, qui est lui-même un produit synthétique (Lieben et Rossi²).

D'après Wischnegradsky¹ il existerait, en petite proportion, dans l'alcool amylique du commerce.

Il se forme, en petite quantité, dans la fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus*.

C'est un liquide insoluble dans l'eau. Il bout à 137°. Sa densité à 0° est de 0, 8296.

Méthyle — 2 — *butanol* — 4, *Alcool isoamylique*, *Alcool amylique de fermentation*, *Huile de pomme de terre*, *Fusel*, *Alcool amylique inactif*:

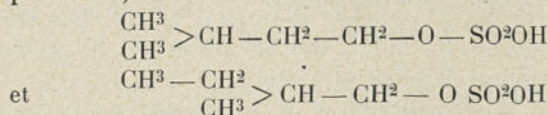


Cet alcool constitue la majeure partie de l'huile de pomme de terre qui renferme en outre 10 à 20 0/0 de méthyle — 2 — butanol — 1 ou alcool amylique actif. L'huile de pomme de terre provient de la rectification de certains flegmes d'alcool et principalement de ceux que fournit la pomme de terre, la mélasse de betterave, le blé, etc. — Ce produit avait été signalé par Scheele ¹, et sa nature alcoolique reconnue par Cahours ¹.

L'alcool amylique du commerce, est composé par un mélange de cet alcool et de l'alcool amylique actif. Il distille de 125 à 135°.

On peut en séparer le méthyle — 2 — butanol — 4 par la méthode suivante due à Pasteur ¹.

L'alcool amylique ordinaire est traité par l'acide sulfurique qui fournit les éthers sulfuriques correspondants,



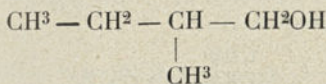
On reprend par l'eau et on neutralise par le carbonate de baryum. Les éthers amylsulfuriques sont transformés en sels de baryum solubles dans l'eau. Le sel de baryum du sulfate de méthyle — 2 — butanol — 4 est moins soluble et se dépose le premier par concentration. On le purifie par cristallisation. Le méthyle — 2 — butanol — 4 est mis en liberté, au moyen d'un alcali, séché et distillé.

On peut aussi séparer l'alcool amylique inactif de l'alcool amylique actif en se basant sur ce qu'un courant de gaz chlorhydrique dirigé dans le mélange,

éthérifie d'abord l'alcool inactif, tandis que l'alcool actif est attaqué plus difficilement (Le Bel¹).

C'est un liquide incolore fortement odorant. Il bout à 131°6. Sa densité à 0° est de 0,8248. Il se dissout dans 50 parties d'eau environ à la température ordinaire.

Méthyle — 2 — *butanol* — 1, *Alcool amylique actif*,



On le retire de l'alcool amylique du commerce ainsi qu'il a été dit ci-dessus.

C'est un liquide distillant à 128°. Cet alcool est caractérisé par son activité sur la lumière polarisée; il est lévogyre $\alpha_D = -4.38$. Il renferme, conformément à la théorie de Le Bel et Van't Hoff, un atome de carbone asymétrique. Chauffé 3 heures à 206° avec l'amylate de sodium, il se transforme en *alcool amylique racémique*. Ce dernier a été dédoublé par Le Bel en ses composants actifs.

Diméthyle — 2. 2 — *propanol*, $(\text{CH}^3)^3\equiv\text{C}-\text{CH}^2\text{OH}$. — Il a été obtenu par Tissier² en hydrogénant le chlorure de triméthylacétyle au moyen de l'amalgame de sodium.

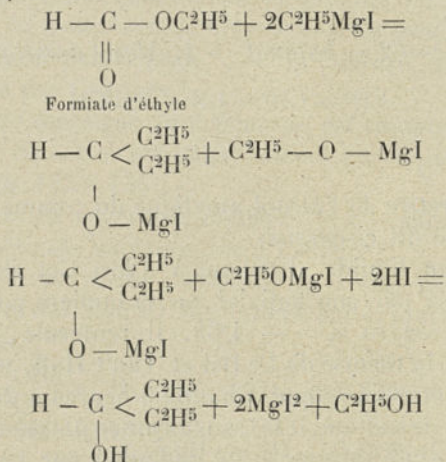
Il fond à 48-50° et bout à 112-113°.

Pentanol — 2, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$. — Il a été préparé par Friedel³ en hydrogénant la pentanone — 2.

On obtient ainsi un composé racémique qui a été dédoublé par Le Bel³ en isomères actifs au moyen du *penicillium glaucum*.

Il bout à 118°5.

Pentanol — 3, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$,
— On le prépare en faisant réagir le zinc éthyle, ou mieux l'iodure d'éthyle magnésium sur la formiate d'éthyle :

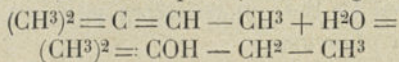


C'est un liquide distillant à 116°5. Sa densité à 0° est de 0,8315.

Méthyle — 2 — *butanol* — 3, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}^3$. — Il a été obtenu par hydrogénation de la méthyle — 2 — butanone — 3 (Münch¹).

Il bout à 112°5.

Méthyle — 2 — *butanol* — 2, *Hydrate d'amylène*, *Pentanol tertiaire*, $(\text{CH}^3)^2 = \text{COH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — On le prépare en hydratant l'amylène du commerce au moyen de l'acide sulfurique, (Wischnegradsky²):



On dissout 300 cc. d'amylène dans 600 cc. d'acide sulfurique formé par un mélange à volumes égaux d'acide ordinaire et d'eau. On dilue fortement, on décante, on neutralise la couche inférieure, puis on entraîne par la vapeur d'eau. L'alcool recueilli est séché et rectifié.

C'est un liquide d'odeur camphrée. Il fond à -12° et bout à 102° . Sa densité à 15° est de 0,814.

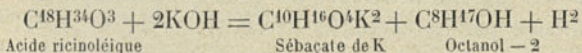
Alcools divers

Parmi les alcools homologues des précédents nous ne citerons que ceux dont l'origine ou les propriétés offrent un intérêt particulier.

Octanol — 2, *Alcool caprylique*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$.

On le prépare en distillant rapidement 2 parties d'huile de ricin avec une partie de potasse solide. On rectifie deux ou trois fois sur la potasse solide en recueillant ce qui passe de 178 à 180° , (Bouis¹).

Cette production de l'alcool caprylique résulte de la décomposition de l'acide ricinoléique contenu dans l'huile de ricin sous la forme d'éther glycérique. Il se forme en même temps de l'acide sébacique :



Il se produit aussi une petite quantité d'alcool heptylique primaire normal.

L'alcool caprylique est un liquide incolore, d'odeur aromatique.

Il bout à 179° . Sa densité à 16° est de 0,823. Il est

insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther.

Alcool cétylique, Alcool éthérique, C¹⁶H³³OH. — On le retire du blanc de baleine, substance cristalline qui se dépose dans l'huile dont sont garnies certaines cavités crâniennes correspondant à la fosse nasale droite des cachalots.

Le blanc de baleine est formé par un mélange de plusieurs éthers cétyliques des acides gras, parmi lesquels domine l'éther palmitique. On le purifie d'abord par cristallisation dans l'alcool, puis on saponifie.

On chauffe au bain-marie pendant deux jours 4 parties de blanc de baleine avec 5 parties d'alcool dans lequel on a préalablement dissous 2 parties de potasse. On dilue avec de l'eau. L'alcool cétylique se sépare, on le lave, on le reprend par l'éther et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'alcool cétylique forme des lamelles nacrées, brillantes, fusibles à 49°. Il bout vers 345°. Il est inodore et insipide. La facilité avec laquelle il est absorbé et fixé par l'épiderme le fait employer pour les soins donnés à la peau.

- *Alcool cérylique, Alcool cérotique, C²⁵H⁵¹OH.* —

Cet alcool se rencontre à l'état d'éther, dans un certain nombre de cires.

La cire de Chine ou cire de pela est principalement constituée par le cérotate de céryle C²⁵H⁴⁹O², C²⁵H⁵¹. La cire d'opium est formée en majeure partie de palmitate et de cérotate de céryle.

L'alcool cérylique se prépare en appliquant à la cire de Chine le traitement indiqué pour obtenir l'alcool cétylique.

Il se présente sous la forme d'une masse cireuse,

crystalline, fusible à 79°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Alcool mélissique, Alcool myricique, $C^{30}H^{64}OH$. — Il a été découvert par Brodie¹, en saponifiant le palmitate de mélyssyle, $C^{16}H^{31}O^2C^{30}H^{64}$, qui forme les deux tiers de la cire d'abeille.

On peut aussi le retirer de la cire de Carnauba.

On saponifie cette cire par une longue ébullition avec la potasse alcoolique. La liqueur laisse déposer par refroidissement l'alcool mélissique mélangé des sels de potassium d'acides gras; ce mélange est desséché, délayé dans l'eau, puis traité par le chlorure de baryum qui transforme les sels de potassium en sels de baryum insolubles. On sèche la masse insoluble obtenue et on l'épuise par le benzène chaud; l'alcool mélissique cristallise par refroidissement.

L'alcool mélissique fond à 88°. Il est insoluble à froid dans la plupart des dissolvants; mais il est soluble à chaud dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, etc.

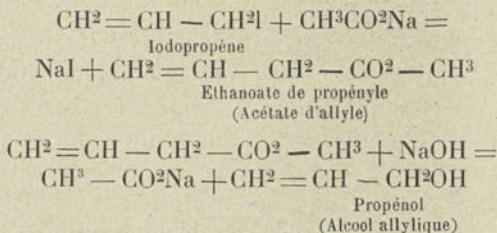
ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES

I. Alcools éthyléniques

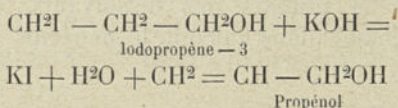
On désigne par le nom d'alcools éthyléniques des composés qui renferment à la fois la fonction alcool et la fonction carbure éthylénique. Ils répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O$.

Préparation — *Au moyen des dérivés halogénés à*
Hydrocarbures, alcools et éthers.

fonction éthylnique. — Les dérivés halogénés à fonction éthylnique, saponifiés par l'oxyde d'argent humide, ou par l'intermédiaire de l'acétate correspondant, ainsi qu'il a été dit pour la préparation des alcools saturés, fournissent des alcools éthylniques :

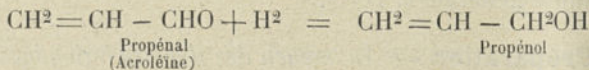


Au moyen des dérivés halogénés des alcools. — La potasse alcoolique réagit sur les dérivés halogénés des alcools pour éliminer une molécule d'hydracide et donner des alcools éthylniques :



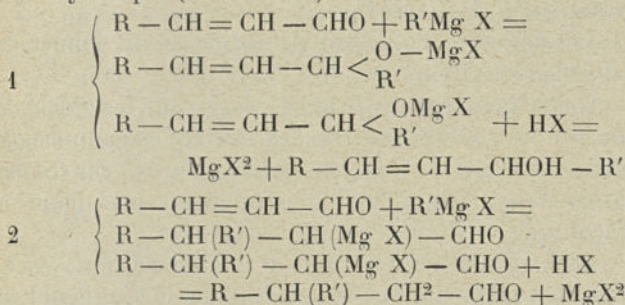
Lorsque l'halogène se trouve au voisinage de la fonction alcool, cette réaction donne de préférence un glycol.

Au moyen des aldéhydes ou des cétones éthylniques. — L'hydrogénation des aldéhydes et des cétones éthylniques, par le zinc et l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse, permet d'obtenir des alcools éthylniques :



L'hydrogène naissant se fixe rarement sur la fonction éthylnique.

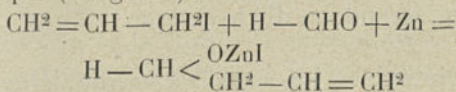
Il est parfois plus simple de faire réagir sur l'aldéhyde ou sur l'acétone non saturé un dérivé organo-magnésien. Mais il est des cas où cette réaction se complique de la fixation de l'organo-magnésien sur la fonction éthylnique (E. Kohler¹):

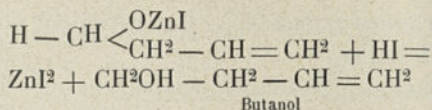


Les réactions 1 et 2 pouvant d'ailleurs se produire simultanément et en proportions diverses suivant la nature des radicaux R et R'.

Cette réaction ne fournit que des alcools secondaires et tertiaires.

Au moyen des aldéhydes et des dérivés halogénés à fonction éthylnique. — Lorsqu'on met en contact prolongé, à froid, un mélange équimoléculaire d'un aldéhyde et d'iodure d'allyle avec le zinc en copeaux, il se forme un dérivé zincique, qui, décomposé par l'eau ou par les acides dilués fournit un alcool secondaire éthylnique (Wagner²):



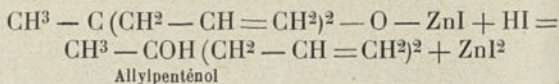
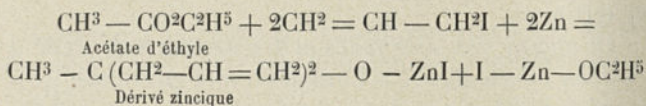


Le rendement est généralement très faible. Le bromure d'allyle donne des rendement un peu plus élevés (Fournier¹), mais il se forme surtout des produits plus complexes (P. Carré¹).

Les cétones réagissent de même pour donner des alcools tertiaires.

On ne peut songer à faire réagir sur les aldéhydes ou sur les cétones saturées les dérivés organo-magnésiens des dérivés halogénés non saturés, car ces derniers ne se comportent généralement pas de même façon que les dérivés halogénés saturés.

Au moyen des éthers sels et des dérivés halogénés à fonction éthylénique. — Les éthers sels réagissent sur les dérivés halogénés à fonction éthylénique, en présence du zinc, pour former des dérivés zinciques, qui, décomposés par l'eau ou par les acides dilués fournissent des alcools tertiaires diéthyléniques :



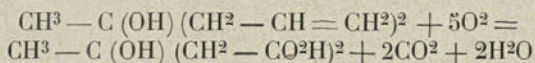
Lorsqu'on emploie le formiate d'éthyle on obtient un alcool secondaire diéthylénique.

Propriétés. — Les alcools à fonction éthylénique

distillent généralement à une température très voisine de celle à laquelle distille l'alcool saturé correspondant, mais souvent supérieure de 2 ou 3 degrés. Ils sont doués d'une odeur piquante.

Leurs propriétés chimiques sont celles des fonctions alcool et carbure éthylénique, considérées comme isolées.

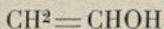
Notons en outre que l'oxydation de ces composés, et en particulier des alcools diéthyléniques secondaires et tertiaires, porte tout d'abord sur les fonctions éthyléniques. C'est ainsi que l'oxydation de l'allylpenténol fournit d'abord l'acide carboxéthyl — 3 — butanol — 3 — oïque — 1,



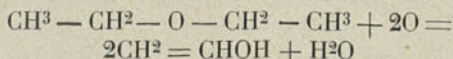
puis de l'acide acétique.

Ethénol

Alcool vinylique



Il existe en petite quantité dans l'éther du commerce. Il résulte de l'action de l'oxygène de l'air sur l'éther, principalement à la lumière,

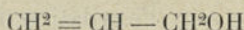


Il a été isolé sous la forme de combinaison avec le chlorure mercurique (Poleck et Thümmel¹)

D'après Nef² le composé ainsi isolé serait en réalité l'éther oxyde correspondant $(\text{CH}^2 = \text{CH})^2\text{O}$.

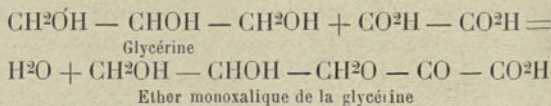
Propénol

Alcool allylique

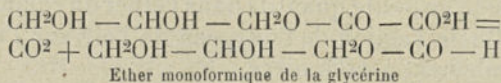


Cet alcool se rencontre, sous la forme d'éther isosulfocyanique, dans l'essence de raifort ou de moutarde, à l'état de sulfure d'allyle dans l'essence d'ail. Il se trouve en petite quantité dans l'alcool méthylique qui provient de la distillation du bois.

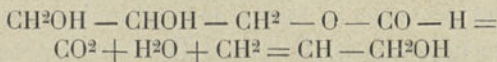
On le prépare en faisant réagir l'acide oxalique sur la glycérine anhydre. Il se forme d'abord un éther monoxalique de la glycérine, (Bigot⁴) :



lequel perd facilement une molécule de gaz carbonique pour donner l'éther monoformique de la glycérine :



Cet éther monoformique est décomposé par la chaleur en gaz carbonique, eau et alcool allylique :



On chauffe 4 parties de glycérine avec une partie d'acide oxalique, jusqu'à 190° il distille de l'acide formique et il se dégage du gaz carbonique. Entre 195 et 260° (1) il passe surtout un mélange d'alcool allylique et de formiate d'allyle. On rectifie ce liquide, on le fait digérer avec de la potasse caustique pour saponifier le formiate d'allyle, et pour résinifier l'acroléine qu'il renferme ; on le dessèche sur du carbonate de potassium et on le distille.

L'alcool allylique est un liquide d'odeur piquante. Il bout à 96°6. Il se mélange à l'eau en toutes proportions.

Oxydé par le permanganate de potassium à 2 0/0 il régénère la glycérine.

Le *sulfocyanate d'allyle*, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{SCN}$, qui se trouve dans l'essence de moutarde, peut se préparer synthétiquement par double décomposition entre le sulfocyanate de potassium ou d'ammonium et le bromure ou l'iodure d'allyle.

C'est un liquide à odeur alliagée qui bout à 161°.

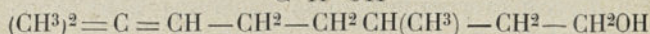
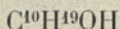
Les homologues immédiats de l'alcool allylique ne présentent pas d'intérêt particulier.

Nous décrivons seulement le *citronellol*, le *géraniol* et les *linalols* qui se rencontrent dans diverses essences naturelles utilisées en parfumerie.

(1) Il s'agit de la température du mélange et non de la température d'ébullition du liquide distillé.

Citronellol

Rhodinol, Réunionol



Le citronellol se rencontre dans un grand nombre d'essences, soit à l'état libre, soit à l'état d'éther. Il constitue le tiers environ de l'essence de citronnelle ou essence de *lemonn grass*, fournie par l'*andropogon nardus* ; il est accompagné par le géraninol $C^{10}H^{18}O$ et par le citral $C^{10}H^{16}O$. Il se rencontre aussi dans l'essence de rose et dans l'essence de géranium fournie par le *pelargonium roseum*, le *pelargonium odoratissimum* et le *pelargonium capitatum* de la Réunion, (Hesse¹).

Le citronellol existe sous deux formes. L'isomère gauche se rencontre surtout dans l'essence de rose ; l'essence de géranium de la Réunion renferme un mélange des deux isomères optiques.

Le citronellol peut s'obtenir en hydrogénant par l'amalgame de sodium, le *citronellal* $C^{10}H^{18}O$, ou aldéhyde correspondant qui existe dans un grand nombre d'essences végétales.

Pour séparer le citronellol du géraninol et des produits qui l'accompagnent dans les essences MM. Tie mann et Schmidt profitent, pour l'isoler, de la stabilité relativement grande de son éther phtalique.

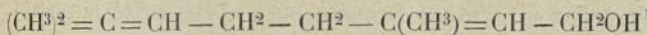
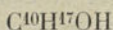
On chauffe l'essence avec son poids d'anhydride phtalique à 150° ; on porte ensuite la température à 200°. Les éthers phtaliques du géraninol et des linalols

se décomposent tandis que l'éther du citronellol subsiste seul après deux heures de chauffe. On isole l'éther phtalique par cristallisation et on le saponifie pour séparer le citronellol.

Le citronellol est un liquide qui présente une odeur de rose intense. Il bout à 117-118° sous 17 mm. Sa densité à 17°5 est de 0,8565. Par oxydation ménagée il fournit le *citronellal*, puis l'*acide citronellique* $C^{10}H^{18}O^2$. Une oxydation plus avancée le décompose avec formation d'*acide* β — *méthyladipique* $CO^2H — CH^2 — CH^2 — CH(CH^3) — CH^2 — CO^2H$.

Géraniol

Alcool géranyle, Lémonol



Nous avons vu que ce composé accompagne fréquemment le citronellol dans les essences. Il constitue les neuf dixièmes de l'*essence de géranium dite de l'Inde* ou *essence de palmarosa* fournie par l'*andropogon schœnantus*.

L'essence de géranium provenant du *pelargonium radula* en renferme aussi une proportion notable. On le rencontre aussi dans les essences d'*eucalyptus maculata citriodora*, *cananga odorata*, *lavandula vera*, etc.

Les essences précédentes renferment surtout du
Hydrocarbures, alcools et éthers.

géraniol dextrogyre. L'essence de rose turque renferme du géraniol lévogyre.

L'éther acétique du géraniol se forme quand on chauffe à 120°, le linalol avec l'anhydride acétique.

Le géraniol se retire ordinairement de l'essence d'*andropogon schænanthus*, par distillation fractionnée dans le vide. On isole ce qui passe entre 117 et 118° sous 17 mm.

Le géraniol est un liquide incolore, qui possède une odeur de rose agréable. Il bout à 230°. Sa densité à 15° est de 0,885. Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther.

Par oxydation ménagée, il fournit le *géraniol* ou *citral*, $C^{10}H^{16}O$, puis l'*acide gérannique*, $C^{10}H^{16}O^2$. Une oxydation plus avancée le décompose avec formation de *méthylhepténone* $C^8H^{14}O$ et d'acide oxalique (Tiemann¹, Barbier¹, Barbier et Bouveault²).

Le géraniol présente une grande tendance à se transformer en composés cycliques de la série terpénique.

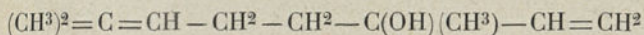
Au contact de l'acide sulfurique à 5 0/0, il fixe une molécule d'eau, et donne la *terpine* $C^{10}H^{18}(OH)^2$.

Chauffé avec l'acide formique il fournit le *terpinène* $C^{10}H^{16}$.

Le géraniol forme avec le chlorure de calcium sec, vers 50°, une combinaison cristallisée $2C^{10}H^{18}O + CaCl^2$, décomposée par l'eau, et qui peut être utilisée pour la purification du géraniol ou pour son extraction des essences.

Linalol

Licaréol, Coriandrol, C¹⁰H¹⁷OH



Le linalol existe dans différentes essences sous les formes droite et gauche. Le linalol lévogyre se rencontre dans l'essence de *licari guyanensis* (1), dans l'essence de bois de linaloe du Mexique (*Bursera delpechiana*), dans les essences de bergamote, lavande néroli, etc. Le linalol dextrogyre constitue la majeure partie de l'essence de coriandre (Semmler¹, Barbier³).

Les linalols se retirent des essences précédentes par distillation fractionnée dans le vide. Leurs propriétés sont semblables, au signe près de leur pouvoir rotatoire.

Ce sont des liquides incolores distillant à 197-198°. Leur densité à 15° est voisine de 0,870. Par oxydation ménagée ils fournissent le même aldéhyde que le géranioïl, c'est à dire le géranial.

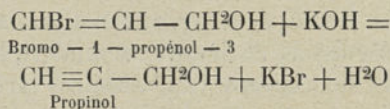
De même que leur isomère, le géranioïl, ils se transforment facilement en dérivés terpéniques. Hydraté par l'acide sulfurique dilué il fournit la *terpine* C¹⁰H¹⁸(OH)². Déshydraté au moyen du chlorure de zinc il donne un carbure terpénique C¹⁰H¹⁶.

(1) C'est de cette essence que Morin retira pour la première fois le linalol, qu'il avait nommé *licaréol*.

II. Alcools acétyléniques

Les alcools acétyléniques sont des composés qui renferment à la fois la fonction alcool et la fonction carbure acétylénique.

On les obtient en traitant les dérivés monohalogénés des alcools à fonction éthylénique par la potasse caustique. Ainsi le bromo — 1 — propénol — 3 fournit le propinol ou alcool propargylique,



Ils pourraient aussi se préparer au moyen des dérivés trihalogénés saturés tels que $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}\text{Br}^3$, dont deux au moins des atomes d'halogènes sont situés sur des carbones voisins. Ces dérivés halogénés, traités par la potasse alcoolique, perdent une molécule d'hydra-
cide pour donner des dérivés dihalogénés à fonction éthylénique, tels que $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{Br}^2$. Ces derniers réagissent sur l'éthylate de sodium pour donner un éther oxyde de la forme $\text{C}^n\text{H}^{2n-3}\text{OC}^2\text{H}^5$, qui, par hydrolyse fournit un alcool acétylénique.

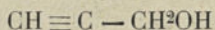
Propriétés. — Les alcools acétyléniques possèdent à la fois les propriétés de la fonction alcool et les propriétés de la fonction acétylénique. Chacune de ces fonctions peut être considérée comme isolée. C'est ainsi que les anhydrides d'acides donneront des éthers sels comme avec les alcools saturés. Si la liaison acétylénique est voisine d'un carbone terminal, ces alcools

précipiteront les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent, de même que les carbures acétyléniques vrais.

On ne connaît encore qu'un nombre très restreint d'alcools à fonction acétylénique.

Propinol

Alcool propargylique



Il se prépare au moyen de l'alcool allylique bromé en 1 ou 2, qu'on traite par la potasse.

C'est un liquide distillant à 114-115°. Il se dissout dans l'eau. Il donne avec la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, un précipité jaune. Il est décomposé à chaud, par la potasse, en acétylène, hydrogène et formiate de potassium.

ALCOOLS POLYATOMIQUES

On a donné le nom d'alcools polyatomiques aux composés dont la molécule renferme plusieurs fois la fonction alcool.

Les plus simples seront ceux qui renferment deux fois la fonction alcool, on les a d'abord désignés sous le nom de *glycols*, du nom du premier terme de la série; la nomenclature actuelle les nomme *diols*.

Les composés qui renferment trois fois la fonction

alcool sont nommés *glycérines* ou *triols* ; ceux qui en renferment quatre sont appelés *érythrites* ou *tétrols* ; les alcools pentatomiques se nomment *pentites* ou *pentols*, etc...

DIOLS

Glycols

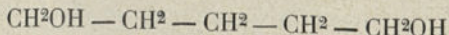
Si nous considérons les différentes fonctions alcools nous voyons que les glycols peuvent être : deux fois alcool primaire, deux fois alcool secondaire, deux fois alcool tertiaire, une fois alcool primaire et une fois alcool secondaire, une fois alcool primaire et une fois alcool tertiaire, une fois alcool secondaire et une fois alcool tertiaire.

Ces divers composés pourront en outre exister sous différentes formes isomères suivant les places relatives des fonctions alcools dans la molécule.

Les glycols deux fois primaires étaient autrefois désignés sous le nom de *glycols*, les glycols deux fois secondaires sous le nom de *isoglycols*, les glycols deux fois tertiaires sous le nom de *pseudoglycols* ; pour nommer les glycols primaire et secondaire, primaire et tertiaire, secondaire et tertiaire on avait créé les mots *hémisoglycol*, *hémipseudoglycol* et *isopseudoglycol*.

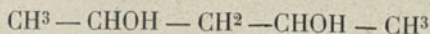
La nouvelle nomenclature fait suivre le nom du carbure saturé correspondant du mot *diol*, et indique par des chiffres la position des fonctions alcooliques.

Ainsi le glycol :



est le pentanediol — 1.5

Le glycol



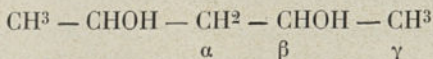
est le pentanediol — 2.4.

Le glycol



est le méthyle — 2 — butanediol — 2.4.

Les positions relatives des deux fonctions alcools sont parfois indiquées au moyen de lettres grecques. Les carbones voisins de l'une des fonctions alcools sont désignés par les lettres α , β , γ etc..., suivant le rang qu'ils occupent. Ainsi le pentanediol — 2.4 est un glycol β :



Préparation des glycols

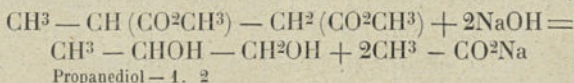
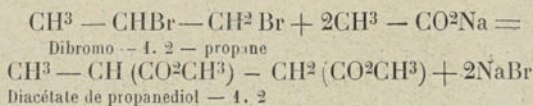
Les glycols se trouvent rarement à l'état naturel. On a bien signalé dans le vin la présence du propylène-glycol et du butylène-glycol ; mais on peut dire que la plupart sont des corps purement synthétiques.

Procédés généraux

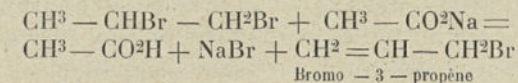
Au moyen des dérivés dihalogénés. — On se sert des dérivés halogénés qui renferment les deux atomes d'halogène sur deux carbones différents. On les traite par

l'acétate de potassium ou de sodium, de façon à obtenir l'éther diacétique qu'il suffit de saponifier par la soude. C'est à dire que l'on répète sur deux atomes de carbone différents d'une même molécule la réaction générale qui nous a permis de préparer les alcools monoatomiques.

C'est ainsi que le dibromo — 1.2 — propane conduit au propanediol — 1. 2 par l'intermédiaire de l'éther diacétique correspondant :

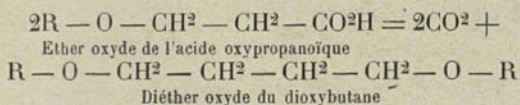


Le rendement est variable avec le dérivé halogéné employé ; cela tient à ce que l'acétate de sodium chauffé avec un dérivé halogéné, peut agir à la façon des alcalis pour enlever une molécule d'hydracide et donner des composés éthyléniques. Dans le cas considéré il se formera aussi un peu de bromo — 3 — propène,



Or nous avons vu que cette élimination d'hydracide se fait plus ou moins facilement suivant que l'halogène est fixé sur un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. Le rendement en glycol se trouvera donc modifié dans les proportions correspondantes.

Par électrolyse des acides alcools (Hamonet²). — Lorsqu'on électrolyse les éthers oxydes des acides alcools ils perdent du gaz carbonique et le résidu double sa molécule pour former un éther dioxyde d'un glycol,



Il suffit ensuite d'hydrolyser le dioxyde pour obtenir le glycol.

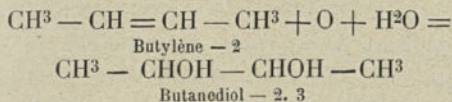
Le doublement des radicaux hydrocarbonés est d'autant plus facile que le poids moléculaire de l'acide électrolysé est plus élevé.

Préparation des glycols — 1. 2, (Glycols α)

Les glycols — 1.2 peuvent se préparer au moyen des composés éthyléniques, soit par oxydation au moyen du permanganate de potassium, soit par fixation d'acide hypochloreux ; dans ce dernier cas on obtient un éther monochlorhydrique du glycol, qui doit être saponifié.

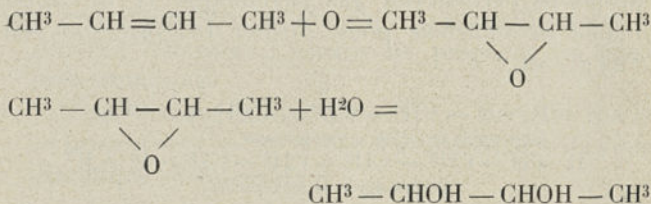
Les composés éthyléniques mis en contact, à froid, avec une solution aqueuse de permanganate de potassium à 1 0/0, fournissent les glycols correspondants (Wagner³).

Ainsi le butylène — 2 donnera le butanediol — 2.3,



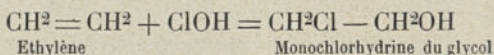
Certains auteurs admettent que ces réactions ont
Hydrocarbures, alcools et éthers. 13.

lieu avec formation intermédiaire d'éthers oxydes internes qui s'hydratent pour donner les glycols,

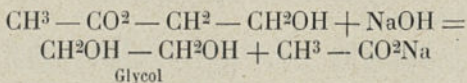
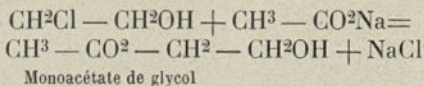


Lorsqu'on traite, à froid, les composés éthyléniques par une solution aqueuse d'acide hypochloreux, ils fixent une molécule de cet acide, pour donner des éthers monochlorhydriques de glycols.

Ainsi, l'éthylène fixe l'acide hypochloreux pour donner la monochlorhydrine du glycol,



Cet éther chlorhydrique saponifié, par l'intermédiaire de son éther acétique, ainsi qu'il a déjà été dit, fournit le glycol,

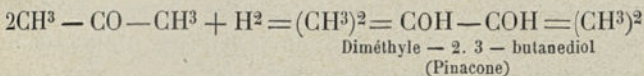


Ces réactions permettent de préparer un glycol à quelconque.

Les glycols bitertiaires se forment en outre, comme produits secondaires, lorsqu'on réduit les cétones par

l'amalgame de sodium, pour les transformer en alcools secondaires.

Ainsi lorsqu'on hydrogène l'acétone ordinaire, on obtient, à côté de l'alcool isopropylique, du diméthyle — 2. 3 — butanediol ou pinacone,



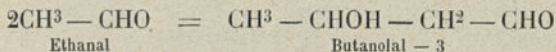
Les glycols bitertiaires symétriques ont reçu le nom de *pinacones*, du nom donné au premier terme. Ce dernier a été nommé pinacone parce qu'il cristallise en tables (en grec $\pi\iota\upsilon\alpha\sigma$).

Préparation des glycols — 1. 3, (Glycols β)

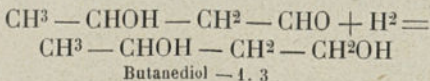
Les glycols — 1. 3 peuvent se préparer au moyen des aldéhydes.

Lorsqu'on met en contact, à froid, les aldéhydes avec un acide dilué ou avec un alcali dilué, il y a *aldolisation*, c'est à dire que deux molécules d'aldéhyde se condensent en une seule, pour former un aldéhyde-alcool ou aldol.

Ainsi l'aldéhyde acétique ou éthanal fournit le butanol — 3,



Il suffit ensuite d'hydrogéner ces aldols par l'amalgame de sodium pour les transformer en glycols — 1. 3,

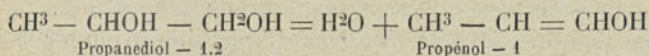


liquides, les picanones sont solides. La plupart sont solubles dans l'eau.

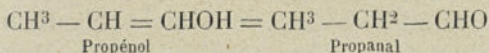
Les glycols présentent les mêmes propriétés que les alcools, mais ces propriétés se retrouvent deux fois dans une même molécule. C'est ainsi qu'ils peuvent former des dérivés disodés, des dérivés qui seront deux fois éther sel ou deux fois éther oxyde, etc.

En outre de ces propriétés caractéristiques de la fonction alcool, les glycols présentent quelques réactions spéciales qui sont dues à l'influence des deux fonctions alcools l'une sur l'autre. Ces réactions dépendent de la nature des fonctions alcools (primaire secondaire ou tertiaire) qui constituent le glycol, et de leur situation réciproque dans la molécule.

Glycols 1.2. — Les glycols primaire secondaire 1.2, traités par les agents de déshydratation, fournissent des aldéhydes. On admet généralement que la réaction se passe en deux phases ; dans la première la déshydratation donnerait naissance à un alcool secondaire éthylénique ; le propanediol — 1.2 par exemple serait d'abord transformé en propénol — 1,

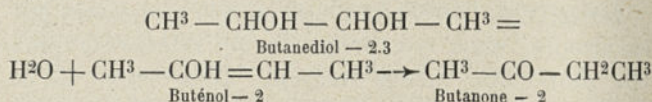


corps instable, ainsi que tous les alcools secondaires dont la fonction alcool est à l'extrémité d'une chaîne et qui subissent une transposition moléculaire pour donner l'aldéhyde correspondant,

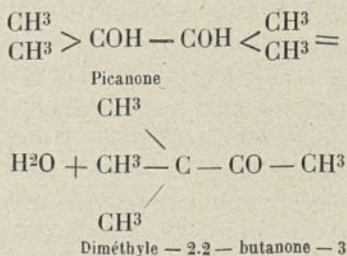


La déshydratation des glycols bisecondaires 1.2

fournit des cétones, par suite d'un mécanisme analogue,



La déshydratation des glycols bitertiaires 1.2 donne lieu à une réaction curieuse. Il se forme des cétones dont le squelette carboné est différent de celui du glycol par suite de la migration d'un reste carboné sur un atome de carbone voisin. C'est ainsi que la pinacone fournit la diméthyle — 2.2 — butanone — 3,



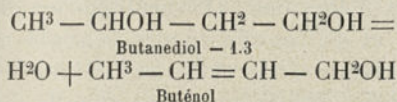
Ces dérivés ont reçu le nom de *pinacolines*. Ils se produisent très facilement, par ébullition de la pinacone avec une solution d'acide sulfurique à 3 ou 4 %.

Les glycols α peuvent donner naissance, par l'intermédiaire de leurs éthers monohalogénés, aux composés qui sont connus sous le nom d'*oxydes d'éthylène* (voyez éthers oxydes des alcools polyatomiques).

Glycols 1.3. — Les glycols 1.3, traités par les agents de déshydratation, perdent une molécule d'eau

pour donner naissance à des alcools à fonction éthy-lénique.

Le butanediol — 1.3 par exemple fournit du but-énol,

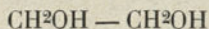


Glycols 1.4. — Lorsqu'on traite un glycol 1.4 par un agent de déshydratation, l'élimination d'eau se produit entre les deux fonctions alcools. Il se forme des oxydes internes qui peuvent être considérés comme des dérivés de l'hydrofurfurane (voyez éthers oxydes des alcools polyatomiques).

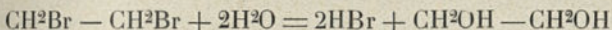
Les glycols 1.5 donnent des oxydes analogues.

Ethanediol

Glycol ordinaire



Le glycol ordinaire fut découvert par Würtz⁴ qui l'obtint en saponifiant le bromure d'éthylène,

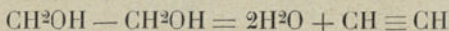


La saponification directe du bromure d'éthylène par la potasse ou par une solution aqueuse de carbonate de potassium fournit un mauvais rendement en glycol par suite de la formation d'éthylène monobromé $\text{CH}^2 = \text{CHBr}$. Il est préférable de passer par l'éther diacétique du glycol.

L. et P. Henry², opèrent de la façon suivante : On chauffe en autoclave, pendant 9 heures à 150°, 300 grammes d'acétate de potassium, 300 grammes d'alcool méthylique, 25 grammes d'eau et 290 grammes de bromure d'éthylène. On mélange les produits de la réaction et on chauffe encore pendant une heure. On laisse refroidir, on filtre et on lave le précipité avec de l'alcool méthylique. On chauffe de nouveau pendant 6 heures à 165° et on isole le produit par distillation fractionnée. Le rendement est de 92 % du rendement théorique.

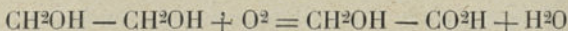
Propriétés. — Le glycol est un liquide sirupeux, incolore, inodore, à saveur sucrée. Il bout à 197-197°. $D_4 = 1,125$. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant en donnant des cristaux fusibles à +11°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Sa vapeur, dirigée dans un tube porté au rouge, fournit surtout de l'eau, de l'acétylène, et les produits de pyrogénéation de ce dernier,



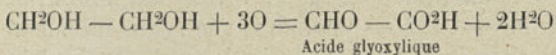
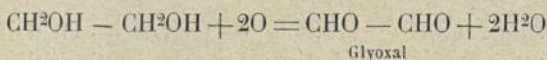
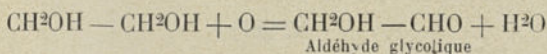
Son hydrogénation totale fournit de l'éthane.

L'oxydation du glycol peut donner, suivant les circonstances, différents composés. La solution aqueuse du glycol, exposée à l'air, au contact du noir de platine fournit de l'acide glycolique,

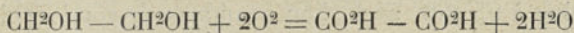


L'oxydation ménagée par l'acide nitrique permet d'obtenir un aldéhyde alcool, l'aldéhyde glycolique,

un aldéhyde diatomique, le glyoxal, et un aldéhyde acide, l'acide glyoxylique (Debus¹),



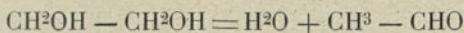
Une oxydation plus énergique transforme le glycol en acide oxalique,



L'oxydation électrolytique du glycol, additionné d'un peu d'acide sulfurique, fournit, outre les composés précédents, de l'acide formique et du trioxyméthylène (Renard²).

Les métaux alcalins peuvent former avec le glycol des dérivés mono- ou dimétalliques. Le sodium par exemple se dissout à froid dans le glycol pour former le glycol monosodé $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2\text{ONa}$; à la température de 180° il fournit du glycol disodé $\text{CH}^2\text{ONa} - \text{CH}^2\text{ONa}$. Ces dérivés sodés se préparent plus facilement par double décomposition entre le glycol et l'éthylate de sodium.

Chauffé à 200° , en autoclave avec un excès d'eau, le glycol se décompose avec formation d'aldéhyde acétique (Nevole),



Le glycol peut fournir des monoéthers et des diéthers oxydés et des monoéthers et des diéthers sels (voyez éthers des alcools polyatomiques).

Propanediols



Propanediol — 1.2, $CH^3 - CHOH - CH^2OH$. — Le propanediol — 1.2 se forme par ébullition du dibromo — 1.2 — propane avec l'eau, ou encore par réduction de la monochlorhydrine de la glycérine au moyen de l'amalgame de sodium.

Pour le préparer on chauffe 1300 grammes de glycérine à 95 0/0 avec 550 grammes de soude pulvérisée, jusqu'à ce que celle-ci soit entièrement dissoute. Ensuite on distille le mélange et on rectifie (Morley et Green¹).

Le propanediol — 1.2 est un liquide distillant à 188 — 189°. Sa densité à 0° est de 1,051.

Le produit obtenu par synthèse est le propanediol racémique. Il a été dédoublé par Le Bel⁴ en ses composants actifs.

Propanediol — 1.3, $CH^2OH - CH^2 - CH^2OH$. — Le propanediol — 1.3 peut se préparer au moyen du dibromo — 1.3 — propane, de même façon que le glycol ordinaire au moyen du dibromo — 1.2 — éthane (Henry³).

On l'obtient par fermentation de la glycérine, sous l'influence des schizomycètes en présence de carbonate de chaux (Freund¹).

C'est un sirop épais qui se prend en une masse vitreuse quand on le refroidit au moyen de gaz carbonique solide et d'éther. Il bout à 210°. Sa densité à 18° est de 1,0526.

Butanediols



Butanediol — 1.2, $CH^3 - CH^2 - CHOH - CH^2OH$.

Il bout à 191 — 172°

Butanediol — 1.3, $CH^3 - CHOH - CH^2 - CH^2OH$.

Il bout à 204 — 206°

Butanediol — 1.4, $CH^2OH - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$.

Il bout à 203 — 205°

Butanediol — 2.3, $CH^3 - CHOH - CHOH - CH^3$.

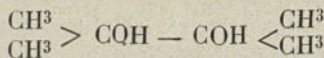
Il bout à 183 — 184°

Méthyle — 2 — *propanediol* — 1.2, $(CH^3)^2 COH - CH^2OH$. — Il bout à 176 — 178°

On connaît aussi un assez grand nombre de pentanediols, d'hexanediols, d'heptanediols, etc. — Parmi tous ces composés nous citerons seulement le *diméthyle* — 2.3 — *butanediol* — 2.3, plus connu sous le nom de *pinacone*.

Diméthyle — 2.3 — butanediol — 2.3

Pinacone

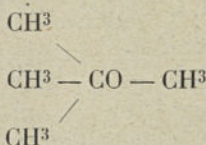


Ce composé se forme, à côté du propanol — 2 ou alcool isopropylique, lorsqu'on réduit l'acétone par le sodium en liqueur alcaline, on le sépare par distillation fractionnée (Friedel²).

La pinacone bout à 171 — 172° sous 739 mm. et cristallise en aiguilles fusibles à 35 — 38°. Elle est

peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude. Elle forme avec l'eau un *hydrate* $C^6H^{14}O^2 + 6H^2O$ fusible à $46^{\circ},5$.

Lorsqu'on la chauffe avec les acides dilués elle donne lieu à une réaction assez curieuse; elle perd une molécule d'eau, et fournit, par suite de la migration d'un groupe méthyle un composé de nature cétonique, la *pinacoline*,



TRIOLS

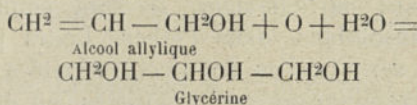
Glycérines

Les alcools triatomiques sont encore peu nombreux. Le seul qui soit vraiment important est la glycérine ordinaire. Quelques autres ont été préparés par synthèse.

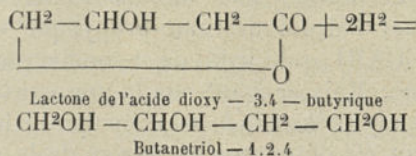
Pour les obtenir on applique aux dérivés trihalogénés dont les trois atomes d'halogène sont fixés sur des carbones différents, les réactions qui permettent de transformer les dérivés mono- et dihalogénés en alcools mono- et diatomiques. On transforme ces dérivés halogénés en éthers acétiques qui sont ensuite saponifiés.

Ils s'obtiennent aussi par oxydation des alcools à fonction éthylénique, au moyen d'une solution de

permanganate de potassium à 1.0/100. Ainsi l'alcool-allylique donne la glycérine ordinaire,



Les alcools triatomiques — 1.2.4 et 1.2.5 peuvent aussi se préparer en réduisant, par l'amalgame de sodium en liqueur acide, les lactones des acides dialcools — 1.2.4 et 1.2.5. Ces derniers s'obtiennent facilement au moyen de la glycérine ordinaire. Supposons par exemple que l'on veuille préparer le butanetriol — 1.2.4 à partir de la glycérine; on commence par transformer cette dernière en monochlorhydrine $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$ et on condense celle-ci avec le cyanure de potassium; on obtient ainsi le nitrile de l'acide dioxy — 3.5 — butyrique, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CN}$, qui, par hydrolyse fournit la lactone de l'acide dioxy — 3.4 butyrique. La réduction de cette lactone conduit au butanetriol — 1.2.4,



On conçoit facilement que les mêmes réactions appliquées au butanetriol — 1.2.4 permettent d'obtenir le pentanetriol — 1.2.5, ou le pentanetriol 1.3.5, etc.

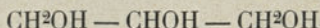
Les triols sont généralement liquides, sauf la glycé-

rine ordinaire qui peut cristalliser. Ils distillent à une température élevée sous la pression ordinaire en se décomposant partiellement. Ils sont solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Leurs propriétés chimiques seront celles des alcools répétées trois fois.

Nous examinerons ces propriétés en étudiant la glycérine, qui est le seul alcool triatomique dont l'étude ait été approfondie.

Propanetriol

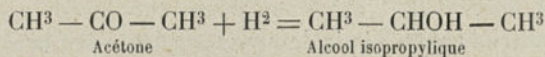
Glycérine ordinaire



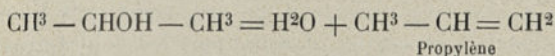
La glycérine a été découverte par Scheele² en 1779, dans les produits de la préparation de l'emplâtre simple. Elle fut d'abord étudiée par Chevreul¹ puis par Pelouze¹. Berthelot⁵ montrait plus tard que ce composé était un alcool polyatomique, tandis que Würtz⁵, puis Friedel et Silva⁴ en réalisaient la synthèse.

Würtz obtenait la glycérine à partir de l'alcool allylique. Ce dernier fixe une molécule de brome pour donner l'alcool dibromo-propylique $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{OH}$, qu'il suffit de saponifier pour obtenir la glycérine. Mais ce n'est pas là une synthèse véritable de la glycérine car à cette époque l'alcool allylique n'avait été obtenu qu'au moyen de la glycérine.

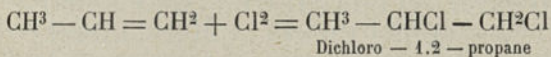
Friedel et Silva partirent de l'acétone. Celle-ci est réduite à l'état d'alcool isopropylique par l'amalgame de sodium,



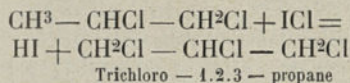
L'alcool isopropylique, déshydraté par le chlorure de zinc, à chaud, fournit du propylène,



lequel, fixe directement le chlore pour donner le dichloro — 1.2 — propane,

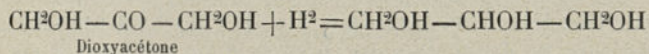


Ce dernier, chauffé à 140°, avec du chlorure d'iode fournit le trichloropropane symétrique,



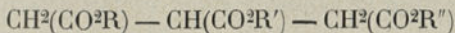
La saponification de ce trichloropropane conduit à la glycérine.

Plus récemment O. Piloty¹ a réalisé une synthèse de la glycérine en réduisant la dioxyacétone, corps synthétique, par l'amalgame de sodium en présence de sulfate d'aluminium,



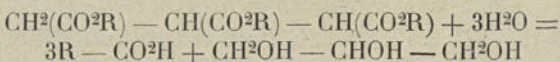
La glycérine prend naissance, en petite quantité, dans la fermentation alcoolique des matières sucrées (Pasteur²). Le vin en renferme de 0,98 à 1,67 0/0.

Préparation. — La glycérine se retire des corps gras, qui sont constitués par des éthers sels de la glycérine, de la forme :



R, R' et R'' pouvant être identiques ou différents.

Les acides qui se rencontrent le plus souvent combinés à la glycérine sont les acides stéarique, palmitique et oléique. La saponification de ces composés fournit d'une part la glycérine, d'autre part les acides gras ou les sels de ces acides, suivant que l'on effectue la saponification par l'eau ou par une base,



Cette saponification se fait surtout en vue de l'extraction des acides gras qui servent à la fabrication des bougies et des savons.

Elle se faisait autrefois au moyen de la chaux qui forme un savon de calcium insoluble dans l'eau; la glycérine se trouvait dans l'eau mère et était purifiée comme il est dit plus loin.

La préparation des savons à base de soude ou de potasse qui sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'eau chargée de sel marin, fournit comme résidu une solution aqueuse salée qui renferme la glycérine. Pour en retirer la glycérine on neutralise ces liqueurs par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique, on décante le dépôt boueux formé et on concentre au moyen d'évaporateurs spéciaux. Il se dépose pendant la concentration une assez grande quantité de sels minéraux qui sont enlevés. On évapore jusqu'à 35-36° B^e; on obtient une glycérine très impure qui est purifiée par entraînement dans le vide au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

Aujourd'hui la saponification se fait généralement au moyen de l'acide sulfurique dilué. Les corps gras chauffés à 150° avec une solution d'acide sulfurique à

2 ou 3 0/0 sont dédoublés en glycérine et acides gras. Ces derniers sont insolubles, on les sépare et on les utilise pour la fabrication des bougies ou des savons. La liqueur aqueuse est débarrassée de l'acide sulfurique par la baryte ou la chaux. On obtient ainsi une solution aqueuse de glycérine impure. On la décolore au noir animal, on la concentre à 28° B^e, à une température inférieure à 100°, pour éviter l'altération du liquide et on entraîne la glycérine dans le vide au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. La glycérine est recueillie dans une série de cylindres refroidis par l'air extérieur ; ces cylindres sont suivis d'un condenseur dans lequel on injecte de l'eau froide, et enfin d'une pompe à vide qui aspire et refoule sans cesse l'eau injectée dans le condenseur, ainsi que celle provenant de la vapeur d'eau envoyée dans la masse à distiller. Cette première distillation fournit une glycérine qui renferme certains produits de décomposition formés par l'action de la chaleur, on procède à une seconde distillation et on recueille séparément la glycérine condensée dans le premier cylindre car elle est moins pure que dans ceux qui suivent.

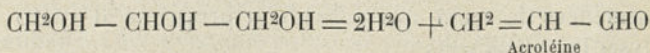
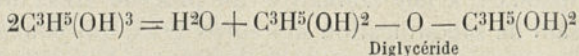
On a proposé aussi de saponifier les corps gras par la vapeur d'eau surchauffée, à une température supérieure à 200°. Ce procédé présente l'inconvénient de donner des produits plus altérés que la méthode précédente.

Nicloux¹, a fait connaître un procédé très intéressant de saponification des corps gras, qui consiste à les soumettre à l'action de la *lipase*, diastase des semences de ricin qui possède la propriété d'hydrolyser les corps gras.

Propriétés physiques. — La glycérine anhydre est un liquide sirupeux, déliquescent, inodore à froid, et qui possède à chaud une odeur spéciale. Fortement refroidie, elle peut cristalliser, mais reste souvent en surfusion; elle cristallise plus facilement par amorçage; elle forme alors des prismes rhomboïdaux droits fusibles à 22°. Elle distille à 290°, à la pression ordinaire, en se décomposant partiellement; elle bout à 162-163°, sous 10 mm.; à 210°, sous 50 mm.; elle se vaporise déjà à 100°; $D_{12} = 1,269$. Elle se mélange en toutes proportions avec l'eau et avec l'alcool, elle est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans les huiles grasses et dans les essences. Elle dissout un grand nombre de sels solubles dans l'eau ou dans l'alcool. Sa saveur est sucrée.

La glycérine officinale à 28° B^e renferme 10 0/0 d'eau environ; la glycérine à 30° B^e ne contient que 3 à 4 0/0 d'eau. La glycérine anhydre se prépare facilement, en chauffant dans le vide à 120° la glycérine pure du commerce; elle se conserve difficilement car elle est très avide d'eau.

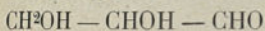
Propriétés chimiques. — *Action de la chaleur.* — La glycérine, chauffée à la pression ordinaire, au voisinage de son point d'ébullition, se décompose partiellement pour donner des *diglycérides* et des *polyglycérides*, puis de l'*acroléine* ou alcool allylique, et des gaz combustibles,



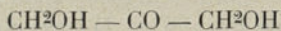
En présence d'un agent de déshydratation la formation de ces composés devient plus abondante.

Hydrogénation. — La réduction de la glycérine par l'acide iodhydrique, à la température de 280°, fournit du propane ; à 120°, il se forme de l'iodo — 2 — propane.

Oxydation. — L'oxydation de la glycérine par l'air en présence du noir de platine, par l'hypobromite de sodium ou par l'acide nitrique dilué, fournit, dans une première phase, un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxy-acétone,



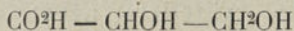
Aldéhyde glycérique



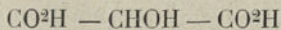
Dioxyacétone

Ce mélange, qui présente les propriétés générales des sucres, est connu sous le nom de *glycérose*. On n'est pas encore parvenu à le séparer.

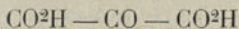
Une oxydation plus avancée peut donner de l'acide glycérique, de l'acide tartronique et de l'acide mésoxalique,



Acide glycérique



Acide tartronique

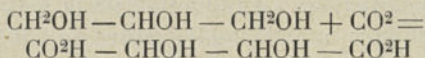


Acide mésoxalique

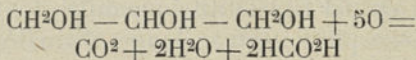
Les oxydants énergiques déterminent la rupture de la molécule, avec formation de divers acides (carbonique, formique, acétique, glycolique, glyoxylique et surtout oxalique).

Quand on oxyde la glycérine par une petite quantité d'acide nitrique dilué, il se forme un peu d'acide

tartrique ; cet acide doit résulter de la fixation du gaz carbonique sur l'acide glycérique naissant,



Le permanganate de potassium, en présence d'acide sulfurique transforme la glycérine en acide formique et gaz carbonique,



Cette réaction serait assez nette pour être appliquée au dosage de la glycérine, (Perdrix¹).

L'oxydation électrolytique de la glycérine fournit du trioxyméthylène (CH^2O)³.

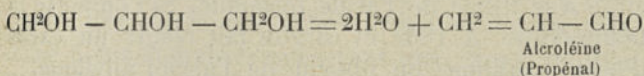
La bactérie du sorbose transforme la glycérine en dioxyacétone (Bertrand¹).

Action des métaux alcalins. — Les métaux alcalins réagissent lentement sur la glycérine avec dégagement d'hydrogène et formation de glycérine sodée ou potassée $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{ONa}$ ou $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OK}$. Ces composés s'obtiennent plus facilement par double décomposition entre la glycérine et l'éthylate de sodium ou de potassium dissous dans l'alcool, il se sépare de beaux cristaux de glycérine monométallique, qui retiennent une molécule d'alcool, laquelle est éliminée à 120° (de Forcrand¹).

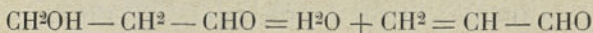
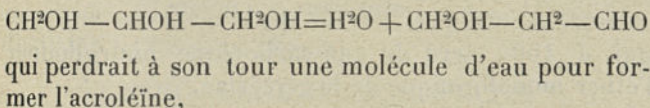
Les alcalis proprement dits, les bases alcalinos-terreuses, l'oxyde de plomb, se dissolvent dans la glycérine en formant des composés analogues, cristallisables, mais décomposés par l'eau. Ce fait explique la propriété que possède la glycérine d'empêcher la

précipitation de certains oxydes métalliques de leurs solutions aqueuses.

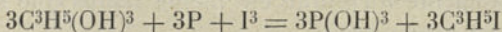
Action des agents de déshydratation. — Lorsqu'on chauffe la glycérine anhydre avec du bisulfate de potasse, il se forme de l'acroléine ou propénal,



On peut admettre que la réaction se passe en deux phases ; dans une première la glycérine serait déshydratée, à la façon des glycols α , pour donner naissance à un aldéhyde alcool,

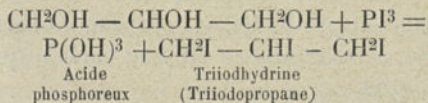


Action de l'iodure de phosphore. — La réaction de l'iode et du phosphore sur la glycérine fournit de l'iodure d'allyle (Berthelot et Luca¹¹),



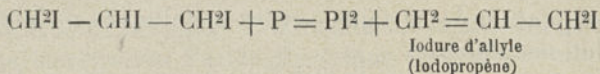
La réaction, une fois amorcée, se poursuit avec une grande énergie.

Dans une première phase il se forme de la triodhydrine de la glycérine, qui, en présence du phosphore, et à la température considérée, n'est pas stable et fournit l'iodure d'allyle,



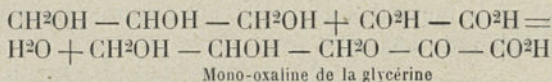
Hydrocarbures, alcools et éthers.

14.

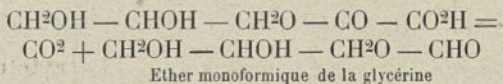


Action de l'acide oxalique. — L'orsqu'on chauffe la glycérine avec son poids d'acide oxalique, à 100-105°, il se forme de l'acide formique. Si l'on porte la température à 180° et si l'on fait réagir un excès d'acide oxalique, on obtient de l'alcool allylique.

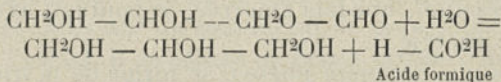
Dans chacun des cas il se forme d'abord un éther monoxalique de la glycérine,



qui, à 100°, perd du gaz carbonique pour donner l'éther monoformique de la glycérine,

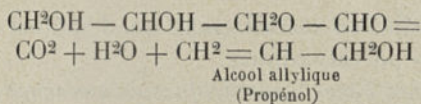


Ce dernier est saponifié par l'eau pour donner naissance à l'acide formique en même temps que la glycérine est régénérée,



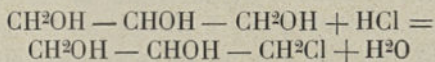
On conçoit facilement que des additions successives d'acide oxalique permettent de réaliser une préparation continue de l'acide formique.

A la température de 180°, l'éther monoformique de la glycérine se décompose en gaz carbonique, eau et alcool allylique,



Action des acides. — La glycérine peut réagir sur les acides, par chacune de ses fonctions alcools, pour donner des éthers sels. Elle pourra donc donner naissance à des composés qui seront une, deux, ou trois fois éthers sels.

Les agents d'éthérification réagissent de préférence sur les fonctions alcools primaires. C'est ainsi que lorsqu'on éthérifie la glycérine par une quantité limitée d'acide chlorhydrique, on obtient surtout de la monochlorhydrine primaire ou *monochlorhydrine* α (liquide distillant à 139° sous 18 mm),



et très peu de monochlorhydrine secondaire ou *monochlorhydrine* β $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{OH}$ (liquide distillant à 146° sous 18 mm).

La dichlorhydrine biprimaire, ou *dichlorhydrine* $\alpha\gamma$ $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$, se forme aussi de préférence à la dichlorhydrine primaire secondaire ou *dichlorhydrine* $\alpha\beta$, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$.

Quelques éthers sels de la glycérine, comme la trinitroglycérine, qui sert à la fabrication de la dynamite, l'acide glycérophosphorique, dont les sels sont employés en médecine, ont pris une grande importance industrielle.

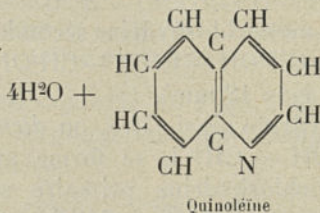
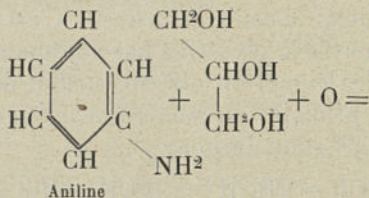
Ces composés seront étudiés au chapitre des éthers sels minéraux.

Quant aux éthers oxydes formés par la glycérine, ils

seront étudiés en même temps que les éthers oxydes des alcools polyatomiques.

Action des bases aromatiques en présence du nitrobenzène et de l'acide sulfurique. — La glycérine, chauffée avec une base aromatique, du nitrobenzène et de l'acide sulfurique, fournit des *quinoléines* (Skraup¹).

C'est ainsi que l'aniline fournit la quinoléine ordinaire,



Fermentation. — La fermentation de la glycérine fournit des produits qui varient avec l'espèce du ferment.

La solution étendue de glycérine, abandonnée à 40° pendant plusieurs semaines, avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, se décompose en partie avec formation d'alcool ordinaire,

d'acide butyrique et probablement d'acide lactique (Berthelot¹⁶).

Sous l'influence du *Bacillus butylicus*, elle donne naissance à l'alcool butylique normal ; il se produit en même temps de l'alcool ordinaire, de l'alcool propylique, de l'acide butyrique, de l'acide lactique, etc... (Fitz¹).

Caractères analytiques. — Lorsqu'on chauffe vers 120°, des quantités égales de glycérine, de phénol et d'acide sulfurique concentré, qu'après refroidissement ou reprend par l'eau, et qu'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, il se produit une coloration rouge carmin (Reichel¹). Cette réaction est masquée par la présence du sucre.

Usages de la glycérine. — Pendant longtemps la glycérine fut un résidu à peu près inemployé de la fabrication des bougies et des savons. Elle n'avait en effet que quelques applications thérapeutiques, lorsque la découverte de la dynamite est venue lui donner un débouché considérable. L'industrie pharmaceutique utilise aussi une certaine quantité de glycérine pour la préparation de divers médicaments (glycérolés) et des glycérophosphates.

Butanetriols



Butanetriol — 1.2.3, $CH^3 - CHOH - CHOH - CHOH$. — On le prépare en traitant le dibromo-2.3 — butanol par l'eau bouillante. Le dibromo-

butanol s'obtient facilement par fixation d'une molécule de brome sur l'alcool crotonique.

Le butanetriol — 1.2.3 est un liquide épais distillant à 172-175° sous 27 mm (Lieben et Zeisel³.)

Saturé par l'acide chlorhydrique gazeux il donne une *monochlorhydrine*, $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$, liquide bouillant à 134-136° sous 28 mm.

Butanetriol — 1.2.4, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$. — On l'obtient en oxydant par le permanganate dilué le butène — 3 — ol — 1, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$, qui résulte de la condensation de l'iodure d'allyle avec le trioxyméthylène en présence du zinc (Wagner³)

On peut aussi le préparer en réduisant par l'amalgame de sodium la lactone de l'acide dioxy — 3.4 — butyrique.

C'est un liquide sirupeux distillant à 190-191° sous 18 mm.

Pentanetriols



Le *pentanetriol* — 1.2.3, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$, est un liquide sirupeux distillant à 192°2 sous 63 mm 3.

Le *pentanetriol* — 2.3.4, $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^3$, bout à 180° sous 27 mm.

Le *méthyle* — 2 — *butanetriol* — 1.2.3, $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3) - \text{CH}^2\text{OH}$, bout à 163,4-165°4 sous 30 mm.

Le *méthylol* — 2 — *butanediol* — 1.2, $\text{CH}^3 -$

$\text{CH}^2 - \text{C}(\text{OH}) = (\text{CH}^2\text{OH})^2$, bout à 186-189° sous 68 mm.

Le *diméthylol* — 2.2 — *propanol* — 1, $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv (\text{CH}^2\text{OH})^3$, cristallise en aiguilles fusibles à 199°.

On connaît aussi un certain nombre de glycérides en C^6 , C^7 , C^8 , C^9 , C^{10} et C^{11} .

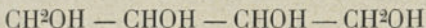
TÉTROLS

Érythrites

Les plus importants sont les tétrols en C^4 ou érythrites proprement dites.

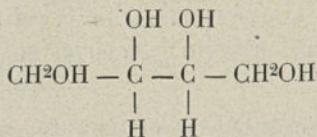
On ne connaît encore qu'un petit nombre de tétrols homologues des érythrites ; nous décrirons les principaux.

Erythrites

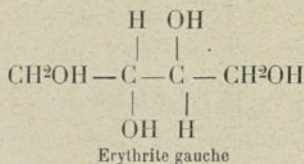
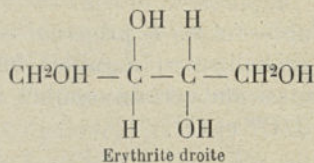


La théorie permet de prévoir l'existence de trois tétrols stéréoisomères en C^4 , analogues, par leurs configurations, aux acides tartriques.

L'un, inactif par nature,



Les deux autres actifs et optiquement inverses,



Ces trois isomères sont connus ainsi qu'un quatrième, inactif par compensation, ou érythrite racémique.

1. *Erythrite inactive*, *Butanetétrol* 1 $\frac{2.3}{0}$ 4

ou 1 — $\frac{0}{2.3}$ — 4(1). — L'érythrite inactive est l'érythrite naturelle. Elle a été découverte par Stenhouse¹ dans différentes espèces de lichens. Berthelot¹⁷ mit en évidence sa nature d'alcool polyatomique. Ce fut de Luynes¹, qui le premier en fit une étude approfondie et montra que l'érythrite était un alcool tétratômique de la série du butane.

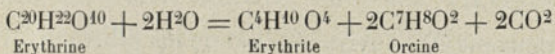
L'érythrite existe aussi dans quelques algues comme le *protococcus vulgaris*, mais on la retire surtout de certains lichens (*rocella tinctoria* et *fusciformis*),

(1) Pour cette nomenclature voyez Maquenne, *Les Sucres*, 1900.

dans lesquels elle se trouve à l'état d'éther orsellique, combinaison désignée sous le nom d'*érythrine*.

Préparation. — De Luynes retire l'érythrite des lichens de la façon suivante : Les lichens sont épuisés, à froid, par un lait de chaux dilué. Les liqueurs filtrées sont saturées d'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi un précipité gélatineux d'érythrine brute. Cette érythrine est saponifiée en autoclave, vers 150°, par une quantité de chaux un peu inférieure à celle indiquée par la théorie.

L'érythrine est d'abord transformée en *érythrite mono-orsellique* ou *picro-érythrine* $C^{12}H^{16}O^7$ et *acide orsellique* $C^6H^2(CH^3)_4(OH)_{2.6}(CO^2H)_1$, puis en érythrite avec une nouvelle proportion d'acide orsellique qui se dédouble à son tour en *orcine* et gaz carbonique. La réaction finale peut donc se représenter par l'équation suivante,



Après deux heures de chauffe on filtre, on précipite l'excès de chaux par un courant de gaz carbonique, et on concentre. Il se dépose d'abord de l'orcine qui est séparée, puis de l'érythrite qui est purifiée par des lavages à l'éther et plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

La saponification de l'érythrine par la chaux peut aussi se faire sous la pression normale (Stenhouse² Hoffmann²).

Le rendement est de 1 à 1,7 0/0 du poids des lichens employés.

Synthèse. — La synthèse de l'érythrite fut d'abord

Hydrocarbures, alcools et éthers.

effectuée par Griner³ qui obtint également l'érythrite racémique. Plus tard Lespieau⁴ donna aussi une synthèse de l'érythrite.

Griner part du butadiène $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$, des huiles légères du gaz d'éclairage.

Ce composé peut fixer deux molécules de brome pour former un tétrabromobutane $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ identique à la tétrabromhydrine de l'érythrite, mais ce dérivé tétrabromé ne peut être saponifié par aucun procédé.

Si l'on traite le butadiène par une seule molécule de brome, à basse température, on obtient un mélange de deux dibromures stéréo-isomères,

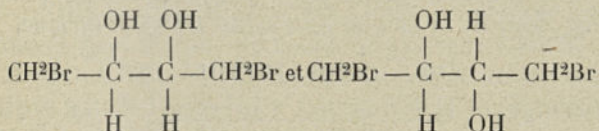


qui peuvent être envisagés comme les dibromhydrines des glycols fumarique et maléique. Le premier est liquide, l'autre est solide.

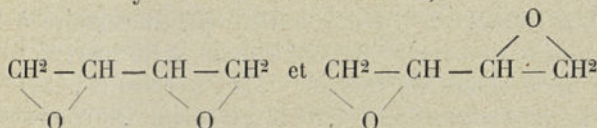
Le second de ces composés, traité par l'acétate d'argent fournit un dérivé diacétylé. On fixe sur ce dernier une nouvelle molécule de brome et on transforme le dérivé bromé obtenu en dérivé tétracétylé, au moyen de l'acétate d'argent. Le dérivé tétracétylé obtenu est identique à celui de l'érythrite naturelle et régénère celle-ci par saponification. Il se produit ici une transposition moléculaire, sans doute par suite de la haute température que nécessite la transformation des dérivés bromés en dérivés acétylés.

On arrive plus régulièrement au même résultat en

soumettant les dibromures de crotonylène ci-dessus, à l'action ménagée du permanganate de potassium. Il se forme ainsi les deux dibromhydrines,



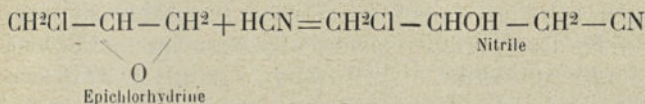
qui, soumis à l'action de la potasse sèche, fournissent les deux dioxybutanes stéréoisomères,



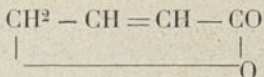
Ces derniers donnent, par simple hydratation, le premier l'érythrite inactive, identique à l'érythrite naturelle, le second, l'érythrite racémique.

Lespieau part de l'épichlorhydrine de la glycérine.

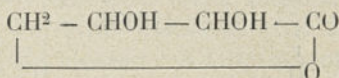
L'épichlorhydrine de la glycérine est traitée par l'acide cyanhydrique, qui fournit le *nitrile de l'acide chloro — 4 — oxy — 3 — butyrique*,



Ce dernier est transformé par le pentachlorure de phosphore en *nitrile de l'acide dichloro — 3.4 — butyrique*, $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}^2 - \text{CN}$, lequel par ébullition avec une solution diluée de carbonate de soude, donne la *lactone de l'acide buténoïque*,



Cette lactone, oxydée par le permanganate de potassium, fournit la *lactone de l'acide trioxybutyrique*,



qu'il suffit de réduire par l'amalgame de sodium, en liqueur acide, pour obtenir l'érythrite.

La lactone de l'acide buténoïque nécessaire à la synthèse de l'érythrite peut encore se préparer à partir de la monochlorhydrine de la glycérine (P. Carré⁴).

La monochlorhydrine de la glycérine est condensée avec le cyanure de potassium, ce qui fournit le nitrile de l'acide dioxy — 3.4 — butyrique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CN}$. Ce nitrile est transformé par hydrolyse en acide dioxy — 3.4 — butyrique, qui soumis à la distillation dans le vide, fournit, entre autres produits, la lactone de l'acide buténoïque.

Propriétés. — L'érythrite cristallise en prismes quadratiques volumineux, très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool absolu; totalement insolubles dans l'éther et dans les hydrocarbures. Elle fond à 126° et distille à 220° sous 20 mm.; à 296° sous 200 mm. $D = 1,45$. Sa saveur est nettement sucrée.

La réduction de l'érythrite par l'acide iodhydrique fournit, à température élevée, de l'iodo — 2 — butane $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHI} - \text{CH}^3$.

L'oxydation d'une solution concentrée d'érythrite par l'oxygène de l'air, en présence de la mousse de

platine, fournit de l'acide *érythroglucique* ou *trioxybutyrique* $C^4H^8O^5$ et de l'acide oxalique.

L'oxydation ménagée par l'acide azotique étendu ($D=1,18$), à $40-50^\circ$, fournit de l'*érythrose* $CH^2OH - CHOH - CHOH - CHO$. Une oxydation plus avancée peut donner de l'acide érythrique $CH^2OH - CHOH - CHOH - CO^2H$ et de l'acide tartrique inactif par nature. Ce dernier fait établit la configuration stéréochimique de l'érythrite ordinaire.

La bactérie du sorbose transforme l'érythrite en *érythrulose* $CH^2OH - CHOH - CO - CH^2OH$.

Les acides agissent sur l'érythrite comme agents d'éthérification et de déshydratation.

Les principaux éthers sels minéraux de l'érythrite seront étudiés avec les éthers sels, et les oxydes internes en même temps que les éthers oxydes des alcools polyatomiques.

La déshydratation de l'érythrite peut aussi donner naissance à un carbure non saturé l'érythrène $CH^2 = CH - CH = CH^2$, quand on la chauffe avec l'acide formique.

Les bases forment avec l'érythrite des combinaisons définies, qui s'obtiennent soit en traitant l'érythrite par les alcoolates alcalins, soit en laissant évaporer sous une cloche, en présence d'anhydride phosphorique, une solution aqueuse d'érythrite additionnée de potasse ou de soude. Les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent abondamment la chaux, par suite de la formation d'une combinaison calcique soluble.

L'érythrite est infermentescible, en présence du mycoderma aceti et du bacillus ethaceticus. Les organismes de l'infusion de foin et de la bouse de

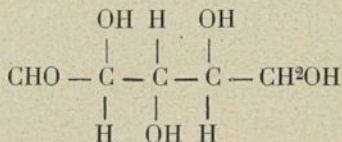
vache donnent un peu d'acides formique, acétique et caproïque avec une trace d'alcool et une proportion notable d'acides butyrique et succinique.

II. *Erythrite racémique*. — Nous avons vu plus haut, comment Griner réalisa la synthèse de l'érythrite racémique, en hydratant le dioxybutane dissymétrique, dérivé lui-même du dibromure d'érythrène solide.

L'érythrite racémique s'obtient aussi par le mélange de proportions équimoléculaires de ses composants actifs. L'opération inverse, c'est à dire le dédoublement de l'érythrite racémique n'a pas encore été réalisé.

Propriétés. — Elle cristallise en houppes soyeuses, fusibles à 72°, déliquescentes et plus solubles dans l'alcool que l'érythrite ordinaire.

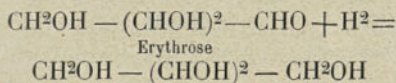
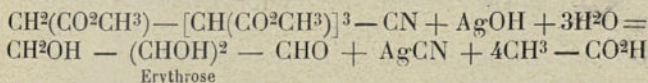
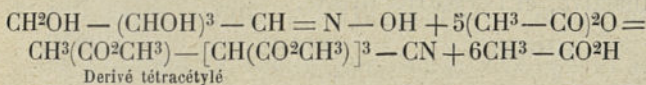
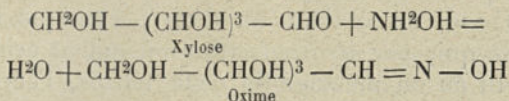
III. *Erythrite gauche, Butanetétrol* $1 \frac{3}{2} 4$. — L'érythrite gauche a été obtenue par Maquenne³ en appliquant au xylose ou sucre de bois,



la méthode de dégradation de Wohl. Le xylose est d'abord transformé en oxime, au moyen de l'hydroxylamine; l'oxime, traitée par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium donne un nitrile tétracétylé, qui

décomposé par une solution ammoniacale d'oxyde d'argent, ou plus simplement par l'ammoniaque, fournit l'érythrose-acétamide ; l'hydrolyse de cette dernière fournit l'érythrose, qu'il suffit d'hydrogéner par l'amalgame de sodium à 3 0/0 pour obtenir l'érythrite lévogyre.

Ces transformations peuvent se représenter par les réactions :



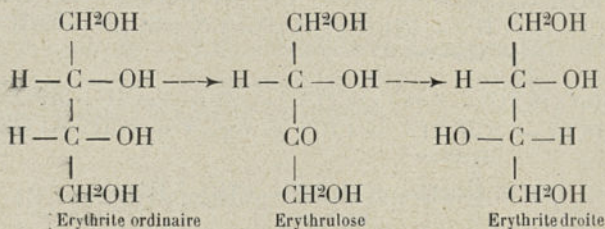
L'érythrite gauche cristallise dans l'alcool en fines aiguilles brillantes, et dans l'eau sous la forme de prismes allongés volumineux et très différents par leur aspect des cristaux d'érythrite ordinaire. Elle est très soluble dans l'eau avec laquelle elle donne des solutions sirupeuses qui cristallisent indifféremment au contact d'un cristal d'érythrite gauche ou droite. Elle est plus soluble dans l'alcool absolu que l'érythrite ordinaire. Elle fond à 88°, et peut distiller sans altération à la pression ordinaire. En solution aqueuse

à 6 0/0, elle donne $\alpha_D = + 4^{\circ}3$; en solution alcoolique à 1,5 0/0, $\alpha_D = - 15^{\circ}$.

La constitution géométrique de ce composé résulte de sa préparation au moyen du xylose.

IV. *Erythrite droite*, *Butanetétrol* 1 $\frac{2}{3}$ 4. — L'érythrite droite a été préparée par G. Bertrand².

Lorsqu'on oxyde l'érythrite ordinaire par la bactérie du sorbose, on obtient un dérivé cétonique l'*érythrulose* qui, par hydrogénation en milieu acide, se convertit en un mélange de deux tétrols, l'érythrite inactive, et l'érythrite droite,



On sépare l'érythrite droite de l'érythrite ordinaire, en profitant de ce qu'elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool, et on la purifie complètement par l'intermédiaire de son acétal benzoïque.

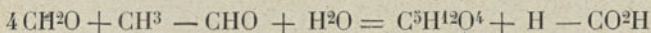
L'érythrite droite cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 88-89°. Elle cristallise dans l'eau en prismes rhomboédriques. En solution aqueuse à 10 0/0, $\alpha_D = - 4^{\circ}46$.

Le mélange à parties égales des érythrites droite et gauche fournit l'érythrite racémique de Griner.

Homologues de l'érythrite

On ne connaît encore qu'un petit nombre d'homologues de l'érythrite. Nous citerons les suivants :

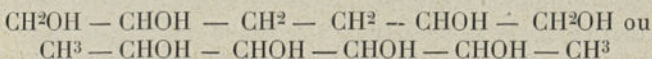
Diméthylolpropanediol, Pentaérythrite, C(CH²OH)⁴.
— Pour préparer ce composé on laisse en contact pendant un à deux mois, 194 grammes, d'aldéhyde formique avec 6 grammes d'aldéhyde acétique, 9 litres d'eau et 16 grammes de chaux préalablement éteinte avec une partie d'eau (Tollens et Wigand²),



On précipite la chaux par l'acide oxalique et on évapore jusqu'à consistance de sirop. Ce dernier cristallise peu à peu.

La pentaérythrite fond à 253°. Elle se dissout dans 18 parties d'eau, à la température de 15°. Oxydée par l'acide nitrique dilué elle fournit de l'acide glycolique, de l'acide oxalique et un aldéhyde C⁴H⁶O³.

Hexanétrools — 1.2.5.6 ou 2.3.4.5, Hexylérythrites,

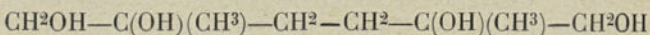


Lorsqu'on oxyde le diallyle par une solution diluée de permanganate de potassium, il se forme un mélange de deux hexylérythrites isomères α et β , (Wagner⁴). On les sépare en profitant de ce que α est moins soluble que son isomère β dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'*hexylérythrite* α cristallise en tables fusibles à 95°, 5, facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther.

L'*hexylérythrite* β , est une substance hygroscopique qui n'a pas été obtenue cristallisée.

Diméthyle — 2.5 — *hexanetetrol* — 1.2.5.6, *octylérythrite*,

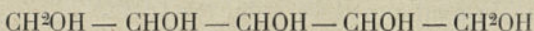


C'est un liquide épais, de saveur amère.

PENTOLS

Pentites

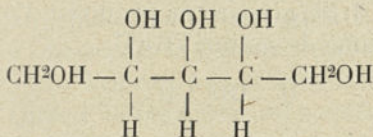
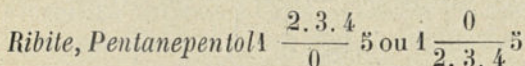
La stéréochimie permet de prévoir l'existence de quatre pentols stéréoisomères, de formule plane,



Ces quatre isomères sont connus. Ce sont, l'*adonite* qui est jusqu'à présent le seul alcool pentatomique trouvé dans la nature, les *arabites* et la *xylite*, qui proviennent de l'hydrogénation des aldoses (aldéhydes-alcools) correspondants.

Nous citerons aussi, parmi les homologues des pentanepentols, la *rhamnite* ou *hexanepentol* 1.2.3.4.5, qui résulte de l'hydrogénation du rhamnose naturel, et un *heptanepentol* — 1.2.4.6.7 obtenu synthétiquement.

Adonite

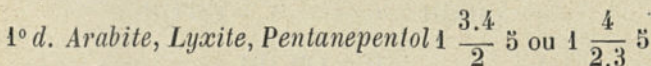


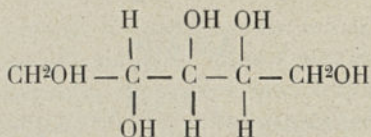
L'adonite se retire de *l'adonis vernalis*. Elle a été obtenue artificiellement par E. Fischer¹ en hydrogénant le ribose ou la lactone ribonique. Ce mode de formation détermine la formule de structure de l'adonite, formule qui est d'ailleurs confirmée par ce fait que l'adonite est inactive au polarimètre.

L'adonite cristallise dans l'eau en prismes transparents et dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 102°. Elle se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool chauds ; elle est insoluble dans l'éther. Sa saveur est sucrée, puis brûlante.

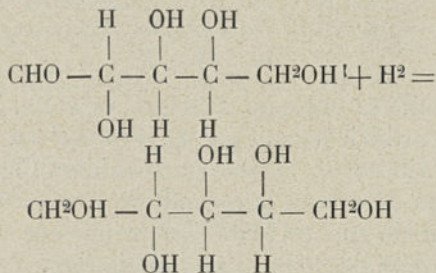
Elle ressemble à l'arabite par sa forme cristalline, son point de fusion et sa solubilité. On l'en distingue facilement en l'agitant avec l'aldéhyde benzoïque et l'acide sulfurique à 50 0/0 ; elle fournit un *acétal dibenzoïque* C⁵H⁷O⁴(OH)(C⁷H⁶)² fusible à 164-165°.

Arabites





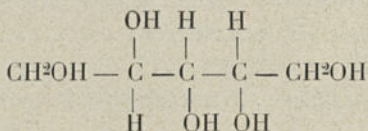
L'arabite d. se prépare en réduisant l'arabinose d. par l'amalgame de sodium (Ruff¹).



G. Bertrand³ l'a signalée dans les produits de réduction du lyxose.

L'arabite d. forme des cristaux prismatiques fusibles à 103°. Elle est très soluble dans l'eau et se dissout, à 12°, dans 48 parties d'alcool à 90 0/0. Elle est sensiblement inactive, mais acquiert le pouvoir rotatoire sous l'influence du borax, $\alpha_D = +7^{\circ},7$, à 20°. Elle ne donne pas d'acétal avec l'aldéhyde benzoïque.

2° l. Arabite, Pentanepentol $1 \frac{2}{3.4} 5$ ou $1 \frac{2.3}{4} 5$



L'arabite l. se prépare en hydrogénant l'arabinose ordinaire.

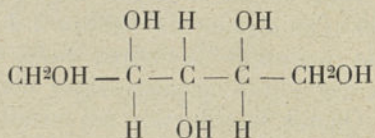
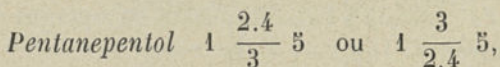
Kiliani¹ l'a obtenue à l'état de pureté en opérant de la façon suivante : 100 cm³ d'une solution à 6,5 0/0 d'arabinose sont additionnés par petites portions de 150 grammes d'amalgame de sodium à 3 0/0. Il faut avoir soin de maintenir la liqueur aussi neutre que possible par des additions successives d'acide sulfurique dilué. Quand la réduction est terminée (ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur n'est plus réductrice), on neutralise exactement, on concentre jusqu'à pellicule saline et on ajoute un excès d'alcool fort qui précipite le sulfate de soude. On filtre et on concentre, d'abord au bain marie, puis à froid dans le vide sulfurique. Les cristaux qui se décomposent sont purifiés par cristallisation dans l'alcool.

L'arabite gauche cristallise en fines aiguilles fusibles à 102°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Sa saveur est nettement sucrée. Inactive en solution concentrée, elle acquiert un pouvoir rotatoire gauche sous l'influence du borax. Elle forme un acétal monobenzoïque C⁵H¹⁰O⁵ (C⁷H⁶), fusible à 152°.

3° *Arabite racémique.* — L'arabite racémique s'obtient en faisant cristalliser un mélange équimoléculaire d'arabites droite et gauche.

Elle cristallise en petits prismes fusibles à 104-105° solubles dans 66 parties d'alcool à 90 0/0, à la température de 12°.

Xylite



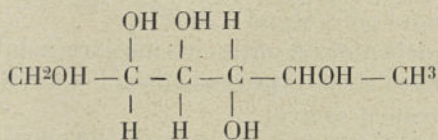
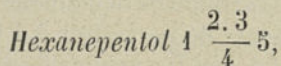
La xylite se prépare en hydrogérant le xylose, ou sucre de bois, qui s'obtient facilement par hydrolyse du xylane ou gomme de bois, au moyen de l'acide sulfurique dilué.

On dissout 20 grammes de xylose dans 200 cm³ d'eau ; on acidule légèrement par l'acide sulfurique et on ajoute 100 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0, en agitant et en évitant avec soin que la température s'élève. A deux reprises différentes et à une demi-heure d'intervalle, on ajoute de nouveau une égale quantité d'amalgame, la réaction étant toujours maintenue faiblement acide. La réduction est terminée par une nouvelle addition de 100 gr. d'amalgame, en laissant cette fois la liqueur devenir légèrement alcaline. Le pouvoir réducteur du mélange doit avoir à peu près complètement disparu. On neutralise exactement et on concentre jusqu'à cristallisation du sulfate de soude, on reprend par 5 volumes d'alcool absolu, on évapore à sec la solution filtrée et on épuise une dernière fois par l'alcool absolu bouillant. Ce dernier abandonne la xylite par évaporation.

La xylite se présente sous la forme d'un sirop incristallisable, inactif sur la lumière polarisée, même en présence du borax.

Traitée par l'acide iodhydrique bouillant en présence du phosphore rouge elle fournit l'iodo — 2 — pentane $\text{CH}_3 - \text{CHI} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Elle réagit sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide sulfurique à 50 0/0 pour donner un acétal dibenzoïque $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^5$ $(\text{C}^7\text{H}^6)^2$ (Bertrand⁴).

Rhamnite

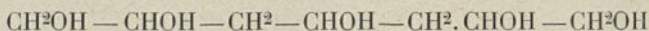


La rhamnite s'obtient par hydrogénation du rhamnose, en solution aqueuse à 10 0/0, au moyen de l'amalgame de sodium à 2, 5 0/0. La réaction doit se faire à base température et en liqueur légèrement acide. La réduction terminée, on neutralise par l'acide sulfurique, on concentre et on reprend par l'alcool absolu. La solution alcoolique abandonne par évaporation une masse sirupeuse qui cristallise par refroidissement et qui est purifiée par essorage et cristallisation dans l'acétone.

La préparation de la rhamnite au moyen du rhamnose démontre sa structure moléculaire (Fischer²).

La rhamnite cristallise en petits prismes tricliniques fusibles à 121°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est franchement sucrée. Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière : $\alpha_D = +10^{\circ}7$ (sans addition de borax).

Heptanepentol — 1.2.4.6.7



L'heptanepentol a été obtenu par Dubiniéwicz¹, en oxydant le diallyl-carbinol ou heptadiène — 1.6 — ol — 4 par le permanganate de potassium à 1 0/0. On chasse l'excès de carbinol par la vapeur d'eau, on concentre et on reprend par l'alcool à 96 0/0.

L'heptanepentol est un liquide incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa saveur est franchement sucrée.

Il donne un dérivé pentacétylé $\text{C}^7\text{H}^{11}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^5$.

HEXOLS

Hexites, Mannites

Parmi les alcools polyatomiques, les hexanehexols sont ceux qui se rencontrent le plus fréquemment dans la nature. Ils doivent provenir de l'hydrogénation des hexoses qui se produisent dans la cellule végétale par l'action des corps chlorophylliens sur l'anhydride carbonique.

La théorie permet de prévoir l'existence de dix hexanehexols, dont deux inactifs par raison de symétrie, les huit autres étant actifs et optiquement inverses deux à deux.

On ne connaît encore que huit hexanehexols. Trois d'entre eux, la *mannite droite*, la *sorbite droite* et la *dulcite* se rencontrent dans la nature ; les cinq autres ont été obtenus à partir des précédents par transposition des groupements alcools.

Les hexols ont été reproduits par synthèse, à l'exception des talites et des deux hexols inactifs.

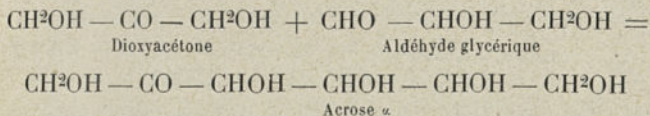
Nous citerons aussi l'heptanehexol ou rhamnohexite de Fischer.

Les configurations stéréochimiques de ces substances découlent de leurs rapports avec les sucres correspondants.

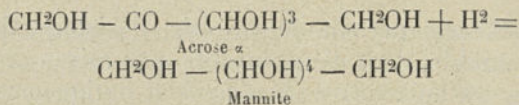
Mannites

On connaît trois mannites isomères : la *mannite droite* ou mannite naturelle, la *mannite gauche* et la *mannite racémique*.

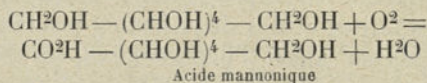
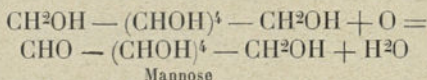
La synthèse de ces trois composés a été effectuée par E. Fischer³, à partir de l'*acrose α* qui s'obtient en traitant par les bases alcalino-terreuses le glycérose, produit d'oxydation de la glycérine (voyez page 243).



La réduction de l'acrose α (i-fructose) fournit la mannite racémique (*acrite α* de Fischer).

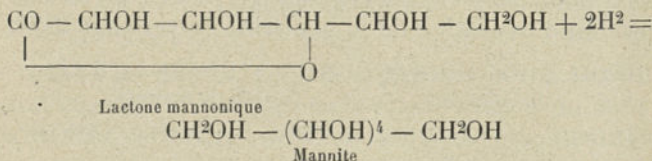


Pour dédoubler la mannite racémique en ses composants actifs on la transforme d'abord, par oxydation, en mannose ou en acide mannonique,

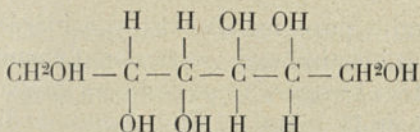


Le mannose racémique se dédouble facilement sous l'influence des ferments qui s'attaquent au mannose d. et laissent le mannose l. inaltéré. Il suffit de réduire ce mannose l. par l'amalgame de sodium pour obtenir la mannite gauche.

L'acide mannonique racémique peut être facilement dédoublé par cristallisation de ses sels de strychnine ou de morphine. On obtient ainsi les deux acides mannoniques droit et gauche dont les lactones, hydrogénées par l'amalgame de sodium, fournissent les mannites droite et gauche.



d. Mannite, hexanehexol 4 $\frac{4.5}{2.3}$ 6



La mannite droite, ou mannite ordinaire a été découverte en 1806 par Proust¹ dans la manne du frêne. On l'a signalée depuis dans un grand nombre de végétaux le céleri, les fruits du caféier, les algues marines, les champignons, la carotte, la betterave, dans le vin, etc.

L'hydrogénation du glucose en fournit une certaine quantité.

Préparation. — La mannite se retire ordinairement de la manne du frêne, *Fraxinus ornus* et *rotundifolia*.

On dissout la manne dans la moitié de son poids d'eau à laquelle on ajoute un peu de blanc d'œuf ; on porte à l'ébullition et on filtre. La liqueur se prend, par refroidissement, en une masse cristalline de mannite presque pur. On reprend par l'eau, on traite par le noir animal et on fait cristalliser (Ruspini¹). Le rendement est d'environ 60 0/0 de la manne employée.

La mannite peut aussi s'extraire des champignons desséchés et en particulier de *agaricus integer* qui peut en fournir jusqu'à 20 0/0 de son poids (Thörner¹).

Propriétés. — La mannite cristallise en aiguilles orthorhombiques, fusibles à 168°. Elle distille à 285° sous 2 mm. 5. Sa densité est de 1,521 à 13°.

Elle se dissout dans 6,5 fois son poids d'eau à 16°, et dans moins de son poids d'eau bouillante. Elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement sucrée.

La mannite pure fut d'abord considérée comme optiquement inactive, mais on reconnut ensuite qu'elle est faiblement lévogyre et possède un pouvoir rotatoire voisin de 15 minutes. En présence de différentes substances, molybdates acides d'ammonium et de sodium, tungstate de sodium, acide arsénique, acide borique, et surtout en présence de borax en excès, elle devient fortement dextrogyre. La solution à 10 0/0 de mannite et 12,8 0/0 de borax anhydre donne $\alpha_D = +22^{\circ}3$ (Vignon¹); le mélange devient fortement acide.

C'est ce pouvoir franchement dextrogyre de la mannite qui a conduit Fischer à faire de cette substance le point de départ de la *série d*, c'est à dire de l'ensemble de tous les sucres qui dérivent de la mannite ordinaire.

En présence des alcalis, soude, potasse, chaux, baryte, la mannite est faiblement lévogyre; l'ammoniaque et le carbonate de soude la rendent dextrogyre.

La chaleur (280°) déshydrate la mannite pour donner le *mannitane* $C^6H^{12}O^5$ et le *mannide* (voyez éthers oxydes des alcools polyatomiques).

La réduction de la mannite par l'acide iodhydrique en présence du phosphore rouge fournit un mélange d'iodo — 2 — hexane et d'iodo — 3 — hexane (Rasetti¹).

Oxydée par l'acide azotique dilué la mannite fournit du mannose, puis de l'acide saccharique. Le permanganate, en solution alcaline, fournit un mélange d'acides carbonique, formique, oxalique, tartrique et érythrique. Le mycoderma aceti et la bactérie du sorbose la transforment en lévulose.

Les acides peuvent former avec la mannite des éthers sels ; mais il arrive parfois qu'elle se déshydrate en même temps qu'elle s'éthérifie : dans ce cas il se forme généralement des éthers du mannide.

Chauffée 20 heures en tube scellé à 105-107° avec 10 parties d'acide chlorhydrique elle fournit la *mannite dichlorhydrique* $C^6H^8(OH)^4Cl^2$ fusible à 174°.

Le pentachlorure de phosphore la transforme en *mannite hexachlorhydrique* fusible à 137°5.

Les bases forment avec la mannite un assez grand nombre de combinaisons métalliques. Les dérivés alcalins ou alcalino-terreux s'obtiennent en précipitant par l'alcool un mélange de mannite avec la base correspondante (de Forcrand²).

Distillée avec le sel ammoniac la mannite fournit une petite quantité d'une base $C^6H^8N^2$ qui a reçu le nom de *mannitine*.

Traitée par le chlorure de benzoyle en solution pyridique elle donne le *dérivé décabenzoïque d'un éther oxyde de la mannite* $[CH^2OCOC^6H^5-(CHOCOC^6H^5)^4-CH^2]^2O$ fusible à 155-156° (Freundler¹).

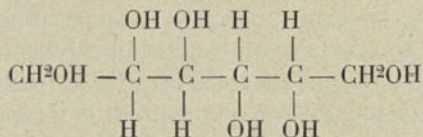
L'isocyanate de phényle fournit l'*hexaphényluréthane*, $C^6H^8O^6(CONH-C^6H^5)^6$ fusible à 303° (Maquenne et Goodwin⁴).

L'aldéhyde benzoïque, en présence d'acide sulfurique à 50 0/0 la transforme en *acétal tribenzoïque* $C^6H^8O^6(C^7H^6)^3$ fusible à 218-222°.

La mannite ne fermente pas sous l'influence de la levure, mais elle peut être attaquée par un certain nombre d'organismes inférieurs ; le bacillus butylicus qui donne surtout de l'alcool et de l'acide butyriques ; le bacillus éthacéticus qui donne de l'alcool,

des acides acétique, formique et carbonique, etc...

1. Mannite, Hexanehexol $1 \frac{2.3}{4.5} 6.$



Nous avons vu plus haut que la mannite gauche résulte de l'hydrogénation du mannose gauche ou de la lactone l. mannonique.

La réduction se fait au moyen de l'amalgame de sodium en liqueur légèrement acide. Quand le mélange n'est plus réducteur, on neutralise exactement, on passe au noir, on concentre et on reprend par 20 volumes d'alcool chaud. On distille l'alcool et on traite le résidu par l'alcool méthylique qui dissout la mannite gauche et qui l'abandonne par évaporation sous la forme de fines aiguilles blanches semblables à la mannite ordinaire.

La mannite gauche fond à 166°. Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ordinaire, plus soluble dans l'alcool méthylique chaud. Elle est fortement lévogyre en présence du borax.

Mannite racémique. — La mannite racémique, ou α . *acrite* de Fischer s'obtient avec un rendement de 40 % en hydrogénant le mannose racémique par l'amalgame de sodium.

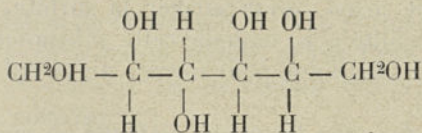
Elle cristallise en petits prismes fusibles à 170°, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool ordinaire. Ses dissolutions sont inactives

même en présence du borax. Son *acétal tribenzoïque* fond à 190-192°.

Sorbites

On connaît trois sorbites isomères; la sorbite droite ou sorbite ordinaire, la sorbite gauche et la sorbite racémique.

d. *Sorbite, Hexanehexol* $1 \frac{2.4.5}{3} 6$ ou $1 \frac{4}{2.3.5} 6$



La sorbite d. a été découverte en 1872 par J. Boussingault⁴ dans les baies du sorbier des oiseleurs. Elle a été retrouvée depuis dans un grand nombre de fruits, particulièrement de la famille des rosacées, les poires en renferment environ 8 0/00. On a aussi signalé sa présence dans la mélasse de betterave.

Elle a été reproduite artificiellement par hydrogénation du glucose ordinaire (Meunier⁴), ce qui établit sa constitution dans l'espace. Elle se forme en même temps que la mannite dans l'hydrogénation du lévulose (Fischer⁴).

Préparation. — La sorbite se retire ordinairement du jus de sorbe fermenté. On le concentre dans le vide jusqu'au tiers de son volume, on ajoute à la liqueur la quantité d'acide sulfurique juste nécessaire pour transformer en sulfates les bases minérales présentes. Les sulfates sont précipités par l'alcool, la liqueur

alcoolique est distillée, le résidu est additionné d'eau de baryte, qui donne naissance à un précipité complexe, puis de sous-acétate de plomb. On filtre, on élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on sature exactement par la baryte et on concentre dans le vide jusqu'à consistance de sirop épais. On épuise par l'alcool qui laisse comme résidu un mélange de divers sels barytiques. La solution alcoolique concentrée fournit, après quelques jours, une cristallisation abondante de sorbite pure.

On peut aussi, pour purifier la sorbite, mettre à profit la facilité avec laquelle cette substance s'unit à l'aldéhyde benzoïque pour former un acétal insoluble dans l'eau.

Le jus de sorbe fermenté, déféqué au sous-acétate de plomb, et concentré dans le vide, est additionné d'un poids égal d'acide sulfurique à 500/0 et d'un peu moins de son poids d'aldéhyde benzoïque. Le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. On lave à l'eau et on décompose par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, en présence d'une petite quantité d'aldéhyde benzoïque qui facilite l'hydrolyse. L'aldéhyde benzoïque mis en liberté est chassé par un courant de vapeur d'eau ; l'acide sulfurique est précipité par la baryte, l'acide benzoïque est éliminé par agitation avec l'éther, la solution aqueuse restante est concentrée et amorcée avec un cristal de sorbite.

Cette dernière méthode due à Vincent et Delachanal², permet de retirer la sorbite de tous les fruits ou organes de plantes qui en renferment.

Propriétés. — La sorbite d. cristallise en fines aiguilles brillantes, qui retiennent une molécule d'eau.

Elle fond à 55°, lorsqu'elle est hydratée ; anhydre, elle fond vers 104-109°. Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud. La sorbite pure est faiblement lévogyre, $\alpha_D = -1^{\circ}73$, elle devient faiblement dextrogyre en présence des molybdates acides de sodium et d'ammonium. Sa saveur est fraîche et nettement sucrée.

La réduction de la sorbite par l'acide iodhydrique, en présence du phosphore rouge donne, comme avec la mannite, de l'iodure d'hexyle secondaire.

L'oxydation de la sorbite, par le permanganate de potassium en solution diluée, et par l'eau de brome fournit du glucose. Le *Bactérium xylinum* la transforme en sorbose.

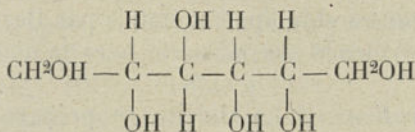
Les acides éthérifient la sorbite, de même que la mannite.

Avec l'aldéhyde benzoïque, la sorbite peut donner un *acétal monobenzoïque*, fusible à 172-175°, un *acétal dibenzoïque* $C^6H^{10}O^6$ $(C^7H^6)^2$ qui existe sous deux formes isomères fusibles à 200° et à 163-164° ; et un *acétal tribenzoïque* $C^6H^8O^6$ $(C^7H^6)^3$ fusible à 185°.

La sorbite est précipitée de ses dissolutions par le sulfate de cuivre ammoniacal, mais après la mannite, ce qui permet de la séparer de cette dernière.

La sorbite n'est pas fermentescible.

1. Sorbite, hexanehexol $1 \frac{2.4.5}{3} 6$ ou $1 \frac{4}{2.3.5} 6$



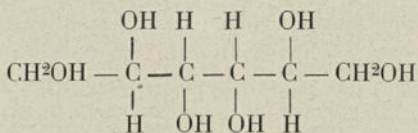
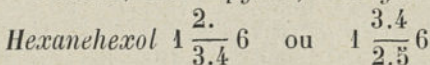
La sorbite l. a été obtenue par Fischer⁵ en hydrogénant le gulose l. au moyen de l'amalgame de sodium. On la purifie par l'intermédiaire de son acétal dibenzoïque.

Elle accompagne la l. idite quand on prépare celle-ci en réduisant l'acide idonique (Bertrand et Lanzenberg⁵).

La sorbite l. cristallise difficilement en petites aiguilles qui conservent une demi-molécule d'eau. Elle fond vers 75°. Ses solutions sont lévogyres en présence du borax; son pouvoir rotatoire est égal et de signe contraire à celui de la sorbite d. Son *acétal dibenzoïque* est gélatineux.

Dulcité

Dulcine, Mélampyrite, Evonymite,



La dulcité est le seul connu des hexoses inactifs.

Elle a été découverte en 1850 par Laurent¹ dans une manne de Madagascar, d'origine botanique inconnue. Sa nature chimique fut établie par Berthelot⁴⁸ qui mit en évidence son isomérisie avec la mannite ordinaire.

Préparation. — La dulcité se prépare ordinaire-

ment en épuisant par l'eau la manne de Madagascar.

On l'obtient facilement par hydrogénation du galactose, ou du sucre de lait préalablement hydrolysé; la réduction se fait au moyen de l'amalgame de sodium, en solution neutre.

L'obtention de la dulcité, à partir du galactose, démontre sa constitution stéréochimique.

Propriétés. — La dulcité cristallise en prismes clinorhombiques, très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle fond à 188°5, et bout à 290-295° sous 3 à 3,5 mm., à 275-280° sous 1 mm. Sa saveur est légèrement sucrée. Elle est inactive même en présence du borax.

Sous l'action prolongée de la chaleur, elle se déshydrate pour donner du *dulcitane* $C^6H^{12}O^5$ et du *dulcide*, $C^6H^{10}O^4$.

La dulcité, réduite par l'acide iodhydrique, se comporte comme la mannite.

Une oxydation ménagée peut transformer la dulcité en galactose; l'acide azotique ordinaire fournit principalement de l'acide oxalique et de l'acide mucique.

Vis à vis des acides la dulcité se comporte sensiblement comme la mannite; elle fournit des éthers de la dulcité ou de ses produits de déshydratation, dulcitane et dulcide. Cependant, la dulcité paraît plus résistante que la mannite à l'action des agents de déshydratation.

Avec l'acide chlorhydrique elle donne un *éther dichlorhydrique* $C^6H^8(OH)^4Cl^2$, fusible à 180°.

Le chlorure de benzoyle fournit la *dulcité hexabenzoyloïque* $C^6H^8(C^7H^5O^2)^6$, fusible à 147°.

L'isocyanate de phényle transforme la dulcité en

hexaphényluréthane $C^6H^8O^6(CO - NH - C^6H^5)^6$, qui fond en se décomposant vers 315° .

L'*acétal dibenzoïque* de la dulcité $C^6H^{10}O^6(C_7H_6)^2$ fond à $215-220^\circ$. De même que la mannite, la dulcité peut former des combinaisons avec les bases minérales.

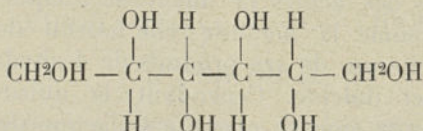
La dulcité résiste à la bactérie du sorbose, ce qui la distingue nettement de la mannite. Elle n'est pas attaquée non plus par le mycoderma aceti et par le bacillus éthacéticus.

Idites

Les idites ont été préparées par Fischer et Fay⁶, en hydrogénant les idoses ou les lactones idoneques par l'amalgame de sodium.

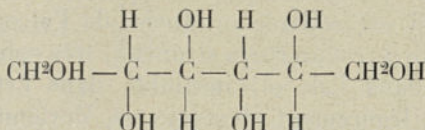
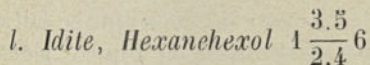
Les acides idoneques s'obtiennent par transposition moléculaire des acides guloniques, sous l'influence de la quinoléine, à la température de 140° .

d. Idite, Hexanehexol 1 $\frac{2.4}{3.5}$ 6



La d. idite se prépare en réduisant la lactone d. idoneque par l'amalgame de sodium, d'abord en liqueur légèrement sulfurique, puis en liqueur légèrement alcaline. La réduction terminée, on neutralise exactement, on concentre et on reprend le résidu par

l'alcool absolu bouillant. Par évaporation de la solution alcoolique on obtient un sirop, d'où l'on sépare la d. idite à l'état d'*acétal benzoïque*. Cet acétal a été obtenu en trop faible quantité pour en régénérer la d. idite.



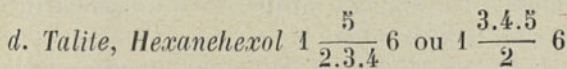
Ce composé se prépare, comme la d. idite, en réduisant la lactone l. idone. On le rencontre aussi dans les produits de réduction du sorbose l.

C'est un sirop incolore, très soluble dans l'eau. Son *acétal tribenzoïque* $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6(\text{C}^7\text{H}^6)^3$ fond vers 224-228°.

Talites

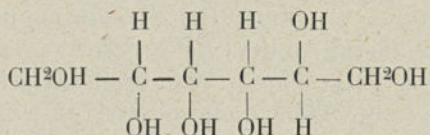
Les talites résultent de l'hydrogénation des taloses ou des lactones taloniques. Ces derniers s'obtiennent par transposition moléculaire des acides galactoniques.

On ne connaît encore que la *talite droite* et la *talite racémique*, toutes deux préparées par Fischer⁷.



Hydrocarbures, alcools et éthers.

46.



La réduction de la lactone d. talonique se fait au moyen de l'amalgame de sodium, en liqueur légèrement acide pendant la première partie de la réaction. La talite d. est séparée au moyen de l'alcool absolu.

La talite d. est un corps sirupeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ses solutions, légèrement dextrogyres, deviennent lévo-gyres en présence du borax.

Son *acétal tribenzoïque* $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6(\text{C}^7\text{H}^6)^3$ cristallise en fines aiguilles incolores fusibles à 210° .

Talite racémique. — La talite racémique se forme en même temps que la dulcite régénérée, lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium les produits d'oxydation de la dulcite.

La dulcite, en solution à 5 0/0, est oxydée par le bioxyde de plomb (4 parties) et l'acide chlorhydrique dilué, à froid. Quand l'odeur du chlore a disparu, on précipite le plomb par l'acide sulfurique et on sature par la soude. On obtient ainsi une solution réductrice que l'on traite par l'amalgame de sodium, en liqueur acide. La solution est neutralisée et évaporée, le résidu est repris par l'alcool, la solution alcoolique laisse déposer des cristaux de dulcite, et finalement abandonne par évaporation un sirop chargé de talite racémique. Celle-ci est purifiée par l'intermédiaire de son acétal tribenzoïque.

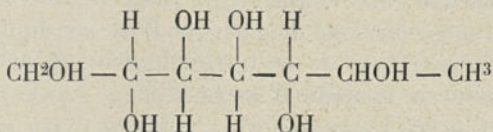
La talite racémique cristallise en aiguilles fusibles

à 66-67°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Son *acétal tribenzoïque* cristallise en aiguilles blanches fusibles à 210°. Il ressemble beaucoup à celui de la mannite.

Rhamnohexite

Heptanehexol 1 $\frac{3.4}{2.5}$ 6,



La rhamnohexite se prépare en réduisant le rhamnohexose au moyen de l'amalgame de sodium (Fischer et Piloty¹²).

Elle cristallise en petits prismes incolores fusibles à 173°, facilement solubles dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique. Elle est dextrogyre ; $\alpha_D = +14^\circ$.

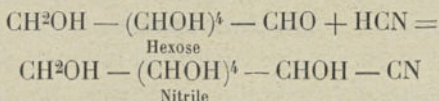
HEPTOLS

Le nombre des heptols connus est encore très inférieur à celui que laisse prévoir la théorie. L'étude de cette série est peu avancée, et, pour la plupart de ses composés, il a été impossible d'établir avec certitude la configuration des groupes asymétriques.

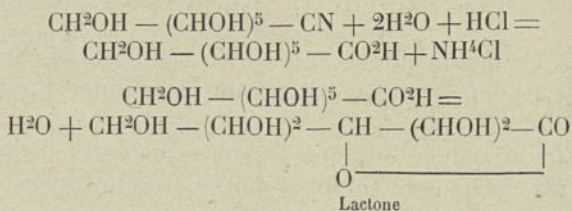
On ne connaît que deux alcools heptatomiques

naturels, la *perséite* et la *volémite*. Les autres ont été obtenus en appliquant aux hexoses, c'est à dire aux sucres aldéhydiques en C⁶, les réactions de Kiliani et de Fischer.

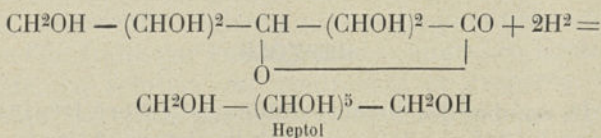
Les hexoses sont condensés avec l'acide cyanhydrique,



On obtient ainsi un nitrile qui renferme une fonction alcool, et un carbone de plus que l'hexose dont on est parti. L'hydrolyse de ce nitrile fournit un acide qui se transforme facilement en lactone,



La réduction de la lactone au moyen de l'amalgame de sodium donne l'heptol correspondant,

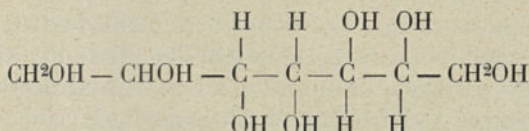


Mannoheptites

La mannoheptite existe sous trois formes isomères, droite, gauche et racémique.

d. Mannoheptite, Perséite, Heptaneheptol,

1, 2 $\frac{5.6}{3.4}$ 7 ou 1 $\frac{4.5}{2.3}$ 6, 7,



La mannoheptite d. ou perséite naturelle a été découverte en 1831 par Avequin¹ dans les fruits du *laurus persea* (avocatier). Sa véritable nature fut reconnue par Maquenne⁵, et sa synthèse effectuée par Fischer⁸ en réduisant la lactone mannoheptonique d. par l'amalgame de sodium; l'acide mannoheptonique d. s'obtient en appliquant au mannose d. les réactions indiquées plus haut.

Préparation. — La pulpe des noyaux d'avocatier est épuisée par l'eau vers 60°. La solution est déféquée au sous-acétate de plomb; l'excès de plomb est éliminé au moyen de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur concentrée au bain marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop obtenu, additionné d'alcool méthylique, abandonne la perséite sous la forme de cristaux légèrement jaunâtres. On la purifie par des lavages à l'alcool méthylique et par deux ou trois cristallisations dans l'eau en présence d'alcool méthylique.

On obtient ainsi un rendement de 6 à 8 0/0 des noyaux secs. La pulpe du fruit et les feuilles de l'avocatier renferment aussi de la perséite, mais en proportion moindre que la graine.

Propriétés. — La perséite cristallise en fines aiguilles blanches fusibles à 188°. L'eau en dissout 5,08

0/0 à 18°4 et 44 0/0 à 74°. Elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. La perséite pure est très faiblement lévogyre, $\alpha_D = -1^{\circ}12$; en présence du borax ou des molybdates alcalins elle devient nettement dextrogyre.

La réduction de la perséite par l'acide iodhydrique concentré à l'ébullition fournit un hydrocarbure C^7H^{12} qui est vraisemblablement un méthylcyclohexène $C^6H^9(CH^3)$, et un composé iodé qui paraît être un mélange d'iodure d'heptyle $C^7H^{15}I$ et d'iodoheptène $C^7H^{13}I$. La facilité avec laquelle la perséite fournit un composé cyclique, le méthylcyclohexène, permet de penser qu'elle joue un rôle important dans la genèse des corps hydroaromatiques naturels.

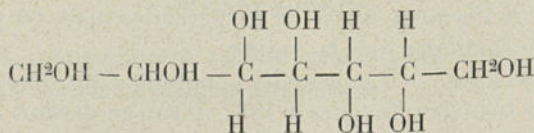
L'oxydation de la perséite par l'acide azotique dilué ($D=1,14$) fournit du mannoheptose. Une oxydation plus avancée donne de l'acide oxalique. La bactérie du sorbose la transforme en un heptose, qui est vraisemblablement de nature cétonique.

Les acides réagissent sur la perséite pour former des éthers sels.

On peut obtenir des composés sept. fois éthers; c'est ainsi que l'action du mélange sulfo-nitrique fournit la *perséite heptanitrique* $C^7H^9(NO^3)^7$.

Avec l'aldéhyde benzoïque, la perséite donne un *acétal dibenzoïque* $C^7H^{12}O^7(C^7H^6)^2$.

l. Mannoheptite, heptaneheptol $1.2 \frac{3.4}{5.6} 7$ ou $1 \frac{2.3}{4.5} 6.7,$



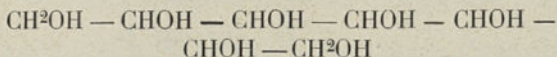
La mannoheptite l. a été obtenue en réduisant le mannoheptose l. par l'amalgame de sodium (Smith¹).

Ce composé ressemble à la perséite et fond comme elle à 187-188°.

Mannoheptite racémique. — La mannoheptite racémique résulte de l'union de quantités équimoléculaires des mannoheptites droite et gauche, ou de la réduction du mannoheptose racémique.

Elle cristallise en tables fusibles à 203°.

Volémité



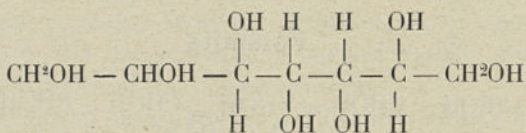
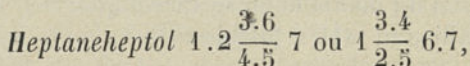
La volémité a été découverte par Bourquelot¹ dans divers champignons appartenant au genre *lactarius*. Fischer⁹ a mis en évidence sa nature d'alcool heptatomique, mais sa constitution stéréochimique reste encore indéterminée.

Pour obtenir la volémité, on épuise à chaud le *lactarius volemus* par l'alcool à 85°. La liqueur alcoolique est filtrée puis évaporée jusqu'à consistance de sirop; ce dernier est repris par l'alcool à 95° bouillant; la solution abandonne, quelques jours après, des cristaux de volémité qui sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 80°.

La volémité cristallise en fines aiguilles fusibles à 151-153°. Elle est légèrement sucrée. Elle se dissout dans 4 fois 1/2 son poids d'eau à 14° et dans 280 parties d'alcool à 90°. Elle est faiblement dextrogyre, $\alpha_D = 1.92$ à la température de 20°.

L'oxydation ménagée de la volémité fournit un sucre réducteur le *volérose*. La bactérie du sorbose transforme aussi la volémité en un sucre réducteur, probablement de nature cétonique, et dont l'osazone est identique à celle du volérose.

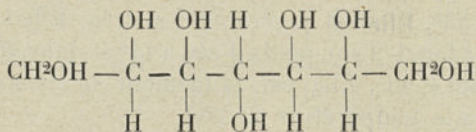
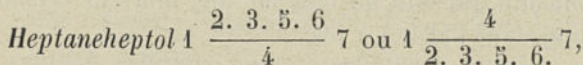
α. Galaheptite



Ce composé s'obtient en hydrogénant le galaheptose α, qui provient lui-même de la réduction de l'acide α galaheptonique ; ce dernier se prépare au moyen du galactose et de l'acide cyanhydrique (Fischer¹³).

La galaheptite α cristallise en petites aiguilles incolores fusibles à 187-188°, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Elle est lévogyre, $\alpha_D = -4^{\circ}35$ à 20°.

α. Glucoheptite

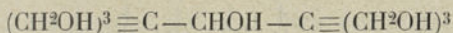


La glucoheptite α se prépare en hydrogénant le glucoheptose α , qui s'obtient au moyen du glucose et de l'acide cyanhydrique, par l'intermédiaire de l'acide glucoheptonique α (Fischer ¹⁰).

Elle cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles fusibles à 127-128°, facilement solubles dans l'alcool ordinaire. Elle est inactive. Son *acétal monobenzoïque* $C_7H_{14}O_7$ (C_7H_6) fond à 214°.

Enneaheptite

Tétraméthylol — 2.2.4.4 — *pentanetriol* — 1.3.5,



Ce composé a été obtenu, sous la forme d'anhydride $C_9H_{18}O_6$, par l'action de la chaux sur un mélange d'acétone et d'aldéhyde formique, en solution diluée.

L'anhydride de l'enneaheptite fond à 156° (Apel et Tollens ¹¹).

OCTOLS

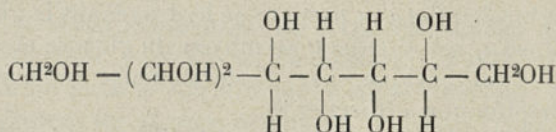
Un certain nombre d'alcools octoatomiques ont été préparés en appliquant aux heptoses (sucres aldéhydiques en C^7) les réactions qui nous ont permis de passer des hexoses aux heptols (Fischer ¹¹).

On connaît actuellement les octols ou octites suivants :

Galaoctite, *Octane-octol* 1.2.3 $\frac{4.7}{5.6}$ 8 ou 1 $\frac{3.4}{2.5}$ 6.7.8

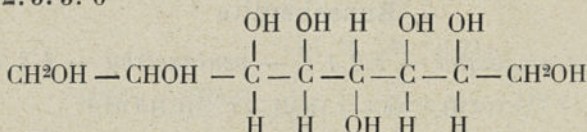
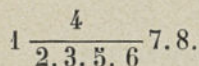
Hydrocarbures, alcools et éthers.

17



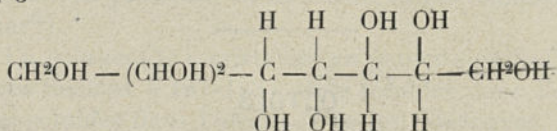
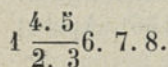
Elle fond à 230-232°

d. **Glucocotite**, *Octane-octol* 1. 2. $\frac{3. 4. 6. 7}{5}$ 8 ou



Elle fond à 141°.

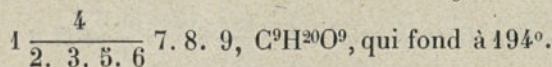
d. **Mannocotite**, *Octane-octol* 1. 2. 3 $\frac{6. 7}{4. 5}$ 8 ou



Elle fond vers 258°.

Octite des rosacées. — Vincent et Meunier² ont retiré des eaux mères de certaines préparations de sorbite, une octite de constitution encore indéterminée.

On connaît aussi un alcool nonatomique, la *glucanononite* ou *nonane-nonol* 1. 2. 3 $\frac{4. 5. 7. 8}{6}$ 9 ou

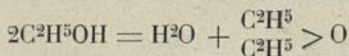


QUATRIÈME PARTIE

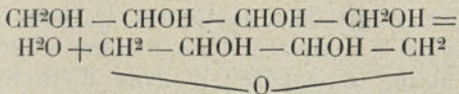
ÉTHERS-OXYDES

Les éthers oxydes peuvent être envisagés comme étant le résultat de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux fonctions alcools, ces deux fonctions pouvant appartenir à des molécules différentes ou à une même molécule organique.

Ainsi la déshydratation de l'alcool ordinaire, ou éthanol, fournit l'oxyde d'éthyle ou éther ordinaire,



La déshydratation de l'érythrite, alcool tétratomique, fournit un oxyde connu sous le nom d'érythane,



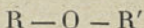
Les éthers oxydes, qui, comme l'éther ordinaire, se forment par déshydratation de deux groupements alcooliques appartenant à des molécules différentes, sont les *éthers oxydes*, proprement dits. Ceux qui résultent

tent de la déshydratation d'une même molécule d'alcool polyatomique sont appelés *éthers oxydes internes*, ou simplement *oxydes*.

Nous étudierons successivement les éthers oxydes des alcools monoatomiques, puis les éthers oxydes et les oxydes des alcools polyatomiques.

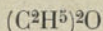
I. Éthers oxydes des alcools monoatomiques

Ces éthers sont de la forme



R et R' étant des restes de carbures identiques ou différents. Lorsque R et R' sont identiques ce sont des *éthers oxydes symétriques* ; si R et R' sont différents ce sont des *éthers oxydes mixtes*.

Pour les nommer on fait suivre le mot oxyde du ou des noms des radicaux qui sont reliés à l'oxygène ; ainsi l'éther ordinaire



se nomme *oxyde d'éthyle* le composé $CH^3 - O - C^2H^5$ s'appellera, *oxyde d'éthyle et de méthyle*.

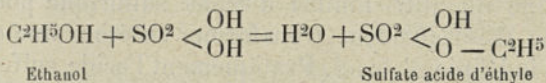
La nouvelle nomenclature considère ces composés comme dérivés de deux molécules de carbures dans lesquelles on a remplacé deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène ; l'oxyde d'éthyle et de méthyle est alors nommé *éthane-oxy-méthane*.

On ne connaît pas d'éthers oxydes renfermant deux restes d'alcools tertiaires.

Préparation. — *Par déshydratation des alcools.* —

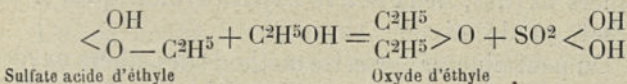
Les alcools, chauffés avec l'acide sulfurique à une température assez élevée, donnent naissance aux éthers oxydes (1).

Cette réaction est plus complexe qu'une simple déshydratation. Williamson¹ établit qu'elle se passe en deux phases. Dans une première phase l'acide sulfurique réagit sur l'alcool pour donner un éther sulfurique acide. Ainsi, l'alcool ordinaire donne d'abord le sulfate acide d'éthyle ou acide sulfovinique.



Le sulfate acide d'éthyle se produit dès la température ordinaire.

Dans une seconde phase (vers 140°), le sulfate acide d'éthyle réagit sur une seconde molécule d'alcool pour donner l'oxyde d'éthyle, en régénérant l'acide sulfurique (2) :

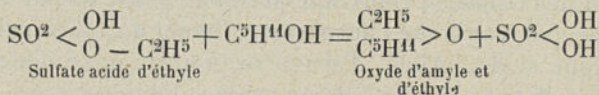


Pour démontrer que la formation de l'éther a lieu conformément à ces deux réactions, Williamson a fait réagir sur l'acide sulfovinique, un alcool différent

(1) Ce procédé paraît identique à celui qui sert à préparer les carbures éthyléniques. Mais ici la température de réaction est moins élevée; et de plus l'acide est employé en quantité limitée, tandis que pour la préparation des carbures on en met au contraire un grand excès.

(2) Certains auteurs préfèrent admettre que le sulfate acide d'éthyle réagit sur une seconde molécule d'alcool pour former du sulfate neutre d'éthyle $\text{SO}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ qui est décomposé par l'alcool pour régénérer l'acide sulfovinique et donner l'éther oxyde.

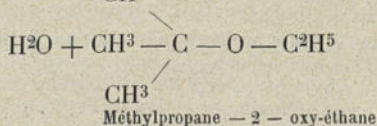
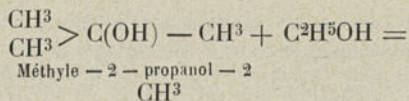
de l'alcool éthylique. Il se forme alors un éther oxyde mixte; ceci montre bien que l'éther oxyde provient de la réaction de l'alcool sur le sulfate acide d'éthyle: Avec l'alcool amylique par exemple il se forme de l'oxyde d'amyle et d'éthyle,



Une quantité limitée d'acide sulfurique pourrait donc théoriquement transformer en éther une quantité indéfinie d'alcool. Pratiquement l'acide sulfurique peut éthérifier 20 à 30 fois son poids d'alcool ordinaire mais le régime fiscal imposé aux fabricants ne leur permet pas d'épuiser la force d'éthérification de l'acide sulfurique.

La réaction de l'acide sulfurique sur le mélange de deux alcools primaires peut donner naissance à trois éthers oxydes, deux éthers oxydes symétriques et un éther oxyde mixte.

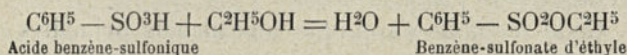
On peut obtenir par cette méthode des éthers oxydes mixtes renfermant un résidu d'alcool tertiaire (Mamontow¹). Ainsi, l'action de l'acide sulfurique sur le mélange d'éthanol et de méthyle — 2 — propanol — 2 fournit le méthylpropane — 2 — oxy-éthane,



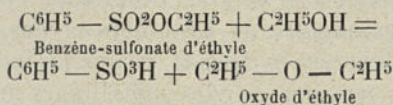
Il ne se forme pas d'éther oxyde renfermant deux restes d'alcool tertiaire.

L'acide sulfurique peut être remplacé, comme agent d'éthérisation, par les acides sulfoniques de la série aromatique (Krafft et Roos²).

Dans une première phase, l'acide sulfonique se transforme en éther sulfonique, avec élimination d'eau,

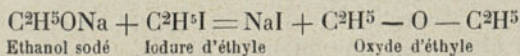


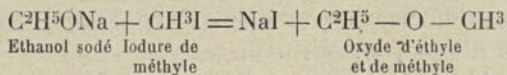
Dans une seconde phase l'éther sulfonique réagit sur une seconde molécule d'alcool pour donner l'éther oxyde, en régénérant l'acide sulfonique,



L'acide benzène-sulfonique peut éthérifier plus de 100 fois son poids d'alcool sans être altéré. La température d'éthérisation est un peu inférieure à la température d'éthérisation sulfurique; elle est d'environ 130° pour la préparation de l'éther ordinaire.

Par l'action des dérivés halogénés des carbures sur les dérivés sodés des alcools. — La réaction des iodures alcooliques sur les dérivés sodés ou potassés des alcools permet de préparer facilement les éthers oxydes symétriques et les éthers oxydes mixtes (Williamson²),



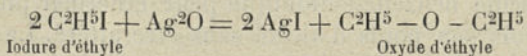


On dissout en refroidissant un poids connu de sodium dans un excès de l'alcool dont on veut obtenir l'éther oxyde, on ajoute ensuite la quantité théorique, calculée par rapport au sodium, de l'iodure alcoolique, et l'on chauffe. La réaction terminée, on isole l'éther oxyde par distillation.

Cette méthode s'applique aux alcools primaires et secondaires.

Les dérivés iodés peuvent être remplacés par les dérivés chlorés ou bromés correspondants, mais la réaction s'effectue moins facilement.

Par l'action des iodures alcooliques sur les oxydes métalliques anhydres. — Les éthers oxydes symétriques peuvent s'obtenir en faisant réagir les iodures alcooliques sur certains oxydes métalliques anhydres, les oxydes de plomb, d'argent, de sodium,



Cette méthode est peu employée.

Propriétés physiques. — Le premier terme des éthers oxydes, l'oxyde de méthyle, est gazeux ; les termes suivants sont liquides jusqu'à l'oxyde de cétyle qui est solide. Leur point d'ébullition est toujours inférieur à celui des alcools qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone ; pour les éthers oxydes symétriques la température d'ébullition est généralement inférieure à celle de l'alcool dont ils dérivent.

Ils possèdent une odeur agréable.

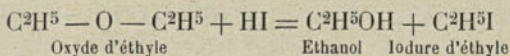
Ce sont des corps plus légers que l'eau, dans laquelle ils sont insolubles, sauf les premiers termes. Ils dissolvent un grand nombre de substances organiques et quelques composés minéraux (chlorures de fer, d'aluminium, d'or, de platine, etc.).

Propriétés chimiques. — Les éthers oxydes sont des corps neutres. Ils sont beaucoup plus stables que les éthers-sels ; l'ammoniaque, les alcalis, les acides dilués n'ont, à froid, aucune action sur eux.

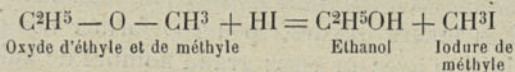
Action de la chaleur. — Les éthers oxydes, chauffés vers 300-400° en présence d'alumine, sont décomposés en eau et carbure éthylénique ; c'est ainsi que l'éther ordinaire donne de l'éthylène (Senderens²).

Action des hydracides. — Les acides chlorhydrique et bromhydrique, chauffés en tube scellé avec un éther oxyde, le décomposent pour donner les produits d'hydrolyse (c'est à dire les alcools) et les dérivés halogénés correspondants. Dans le cas de l'acide bromhydrique il suffit souvent de chauffer l'éther oxyde avec une solution acétique d'acide bromhydrique au bain-marie.

L'acide iodhydrique réagit à froid sur les éthers oxydes pour donner une molécule d'alcool et une molécule d'éther iodhydrique :



Dans le cas des éthers mixtes, l'iode est fixé par le radical le moins carboné (Silva⁴) :

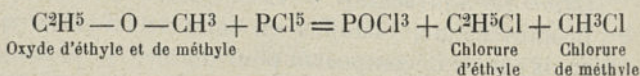
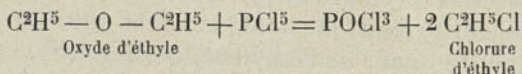


Hydrocarbures, alcools et éthers.

17.

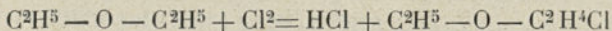
Lorsque les radicaux alcooliques renferment le même nombre d'atomes de carbone, mais sont différents, l'iode se porte sur le carbure normal ; lorsque les squelettes des deux radicaux alcooliques sont identiques, parmi les deux atomes de carbone reliés à l'oxygène, celui qui fixe l'iode est le plus hydrogéné.

Action du pentachlorure de phosphore. Le pentachlorure de phosphore réagit facilement sur les éthers oxydes pour donner les chlorures correspondant aux radicaux alcooliques :



Cette réaction est fréquemment employée pour caractériser la fonction éther oxyde.

Action des halogènes. — Le chlore et le brome réagissent, surtout au soleil, de même que sur les carbures, pour donner des produits de substitution. Dans le cas de l'éther ordinaire il se formera d'abord, avec le chlore, le chloréthane-oxy-éthane :



Si l'on prolonge l'action du chlore, on peut obtenir les dérivés bi — tri — tétra, etc..., décachlorés.

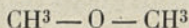
Composés d'addition formés par les éthers oxydes. — Les éthers oxydes, peuvent former des produits d'addition avec un assez grand nombre de substances

organiques ; ces produits d'addition sont facilement décomposés par la chaleur.

Nous avons vu (page 109) le rôle important joué par les combinaisons des éthers oxydes avec les dérivés organo-magnésiens.

Oxyde de méthyle

Méthane - oxy - méthane



On le prépare au moyen de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique, de même façon que l'oxyde d'éthyle ou éther ordinaire, (Dumas et Peligot⁴).

C'est un gaz qui se liquéfie à -23° . L'eau en dissout 37 fois son volume. L'acide sulfurique peut en absorber 600 fois son volume ; l'oxyde de méthyle se dégage quand on dilue avec l'eau. Il forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison instable $(\text{CH}^3)^2\text{O}$, HCl.

L'action du chlore sur l'oxyde de méthyle, à la lumière diffuse donne successivement :

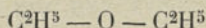
L'*oxyde de méthyle monochloré* $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{O} - \text{CH}^3$, liquide distillant à $59^{\circ},5$ (1) et l'*oxyde de méthyle dichloré*, $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{O} - \text{CH}^2\text{Cl}$, liquide distillant à 105° .

Au soleil, la chloruration devient totale et fournit l'*oxyde de méthyle hexachloré* $(\text{CCl}^3)^2\text{O}$, qui bout à 100° .

(1) Ce composé se prépare plus facilement en traitant par le gaz chlorhydrique, un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique (Favre¹, Henry⁴).

Oxyde d'éthyle

Ethane-oxy-éthane, éther sulfurique, éther des pharmacies, éther vinique, éther ordinaire,



Sa découverte est attribuée à Valérius Cordius¹, qui l'avait décrit en 1544 sous le nom d'*oleum vini dulce*. Ensuite il fut surtout étudié par Scheele, Dumas et Boullay³, et Williamson⁴.

Le nom d'éther sulfurique par lequel il a été longtemps désigné, et par lequel on le désigne encore est fort impropre, car ce composé ne renferme plus de soufre.

Préparation. — L'éther ordinaire se prépare en chauffant l'alcool avec l'acide sulfurique.

D'après la théorie donnée plus haut (page 293) il semblerait qu'une quantité limitée d'acide sulfurique peut transformer en éther une proportion indéfinie d'alcool. Mais l'eau formée dilue l'acide sulfurique et diminue peu à peu sa force d'éthérisation. Pratiquement l'acide sulfurique peut éthériser 20 à 30 fois son poids d'alcool, mais le régime fiscal imposé aux fabricants ne leur permet pas d'épuiser la force d'éthérisation de l'acide sulfurique.

L'alcool employé à cette fabrication est dénaturé, en présence de la régie, par l'addition de 10 0/0 de son volume du résidu d'éther d'une opération précédente.

On fait un mélange de 32 parties d'acide sulfurique à 66° B° avec 15 parties d'alcool à 95°. On chauffe ce

mélange dans un appareil distillatoire qui porte une tubulure permettant l'introduction de nouvel alcool au sein du liquide. Lorsque la température atteint 140° on laisse couler peu à peu le nouvel alcool, de façon que la température se maintienne au voisinage de 140° et jusqu'à ce que l'on ait employé 6 à 8 fois le poids de l'alcool primitivement mélangé à l'acide sulfurique.

Il distille un mélange d'éther, d'eau et d'alcool, avec un peu de gaz sulfureux. On élimine le gaz sulfureux en agitant le produit brut avec un peu de soude et on rectifie très soigneusement.

Pour obtenir l'éther anhydre, bien exempt d'eau et d'alcool il faut terminer par une rectification sur le sodium.

L'éthérification de l'alcool peut aussi se faire au moyen de l'acide benzène-sulfonique (Krafft et Roos²).

Propriétés. — L'éther ordinaire est un liquide très mobile, à odeur caractéristique, de saveur brûlante. Il bout à $34^{\circ}9$. Il fond à $-117^{\circ}4$. Sa densité à 0° est de 0,736. Il se dissout dans 12 fois son poids d'eau environ et se mélange à l'alcool en toutes proportions.

L'éther peut dissoudre un grand nombre de substances, l'iode, le brome, le soufre, le chlorure ferrique, le chlorure mercurique, le chlorure platinique, les carbures, les résines, les graisses, les alcaloïdes, etc.

La vapeur d'éther est extrêmement inflammable, aussi ne doit-on manier ce produit qu'avec les plus grandes précautions. Cette vapeur est assez dense, elle s'écoule comme une nappe liquide qui ne se mêle

que lentement à l'air pour former un mélange détonant; cette nappe de vapeur, si elle rencontre une flamme peut provoquer l'incendie jusqu'au récipient d'où elle provient.

L'éther est très employé comme dissolvant, dans les laboratoires, et dans l'industrie pour la fabrication de la soie artificielle (procédé Chardonnet), la gélatinisation de la poudre sans fumée, l'extraction de certains alcaloïdes, etc. Il est aussi utilisé en médecine comme anesthésique et antispasmodique.

La chloruration de l'éther peut donner successivement : l'*oxyde d'éthyle monochloré* $C^2H^4Cl - O - C^2H^5$, distillant à 107-108°, et l'*oxyde d'éthyle dichloré* $(C^2H^4Cl)^2O$, distillant à 140-145°.

En présence d'agents de chloruration, on peut réaliser une chloruration plus avancée.

Oxyde de méthyle et d'éthyle, $CH^3 - O - C^2H^5$. — Il bout à 10°8. Sa densité à 0° est de 0,7252.

Oxydes de propyle

Oxyde de propyle normal, $(CH^3 - CH^2 - CH^2)^2O$. — Il bout à 90°7. Sa densité à 21°2 est de 0,7443.

Oxyde d'isopropyle, $[(CH^3)^2 = CH]^2O$. — Il bout à 68°5-69°.

L'oxyde méthyle et de propyle normal, $CH^3 - O - CH^2 - CH^2 - CH^3$ bout à 38°9.

L'oxyde d'éthyle et de propyle normal, $C^2H^5 - O - CH^2 - CH^2 - CH^3$ bout à 63°6.

L'oxyde d'éthyle et d'isopropyle, $C^2H^5 - O - CH(CH^3)^2$ bout à 54°.

Les éthers oxydes homologues des précédents

n'offrent rien de particulier. On a décrit jusqu'à l'oxyde de cétyle, $C^{16}H^{34}O$, qui fond à 55° et bout vers 300° .

Ethers oxydes des alcools non saturés

Oxyde de vinyle, éthène-oxy-éthène, $(CH^2 = CH)^2O$. — Il a été obtenu en traitant par l'oxyde d'argent, le sulfure de vinyle $(CH^2 = CH)^2S$ qui se retire de l'*Alium ursinum l.* (Semmler²).

C'est un liquide distillant à 39° .

Oxyde d'éthyle et de vinyle, éthène-oxy-éthane, $CH^2 = CH - O - C^2H^5$. — Il se forme quand on soumet l'acétal $CH^3 - CH(OC^2H^5)^2$ à l'action de l'anhydride phosphorique, en présence de quinoléine (Claisen⁴).

Il bout à $35^{\circ}5$.

Oxyde d'allyle, propène-oxy-propène, $(CH^2 = CH - CH^2)^2O$. — Il se forme par action de l'iodure d'allyle sur l'alcool allylique sodé (Hofmann³).

C'est un liquide distillant à $94^{\circ}3$,

L'*Oxyde de méthyle et d'allyle*, $CH^3 - O - C^3H^5$, bout à 46° .

L'*Oxyde d'éthyle et d'allyle*, $C^2H^5 - O - C^3H^5$, bout à $62^{\circ}5$.

Oxyde de méthyle et de propargyle, méthane-oxy-propine, $CH^3 - O - CH^2 - C \equiv CH$. — Il bout à $61-62^{\circ}$.

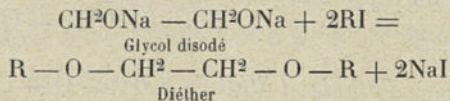
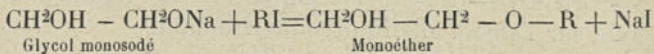
L'*Oxyde d'éthyle et de propargyle*, $C^2H^5 - O - C^3H^3$, bout à 80° .

II. Éthers oxydes des alcools polyatomiques

Les alcools polyatomiques peuvent donner naissance à deux sortes d'éthers oxydes : 1° des éthers oxydes qui résultent de l'éthérisation de leurs fonctions alcooliques par d'autres molécules d'alcool ; 2°, des éthers oxydes internes qui résultent de l'éthérisation d'une fonction alcoolique par une autre fonction alcoolique appartenant à la même molécule.

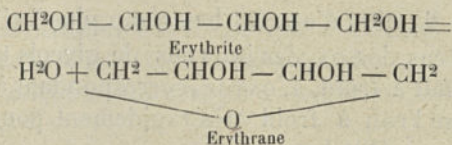
Les premiers de ces éthers s'obtiennent en général par les mêmes procédés que les éthers oxydes des alcools monoatomiques.

C'est ainsi que lorsqu'on fait réagir une molécule d'un iodure alcoolique sur le glycol monosodé, ou deux molécules d'iodure alcoolique sur le glycol disodé, on obtient des monoéthers ou des diéthers oxydes du glycol :



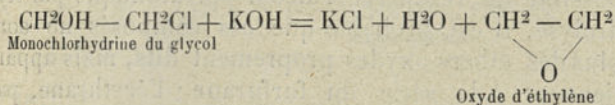
Les éthers oxydes internes se préparent de façon différente.

On ne peut généralement les obtenir par déshydratation directe de l'alcool polyatomique sauf dans le cas où il se trouve deux groupements alcool en 1-4. Ainsi l'érythrite est déshydratée sous l'influence des acides concentrés pour donner l'érythrane :

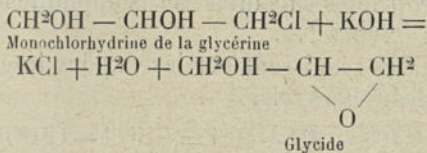


Pour préparer les oxydes internes, on traite les éthers monochlorhydriques des alcools polyatomiques par la potasse ou la soude caustique pulvérisée.

C'est ainsi que l'oxyde d'éthylène résulte de l'action de la potasse sur la monochlorhydrine du glycol,



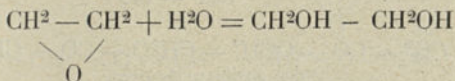
Le glycide se forme de même au moyen de la monochlorhydrine de la glycérine,



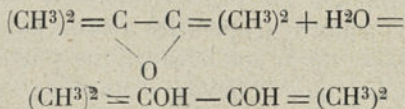
Propriétés. — Les éthers oxydes proprement dits présentent les mêmes propriétés que les éthers oxydes des alcools monovalents.

Les oxydes internes possèdent un certain nombre de propriétés spéciales fort intéressantes.

Il suffit, par exemple, de chauffer l'oxyde d'éthylène avec l'eau pour régénérer le glycol,



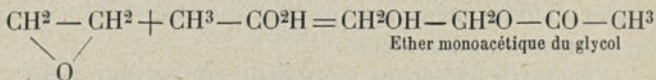
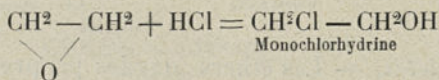
Cette fixation d'eau est beaucoup plus facile encore dans le cas des oxydes internes de glycols tertiaires. Elle se fait à froid. L'oxyde correspondant à la pinacone fixe l'eau à froid très rapidement pour donner la pinacone (Eltekow ¹),



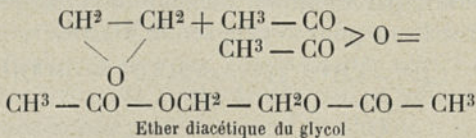
Dans le cas des oxydes internes 1.4, il est impossible de régénérer l'alcool polyatomique par hydrolyse. Il est probable que ces composés ne sont plus des éthers oxydes proprement dits, mais appartiennent à la série du furfurane; l'érythrane, par exemple, devrait alors être envisagé comme étant un dioxytétrahydrofurfurane.

Les propriétés suivantes ne s'appliquent pas non plus aux oxydes 1.4.

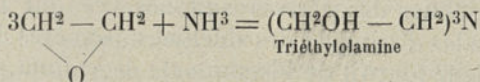
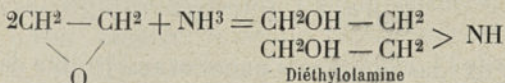
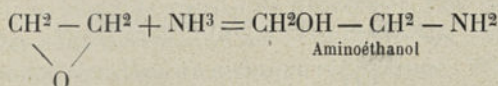
Les acides réagissent sur les oxydes internes pour donner des éthers sels,



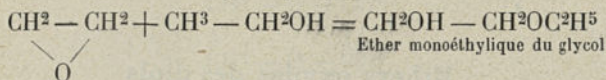
Les anhydrides d'acides donnent des diéthers,



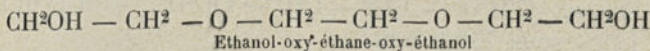
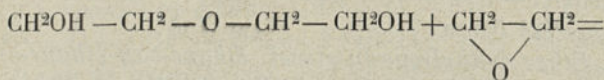
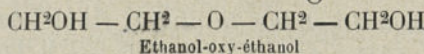
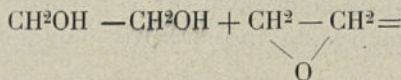
L'ammoniaque peut réagir sur une, deux ou trois molécules d'oxyde d'éthylène pour donner des composés à fonctions amines, primaire, secondaire ou tertiaire,



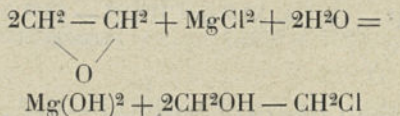
Les alcools réagissent sur les oxydes internes pour donner des éthers oxydes proprement dits,



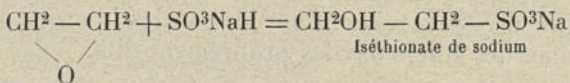
La même réaction se produit avec les alcools polyatomiques. C'est ainsi que le glycol peut fournir avec l'oxyde d'éthylène de l'éthanol-oxy-éthanol et de l'éthanol-oxy-éthane-oxy-éthanol,



L'oxyde d'éthylène peut enlever à certains sels minéraux l'acide qui les salifie, pour se changer en un éther du glycol. Cela se produit notamment avec le chlorure de magnésium,



Les oxydes internes s'unissent au bisulfite de soude pour donner des dérivés sulfonés, ce qui pourrait servir à les distinguer des aldéhydes isomères. L'oxyde d'éthylène fournit de l'iséthionate de sodium,



Ethers oxydes des diols

Ethers oxydes de l'éthanediol. — *Ether diméthylque du glycol, méthane-oxy-éthane-oxy-méthane*, $\text{CH}^3\text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{OCH}^3$. — Il s'obtient en faisant réagir l'iodeure de méthyle sur le glycol disodé.

C'est un liquide incolore distillant à 82-83° sous 713 mm.

Ether monoéthylque du glycol, éthylol-oxy-éthane, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il bout à 134° sous 721,5 mm.

Ether diéthylque du glycol, éthane-oxy-éthane-oxy-éthane, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{OC}^2\text{H}^5$. — Il bout à 123° $\frac{3}{4}$ sous 758,8 mm.

Oxyde d'éthylène, $\text{CH}^2 - \text{CH}^2$. — L'oxyde d'éthy-

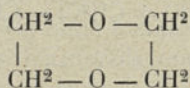


lène se prépare en chauffant la monochlorhydrine du glycol avec la soude caustique pulvérisée. Les vapeurs dégagées sont desséchées sur le chlorure de calcium, puis condensées dans un mélange réfrigérant (Würtz⁶).

L'oxyde d'éthylène est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée. Il bout à 13°5. Sa densité à 0° est de 0,984. Il se mélange avec l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé plusieurs heures, à 55°, avec la potasse, il est polymérisé.

Il donne surtout des réactions d'addition, (voyez plus haut, page 306).

Dioxyde d'éthylène, éthène-oxy-éthène. — Ce corps



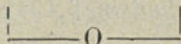
a été obtenu par Würtz⁷ en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le glycol disodé.

Il fond à 9° et bout à 95°.

Ethers oxydes des propanediols. — *Ether monoéthylrique du propanediol* — 1.3, *propanol-oxy-éthane*, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. — Il bout à 160-161° sous 760 mm.

Ether diéthylrique du propanediol — 1.3, *éthane-oxy-propane-oxy-éthane*, $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$. — Il bout à 140-141° sous 760 mm.

Oxyde de triméthylène, $\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2$. — C'est



un liquide incolore, d'odeur pénétrante. Il bout à 50°. Ses propriétés sont analogues aux propriétés de l'oxyde d'éthylène.

Oxyde de propylène, $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2$. — Il bout

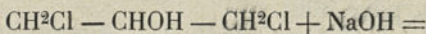


à 35°.

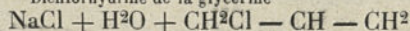
Épichlorhydrine- α , $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH} - \text{CH}^2$. —



L'épichlorhydrine α se prépare en traitant la dichlorhydrine de la glycérine par la soude caustique,



Dichlorhydrine de la glycérine



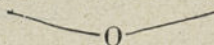
Épichlorhydrine

On ajoute graduellement 250 grammes de soude caustique pulvérisée à 550 centimètres cubes de dichlorhydrine. La masse s'échauffe ; il faut régler l'addition de soude de façon que la température ne dépasse pas 130°. Ensuite on distille (Fauconnier¹).

L'épichlorhydrine α est un liquide qui bout à 117° sous 755 mm. 5. Sa densité à 0° est de 1,204. Chauffée 36 heures à 100° avec 1/2 volume d'eau elle fournit la monochlorhydrine α de la glycérine.

Elle présente les mêmes réactions d'addition que l'oxyde d'éthylène.

L'épichlorhydrine β , $\text{CH}^2 - \text{CHCl} - \text{CH}^2$, qui se forme



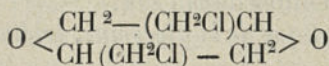
en petite quantité, à côté de la précédente, bout à 132-134°.

L'épibromhydrine α , $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH} - \text{CH}^2$, bout à



138°.

Polyépichlorhydrine, $\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}^2\text{Cl}) - \text{CH}^2 \\ \text{CH}(\text{CH}^2\text{Cl}) - \text{CH}^2 \end{array} > \text{O}$ ou



Cette substance se forme, à côté d'autres produits, quand on soumet la glycérine à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, à la température de 180-200° (Fauconnier et Sanson²).

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 109-110°.

Les éthers oxydes des glycols homologues de l'éthanediol et des propanediols ne présentent rien de particulier.

Ethers oxydes du propanetriol

Ether diméthylque de la glycérine, méthane-oxypropanol-oxy-méthane. $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^3$. — Il bout à 169°.

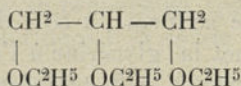
Ether monoéthylque de la glycérine, éthane-oxypropanediol, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$. — On l'obtient en traitant la monochlorhydrine de la glycérine par l'éthylate de sodium.

C'est un liquide oléagineux, soluble dans l'eau. Il bout entre 225 et 230°.

Ether diéthylique de la glycérine, éthane-oxy-propa-nol-oxy-éthane, $C^2H^5 - O - CH^2 - CHOH - CH^2 - O - C^2H^5$. — Il se forme dans l'action de l'éthylate de sodium sur la dichlorhydrine de la glycérine, ou encore quand on chauffe en tube scellé, à 100° pendant 80 heures, la glycérine avec la potasse et le bromure d'éthyle.

C'est une huile limpide, incolore, qui bout à $190-191^{\circ}$. Il est insoluble dans l'eau.

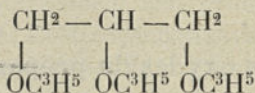
Ether triéthylique de la glycérine, triéthoxy — 1.2.3 — propane,



Il résulte de l'action de l'éthylate de sodium sur le trichloro — 1.2.3 — propane.

C'est un liquide distillant à 185° .

Ether triallylique de la glycérine,

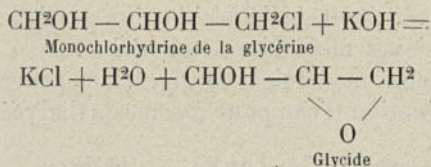


C'est un liquide oléagineux, à odeur vineuse et désagréable. Il bout à 232° .

Glycide, $CH^2OH - CH - CH^2$. — Le glycide se



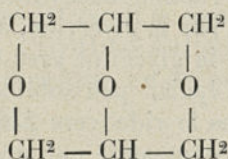
prépare au moyen de la monochlorhydrine de la glycérine, de même façon que l'épichlorhydrine à partir de la dichlorhydrine (Hanriot ¹).



On peut aussi l'obtenir au moyen de l'épichlorhydrine qui est l'éther chlorhydrique du glycide. On transforme l'épichlorhydrine en éther acétique, au moyen de l'acétate de soude, et on saponifie l'éther acétique, dissous dans l'éther, par la soude caustique.

Le glycide est un liquide mobile qui bout à 162°. Il se mélange avec l'eau, l'alcool et l'éther. Il fixe l'eau pour régénérer la glycérine. De même que l'oxyde d'éthylène, il donne un assez grand nombre de réactions d'additions.

Éther glycérique,



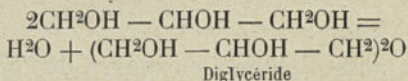
Ce composé, qui résulte de l'éthérification totale de deux molécules de glycérine, se forme quand on distille la glycérine avec certains agents de déshydratation, l'acide oxalique, le chlorure de calcium, ou mieux 2 0/0 de chlorure d'ammonium (Tollens et Loe³).

C'est un liquide distillant à 171-172°. Sa densité à 0° est de 1,1453. Il se mélange avec l'eau, l'alcool, l'éther. Traité par l'eau bouillante il régénère la glycérine.

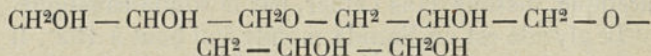
Polyglycérides. — Les polyglycérides sont des com-
Hydrocarbures, alcools et éthers.

posés qui résultent de l'éthérification partielle de deux ou de plusieurs molécules de glycérine.

Ainsi deux molécules de glycérine peuvent s'unir avec élimination d'eau pour former un diglycéride :



Ce diglycéride peut réagir sur une nouvelle molécule de glycérine pour donner un triglycéride :



et ainsi de suite.

Le *diglycéride*, $(\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2)^2\text{O}$, qui se forme par l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique sec sur la glycérine, à 100°, ou encore quand on chauffe la glycérine avec sa monochlorhydrine, est un liquide épais, peu soluble dans l'eau froide, qui distille dans le vide vers 230° (Lourenço¹).

Il est accompagné par une petite quantité de *triglycéride*, liquide très épais qui bout vers 280° dans le vide.

Ethers oxydes des tétrols

Éther diéthylique de l'érythrite, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{OC}^2\text{H}^5$. — Il s'obtient par l'action de l'éthylate de sodium sur la dichlorhydrine de l'érythrite.

Il fond à 13°5 et bout à 144° sous 22 mm.

Erythrane, *Oxy* — 1.4 — *butanediol* — 2.3,
 $\text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2$

O

L'érythrane se forme par déshydratation de l'érythrite au moyen des acides minéraux (Henninger²).

On chauffe l'érythrite pendant douze heures, au réfrigérant ascendant, avec deux fois son poids d'acide sulfurique à 50 9/0. On élimine l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, on filtre, on concentre et on distille.

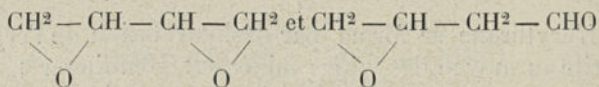
L'érythrane est un liquide incolore qui bout à 154-155° sous 18 mm. L'eau est sans action sur lui. Cette stabilité conduit à l'envisager comme un dérivé du furfurane plutôt que comme un oxyde interne. Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il fournit la *dichlorhydrine de l'érythrite*, $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$ fusible à 126°5. L'acide formique en excès le transforme en hydrofurfurane.

Dioxy — 1.2 — 3.4 — **butanes**, $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$. — Le *dioxybutane ordinaire* se forme dans l'action de la soude caustique sur une solution étherée de dichlorhydrine de l'érythrite (Przibytek¹).

C'est un liquide distillant à 138°. Sa densité à 0° est de 1,132. Il se congèle à — 15°. Il se dissout dans l'eau qui l'hydrate rapidement pour régénérer l'érythrite. L'acide chlorhydrique le ramène immédiatement à l'état de dichlorhydrine.

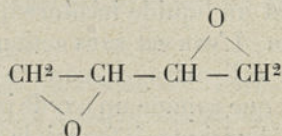
Il précipite les solutions de chlorure de magnésium, comme les alcalis. Il réduit le nitrate d'argent ammo-

niacal et réagit sur l'hydroxylamine. Il présente donc à la fois les propriétés des oxydes internes et celles des aldéhydes; ce qui conduit à penser qu'il peut prendre les deux formes tautomères :



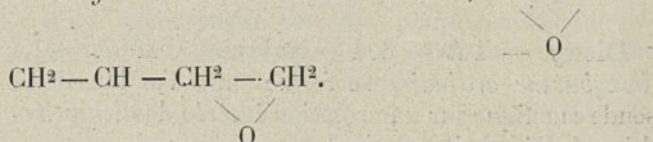
La dibromhydrine de l'érythrite racémique fournit un dioxybutane, qui doit être envisagé comme le

dioxy $\frac{1.2}{3.4}$, *butane*



celui-ci se solidifie à + 4° et bout à 59-60° sous 30 mm. (Griner⁴)

Dioxy — 1.2 — 5.6 — *hexane*, CH² — CH —



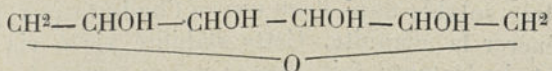
C'est un liquide distillant à 181-182° (Przibytek⁴).

Ethers oxydes des hexols

Mannitane, C⁶H¹²O⁵. — La mannitane, qui est sans doute un *oxyhexanétrol*, a été obtenue par Berthelot⁴⁸ en portant la mannite à 200° ou en la

chauffant 60 heures avec l'acide chlorhydrique concentré. Elle se forme aussi quand on chauffe la mannite avec l'acide sulfurique concentré à 120° et même avec l'eau pure à 295° (Vignon²).

La mannitane paraît exister sous deux modifications, l'une amorphe et pâteuse, l'autre cristallisée, fusible à 137°, qui se dépose au sein de la première par un repos prolongé. Au contact de l'air humide elle se transforme peu à peu en mannite. Sa formule probable est la suivante :



Mannides, C⁶H¹⁰O⁴. — On a décrit trois mannides isomères, le mannide amorphe, le mannide β et l'isomannide.

Le *mannide amorphe* a été obtenu par Berthelot¹⁹, puis par Liebermann¹, en chauffant la mannite avec l'acide butyrique à 200-250°.

C'est un liquide sirupeux, amer, qui bout en se décomposant vers 300-310°. Il est très soluble dans l'eau qui le transforme lentement en mannite.

Le *mannide β* a été obtenu par Ssiwoloboff¹, dans la réduction de la dichlorhydrine de la mannite par l'amalgame de sodium.

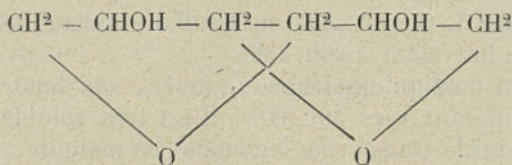
Il fond à 119°. Il est très soluble dans l'eau, qui ne l'hydrate pas encore à 160°.

L'*isomannide* se forme par l'action de la chaleur sur la mannite ou par distillation d'un mélange de mannite et de soude à la pression ordinaire (Fauconnier³).

Pour le préparer on déshydrate la mannite par
Hydrocarbures, alcools et éthers.

l'acide chlorhydrique. On fait bouillir pendant 24 heures 200 grammes de mannite avec 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique commercial, puis on filtre, on concentre dans le vide, sur le bain-marie, et on abandonne le sirop à cristallisation. Après une quinzaine de jours, on reprend par l'alcool absolu froid, qui laisse un résidu de mannitane, on filtre, on évapore et on distille dans le vide.

L'isomannide cristallise en gros prismes clinorhombiques, fusibles à 87°. Il bout à 176° sous 30 mm. Il est très soluble dans l'eau qui ne l'hydrate pas pour régénérer la mannite. Cette stabilité vis à vis des agents hydratants fait penser que ce composé est un dioxyde — 1.4. De plus sa vitesse d'éthérification montre qu'il a conservé deux fonctions alcool secondaire (P. Carré²). Sa formule probable est donc la suivante :



Dulcitane $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$. — Il a été obtenu par Berthelot²⁰, en soumettant la dulcité à l'action prolongée d'une température de 200°.

C'est un corps sirupeux très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il commence à émettre des vapeurs vers 120°. Au contact de l'air humide il régénère lentement la dulcité.

Dulcide, $C^6H^{10}O^4$. — Le dulcide se forme quand on déshydrate la dulcité par l'acide phosphorique concentré (P. Carré³).

La déshydratation de la dulcité est plus difficile à réaliser que celle de la mannite.

C'est un liquide très épais, qui bout à 198° sous 18 mm. L'eau est sans action sur lui. Sa constitution doit être analogue à celle de l'isomannide, pour les mêmes raisons.

CINQUIÈME PARTIE

ETHERS SELS DÉRIVÉS DES ACIDES MINÉRAUX

On a donné le nom d'éthers sels aux produits qui résultent de la condensation d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide, avec élimination d'une molécule d'eau.

Nous avons vu, à propos des alcools, que l'on donnait à la combinaison directe de l'acide et de l'alcool le nom d'*éthérification*. Nous avons également défini (page 181) la *vitesse* et la *limite d'éthérification*, dont la mesure nous a servi pour différencier les trois fonctions alcools.

Berthelot²¹ exprime la vitesse de combinaison d'un acide et d'un alcool, mélangés molécule à molécule, par la formule :

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

l désignant la limite d'éthérification, y la quantité d'alcool ou d'acide déjà combiné, x le temps, K un coefficient dépendant de la nature des substances réagissantes.

En intégrant et remarquant que la quantité d'éther formée est nulle au début de l'expérience, on a entre la quantité y d'éther formée au bout du temps x et la limite d'éthérification l , la relation :

$$1 = \left(\frac{Kx}{l} + 1 \right) \left(1 - \frac{y}{l} \right)$$

qui représente une hyperbole rapportée à des parallèles à ses asymptotes : il suffit de deux expériences pour déterminer les constances et construire la courbe.

La limite d'éthérification peut être reculée, en mettant en présence des substances à éthérifier une substance avide d'eau, comme l'acide sulfurique. Lorsque l'acide et l'alcool ne sont volatils qu'à température élevée, on peut atteindre une éthérification totale en opérant dans le vide de façon à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Les éthers sels minéraux, dont nous nous occupons exclusivement (1), se préparent le plus souvent par éthérification directe.

Ils peuvent aussi s'obtenir par l'action de l'anhydride ou du chlorure d'acide sur l'alcool, ou bien par l'action d'un iodure alcoolique sur le sel d'argent de l'acide.

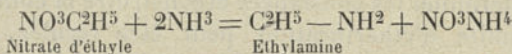
Il existe en outre quelques procédés de préparation qui sont particuliers aux acides correspondants.

Les éthers sels sont généralement des liquides à odeur agréable. Ils sont neutres aux réactifs. Chauffés avec l'eau en autoclave, et parfois par simple ébullition à

(1) Les éthers sels des acides organiques sont étudiés dans l'ouvrage qui traite des acides.

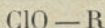
l'air libre, ils sont saponifiés et régénèrent l'alcool et l'acide correspondants. La saponification est beaucoup plus rapide en présence des alcalis ; elle s'effectue très vite par l'ébullition du mélange en solution alcoolique.

Le gaz ammoniac sec réagit sur les éthers sels pour donner le sel d'ammonium de l'acide et l'amine correspondant à l'alcool. Ainsi le nitrate d'éthyle fournit du nitrate d'ammonium et de l'éthylamine.



Les éthers sels des acides halogénés ont été étudiés avec les dérivés halogénés des carbures. Nous parlerons, dans ce chapitre, des éthers sels formés par les principaux acides minéraux avec les alcools monoatomiques et avec quelques alcools polyatomiques.

Ethers de l'acide hypochloreux



Les éthers de l'acide hypochloreux se préparent en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse diluée de l'alcool, additionnée de soude (Sandmeyer¹).

Ce sont des corps dangereux et difficiles à manipuler, car ils détonent avec la plus grande facilité. Ce sont des oxydants énergiques.

Quelques-uns seulement ont été préparés.

Hypochlorite de méthyle, ClOCH^3 . — On le prépare d'une manière analogue à l'hypochlorite d'éthyle.

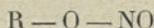
C'est un liquide distillant à 12° sous 726 mm. Il détone violemment quand on le chauffe ou quand on l'enflamme.

Hypochlorite d'éthyle, ClO^2H^5 . — Pour l'obtenir on fait passer un courant de chlore dans un mélange refroidi de une partie d'alcool et de neuf parties d'eau, additionné de une partie de soude.

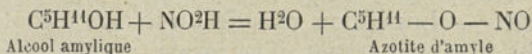
C'est un liquide jaune, à odeur d'acide hypochloreux qui distille à 36° sous 752 mm. Il se décompose avec explosion par exposition au soleil, ou quand on surchauffe sa vapeur.

Ethers de l'acide azoteux

Ethers nitreux

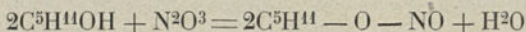


Préparation. — *Au moyen de l'acide azoteux et des alcools.* — L'acide azoteux étant un corps instable à la température ordinaire, pour effectuer la réaction de cet acide sur un alcool on traite l'alcool par l'acide sulfurique en présence d'une solution aqueuse saturée d'azotite de sodium (Witt¹). C'est ainsi que l'on prépare l'azotite d'amyle,

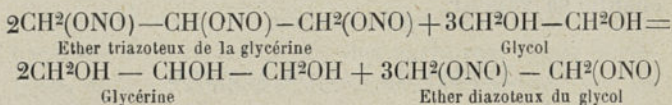


Par l'action des vapeurs nitreuses sur les alcools. — La réaction des vapeurs nitreuses sur les alcools constitue souvent une excellente préparation des éthers azoteux. On peut admettre que les vapeurs

nitreuses réagissent comme anhydride de l'acide azoteux,

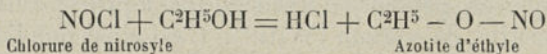


Au moyen des éthers azoteux des alcools polyatomiques. — Lorsqu'on fait réagir sur l'éther azoteux d'un alcool polyatomique un alcool d'atomicité inférieure, on obtient généralement l'éther azoteux de ce dernier alcool. Ainsi l'éther triazoteux de la glycérine, traité par le glycol, fournit l'éther diazoteux du glycol (Bertoni ¹),

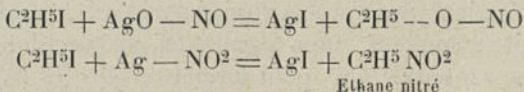


Ce dernier sera de même décomposé par l'alcool ordinaire avec formation d'azotite d'éthyle.

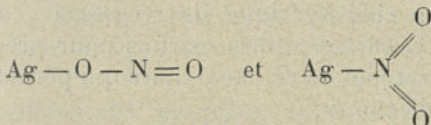
Par l'action du chlorure de nitrosyle sur les alcools. — Le chlorure de nitrosyle, qui se prépare facilement par double décomposition entre le sulfate acide de nitrosyle du commerce et le sel marin, peut réagir sur les alcools pour former des éthers nitreux



Par l'action des iodures alcooliques sur l'azotite d'argent. — Lorsqu'on chauffe un iodure alcoolique avec du nitrite d'argent, il se forme un peu d'éther azoteux en même temps que le dérivé nitré isomère,



L'azotite d'argent réagit ici sous les deux formes tautomères :

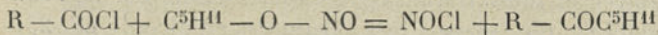


Les deux premiers de ces procédés sont les seuls qui soient pratiquement employés.

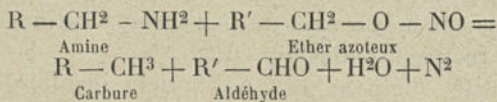
Propriétés. — Les éthers azoteux sont des composés liquides, d'odeur généralement agréable. Ils sont peu ou pas solubles dans l'eau. Ils distillent sans décomposition.

Ils se distinguent des dérivés nitrés isomères en ce qu'ils sont facilement saponifiés par les alcalis et ne se combinent pas avec eux. En outre, tandis que la réduction des dérivés nitrés fournit des amines, la réduction des éthers azoteux fournit des alcools, de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque.

Les chlorures d'acides organiques réagissent sur les éthers azoteux avec formation de chlorure de nitrosyle et d'un éther sel (Henry⁵),



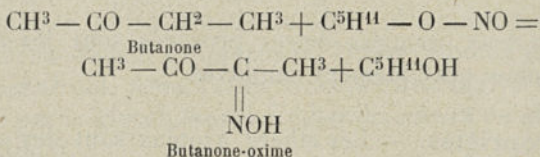
Les éthers azoteux sont utilisés en chimie organique pour effectuer le remplacement d'un groupement NH^2 par H ,



Hydrocarbures, alcools et éthers,

Cette réaction est surtout utilisée dans la série cyclique.

En solution chlorhydrique ils réagissent comme l'acide azoteux. On les utilise parfois pour préparer les isonitrosocétone ou cétone-oximes qui permettent d'obtenir les dicétones,



Ils ont aussi servi pour la préparation des nitrosochlorures terpéniques.

On emploie le plus souvent l'azotite d'amyle qui se trouve dans le commerce.

Azotite de méthyle, $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{NO}$. — L'azotite de méthyle est un corps gazeux. Il bout à -12° . Sa densité à 15° est 0,99.

Azotite d'éthyle, $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{O} - \text{NO}$. — Il se prépare ainsi : Dans un ballon bien refroidi par de l'eau glacée et muni d'un réfrigérant alimenté par de l'eau glacée, on place 100 grammes d'alcool et 250 grammes d'azotite de soude dissous dans 1 litre d'eau. On introduit lentement un mélange froid de 100 grammes d'alcool, 200 grammes d'acide sulfurique et 1.500 grammes d'eau. L'éther nitreux distille. On le condense, on le lave avec un peu d'eau alcaline glacée et on le rectifie (Wallach et Otto³).

L'azotite d'éthyle est un liquide incolore doué

d'une odeur de pomme de reinette. Il bout à 17°. Sa densité à 14° est 0,9. Il se dissout dans 48 parties d'eau, et se mêle à l'alcool en toutes proportions.

On le conserve en solution alcoolique.

Azotites de propyle. — *L'azotite de propyle normal*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{NO}$, distille à 43-46°.

L'azotite d'isopropyle $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{O} - \text{NO}$, distille à 45°.

Azotites de butyle. — *L'azotite de butyle normal*, $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^2 - \text{ONO}$, distille à 75°. Sa densité à 0° est de 0,9114.

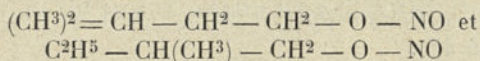
L'azotite d'isobutyle $(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{CH}^3)\text{CH} - \text{ONO}$, distille à 67-68°. Sa densité à 15° est de 0,8572.

Azotite d'amyle, $\text{C}^5\text{H}^{11} - \text{O} - \text{NO}$. — On le prépare d'une manière analogue à l'azotite d'éthyle ou mieux en faisant réagir les vapeurs nitreuses sur l'alcool amylique.

Les vapeurs nitreuses, préparées en chauffant très doucement un mélange de 50 grammes d'amidon et de 200 grammes d'acide azotique ordinaire, sont envoyées dans 350 grammes d'alcool amylique, à la température de 60-70°. L'alcool amylique se colore en jaune, et de l'eau se sépare. Quand la saturation est terminée, on arrête le courant gazeux, on décante la couche étherée, on la lave avec de la soude diluée et on la rectifie. On recueille la portion qui passe entre 90 et 100°. Le rendement est de 80-90 0/0 du rendement théorique.

L'azotite d'amyle est un liquide légèrement jaunâtre qui bout à 94-95°. Sa densité à 15° est 0,88. Il est insoluble dans l'eau. Il se décompose facilement à la lumière.

Le produit commercial est constitué par un mélange des deux azotites correspondant aux deux alcools amyliques qui se trouvent dans l'alcool amylique du commerce. Il renferme donc les deux composés :



Il est utilisé en médecine, contre l'asthme, les migraines, l'épilepsie, et dans les cas d'hémoptisie. Nous avons vu plus haut ses applications aux réactions de laboratoire.

Azotite d'allyle, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{ONO}$. —

Ce composé a été obtenu en faisant réagir l'alcool allylique sur l'éther triazoteux de la glycérine.

C'est un liquide distillant à 43°5-44°5. Sa densité à 0° est de 0,9546.

Ether diazoteux du glycol, $\text{CH}^2(\text{ONO}) - \text{CH}^2(\text{ONO})$. — L'éther diazoteux du glycol se prépare en chauffant le glycol avec l'éther triazoteux de la glycérine.

C'est un liquide distillant à 96-98°. Sa densité à 0° est 1,2156. Il est insoluble dans l'eau. Il se décompose lentement avec formation d'acide oxalique.

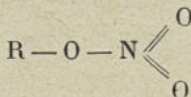
Ether triazoteux de la glycérine, $\text{CH}^2(\text{ONO}) - \text{CH}(\text{ONO}) - \text{CH}^2(\text{ONO})$. — Cet éther s'obtient en

faisant passer un courant de vapeurs nitreuses dans la glycérine bien froide (Masson¹). On décante la couche étherée qui se forme ; on chasse l'excès de vapeurs nitreuses par un courant d'hydrogène et on distille dans une atmosphère d'hydrogène.

C'est un liquide jaune distillant à 150-154°. Sa densité à 15°5 est de 1,291. Il peut servir pour la préparation des autres éthers azoteux.

Ethers de l'acide azotique

Ethers nitriques



Les éthers de l'acide azotique se préparent en faisant réagir sur les alcools bien refroidis, un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Leur préparation est rendue difficile par l'action oxydante de l'acide nitrique sur les alcools. Il se forme alors des vapeurs nitreuses qui donnent naissance aux éthers azoteux correspondants. Pour y remédier, Millon¹ propose d'employer de l'acide nitrique additionné d'urée qui détruit l'acide azoteux au fur et à mesure de sa formation. Les éthers azotiques des alcools polyatomiques se préparent plus facilement que ceux des alcools monoatomiques.

Les éthers nitriques sont généralement liquides. Ce sont des corps explosifs ; ils détonent facilement

par le choc, ou quand on les chauffe un peu au dessus de leur point d'ébullition.

Leur réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit l'alcool correspondant, de l'hydroxylamine et parfois une petite quantité d'amine.

Azotate de méthyle, $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{NO}_2$. — Il se prépare ainsi : Dans un mélange refroidi à 12° , de 150 cm^3 d'acide azotique (36° B°) et de 100 cm^3 d'acide sulfurique, on fait couler peu à peu un mélange de 50 cm^3 d'acide sulfurique et de 150 cm^3 d'alcool méthylique (à 98 0/0), également refroidi à 12° , la température du mélange ne doit pas dépasser 15° . On agite ensuite le tout avec 100 cm^3 d'acide sulfurique. On précipite par l'eau et on distille (Delépine ¹).

L'azotate de méthyle est un liquide distillant à 65° . Sa densité à 15° est de 1,2167. Il détone par le choc et par la chaleur.

Azotate d'éthyle, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{NO}_2$. — On l'obtient de même façon que le précédent.

C'est un liquide distillant à 87.6° . Il fond à -112° . Sa densité à 15° est de 1,1159. On a proposé de l'utiliser industriellement comme agent d'éthylation.

Azotates de propyle. — L'azotate de propyle normal $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{NO}_2$, distille à 110.5° . Sa densité à 15° est de 1,0631. — L'azotate d'isopropyle $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{ONO}_2$, distille à $101-102^\circ$. Sa densité à 0° est de 1,036.

Azotates de butyle. — L'azotate de butyle normal, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{ONO}^2$, bout à 136° . Sa densité à 0° est de 1,048. — L'azotate d'isobutyle, $(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{CH}^3) \text{CH} - \text{ONO}^2$, distille à 123° . Sa densité à 0° est de 1,0384.

Azotate d'isoamyle, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{ONO}^2$. — Il bout à $147-148^\circ$. Sa densité à $7^\circ 5$ est de 1.

Azotate d'allyle, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{ONO}^2$. — Il bout à 106° . Sa densité à 10° est de 1,09.

Ether diazotique du glycol, Dinitroglycol, $\text{CH}^2 (\text{ONO}^2) - \text{CH}^2 (\text{ONO}^2)$. On l'obtient en traitant le glycol, à 0° , par le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

C'est un liquide distillant à $114-116^\circ$, avec explosion.

Ethers azotiques de la glycérine. — *Ethers monoazotiques, mononitroglycérines.* — La mononitroglycérine α , $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{ONO}^2$ fond à $58-59^\circ$ et distille à $155-160^\circ$ sous 15 mm.

La mononitroglycérine β , $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}(\text{ONO}^2) - \text{CH}^2\text{OH}$, fond à 54° et distille à $155-160^\circ$ sous 15 mm.

Les mononitroglycérines ne sont pas explosives.

Ethers diazotiques, dinitroglycérines. — La glycérine, traitée par l'acide nitrique de densité 1,5, fournit un mélange des deux dinitroglycérines $\alpha - \gamma$ et $\alpha - \beta$. On les sépare en profitant de ce que la dinitroglycérine $\alpha - \gamma$ forme avec l'eau un hydrate solide,

tandis que l'hydrate de la dinitroglycérine $\alpha - \beta$ est liquide,

La *dinitroglycérine* $\alpha - \gamma$ (*dinitroglycérine K*) $\text{CH}^2(\text{ONO}^2) - \text{CHOH} - \text{CH}^2(\text{ONO}^2)$ distille en se décomposant partiellement à 146-148° sous 15 mm. Sa densité à 15° est de 1,47. Elle forme un *hydrate* $3\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^7\text{N}^2 + \text{H}^2\text{O}$ fusible à 26°.

La *dinitroglycérine* $\alpha - \beta$ (*dinitroglycérine F*) $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}(\text{ONO}^2) - \text{CH}^2(\text{ONO}^2)$, bout en se décomposant partiellement à 145° sous 15 mm. Traitée par la potasse caustique elle fournit le *nitroglycide* $\text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{ONO}^2$, qui bout à 174°.



Les dinitroglycérines sont explosives et ont été proposées comme succédanées de la trinitroglycérine sur laquelle elles ne présentent aucun avantage (W. Will¹).

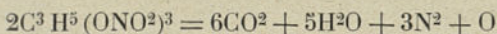
Éther triazotique de la glycérine, Trinitroglycérine, $\text{CH}^2(\text{ONO}^2) - \text{CH}(\text{ONO}^2) - \text{CH}^2(\text{ONO}^2)$. — La glycérine, utilisée pour la fabrication de la nitroglycérine doit être très pure et avoir une densité de 1,262. L'acide sulfurique doit titrer au minimum 97 0/0 et être autant que possible exempt de fer et d'arsenic. L'acide azotique doit renfermer au moins 95 0/0 d'acide NO^3H , au maximum 2 0/0 de substances nitreuses, et être exempt de chlore et de fer.

On fait un mélange de 5 parties d'acide sulfurique et de 3 parties d'acide azotique, auquel on ajoute peu à peu une partie de glycérine, en ayant soin de bien refroidir le mélange. Si la température dépasse 50° une explosion est à craindre.

Avec des matières premières pures, l'opération est sans danger. Il n'en est pas de même avec une glycérine impure; il peut se produire une oxydation violente qui provoque une forte élévation de température et par suite une explosion.

La nitroglycérine est séparée par simple décantation du mélange acide qu'elle surnage. On lave avec de l'eau et on la filtre sur une couche de sel marin.

La nitroglycérine est un liquide huileux, insoluble dans l'eau. Elle détone facilement par le choc ou par la chaleur. Sa décomposition s'effectue suivant l'équation.



Elle fournit un excès d'oxygène qui peut servir à brûler une autre substance organique; le coton poudre par exemple, qui renferme une quantité insuffisante d'oxygène pour brûler est mélangé avantageusement à la nitroglycérine pour la fabrication des poudres sans fumée.

La *dynamite* est constituée par de la nitroglycérine mélangée d'une substance inerte comme la silice, le kieselghur.

Ether tétrazotique de l'érythrite, Tétrani-troérythrite, $C^4H^6(ONO^2)^4$. — Il se prépare en traitant l'érythrite par le mélange sulfo-nitrique, à froid (Stenhouse³).

Il cristallise en lamelles blanches fusibles à 61°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Il détone par le choc. On l'utilise en médecine, comme vasodilatateur, succédané de la nitroglycérine.

Hydrocarbures, alcools et éthers.

19.

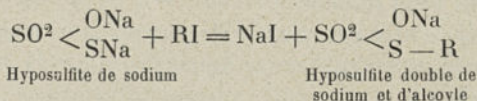
Ether hexanitrique de la mannite, *Hexanitromannite* $C^6H^8(ONO^2)^6$. — La nitration de la mannite par le mélange nitrique, à basse température, fournit un dérivé hexanitré (Sokolow¹).

La nitromannite cristallise en aiguilles fusibles à 108°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa densité à 0° est 1,604. Sa solution étherée, traitée par un courant de gaz ammoniac sec fournit un mélange de *mannite pentanitree* $C^6H^8(OH)(ONO^2)^5$, fusible à 78-79° et de *nitromannitane* $C^6H^8O(ONO^2)^4$.

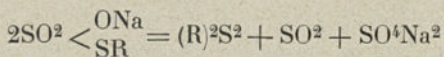
La nitromannite peut remplacer le fulminate de mercure dans les détonateurs.

Ethers de l'acide hyposulfureux

La réaction des bromures ou des iodures alcooliques sur l'hyposulfite de sodium, fournit des hyposulfites de sodium et d'alcoyle (Bunte¹).



Ces composés sont bien cristallisés. Ils sont décomposés par la chaleur en bisulfures organiques, gaz sulfureux et sulfate de sodium,



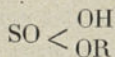
Les acides dilués les décomposent avec formation de mercaptan.

Hyposulfite double de sodium et d'éthyle,
 $\text{SO}^2 < \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{SC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$. — Pour le préparer on chauffe 2 à 3
 jours à 80° en autoclave, des quantités équimoléculaires
 d'hyposulfite de soude et de bromure d'éthyle,
 en solution dans l'alcool très dilué.

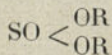
Il cristallise en lamelles hexagonales solubles dans
 l'eau. Les acides dilués le décomposent avec formation
 de mercaptan éthylique, cette propriété permet de
 remplacer l'emploi désagréable du mercaptan par
 celui de l'hyposulfite double de sodium et d'éthyle,
 ainsi que l'a fait Bayer³, pour la préparation du sul-
 fonal.

Ethers de l'acide sulfureux

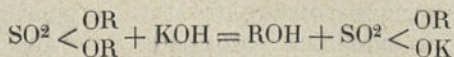
L'acide sulfureux, qui est un acide bibasique, peut
 théoriquement donner naissance à deux sortes d'éthers :
 des *éthers sulfureux acides*,



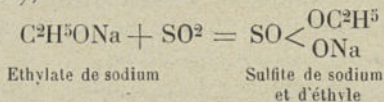
qui ne sont connus qu'à l'état de sels alcalins, d'ail-
 leurs très instables ; et des *éthers sulfureux neutres*,



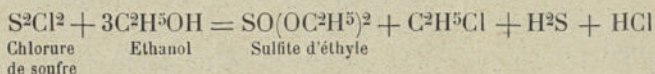
Les *sels des sulfites acides* se forment dans la saponi-
 fication incomplète des éthers neutres



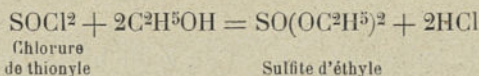
ou encore par action du gaz sulfureux sur la solution des dérivés sodés ou potassés des alcools, dissous dans l'alcool absolu correspondant (Rosenheim et Liebknecht ¹),



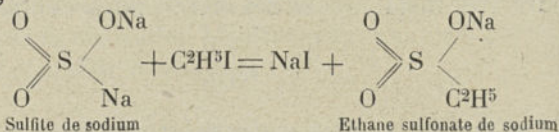
Les *sulfites neutres* s'obtiennent en faisant réagir le chlorure de soufre sur les alcools (Warlitz ¹),



ou bien encore en traitant les alcools par le chlorure de thionyle,



Ces composés ne peuvent se préparer par l'action des dérivés halogénés sur les sulfites alcalins. Cette réaction fournit en effet des dérivés sulfonés, ce qui nous conduit à admettre que le sulfite de sodium renferme un atome de sodium directement relié au soufre,



Les sulfites neutres sont généralement liquides. Les premiers termes peuvent être distillés sans décomposition. Une saponification partielle les transforme en

sels des sulfites acides, isomères des dérivés sulfonés ; ces deux classes de composés sont faciles à distinguer car les sels des sulfites acides fournissent par saponification un sulfite métallique, tandis que les dérivés sulfonés ne sont pas altérés.

Sulfite de méthyle, $\text{SO}(\text{OCH}_3)_2$. — C'est un liquide distillant à 121°S . Sa densité à 16° est de 1,0456.

Sulfite d'éthyle, $\text{SO}(\text{OC}^2\text{H}_5)_2$. — Il distille à 161°S . Sa densité à 0° est de 1,1063.

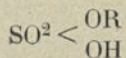
Sulfite d'isoamyle, $\text{SO}(\text{OC}^5\text{H}_{11})_2$. — Il distille à $230\text{-}250^{\circ}$ sous la pression, ordinaire, en se décomposant partiellement. Il bout sans décomposition vers 127° sous 15 mm.

Ethers de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique donne naissance à deux séries d'éthers sels, des éthers acides et des éthers neutres.

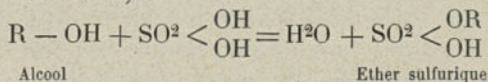
Éthers sulfuriques acides

Acides sulfoviniques



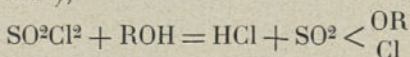
Préparation. — *Par éthérification des alcools au moyen de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique

réagit à froid sur les alcools primaires pour former des éthers acides,

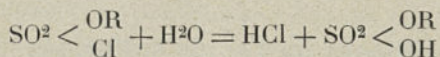


Le rendement peut devenir presque quantitatif par l'emploi d'acide sulfurique chargé d'anhydride SO^3 ; mais il ne faut pas dépasser une certaine teneur en SO^3 à partir de laquelle il se forme un sulfate neutre.

Au moyen du chlorure de sulfuryle. — L'action modérée du chlorure de sulfuryle sur les alcools fournit les chlorures des éthers sulfuriques acides (Mazurowska¹),



lesquels sont décomposés par l'eau pour donner les sulfates acides correspondants,



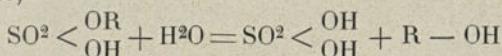
Nous avons vu (page 57) que les carbures éthyléniques fixent l'acide sulfurique pour donner des éthers acides.

L'éthérification directe seule est employée. On procède généralement ainsi qu'il est dit plus loin pour la préparation du sulfovinat de sodium.

Les alcools secondaires et tertiaires ne donnent pas d'éthers sulfuriques acides stables.

Propriétés. — Les éthers sulfuriques acides sont des acides forts; ils ne peuvent être distillés. Par ébul-

lition avec l'eau ils régénèrent l'acide sulfurique et l'alcool,



Leurs sels sont généralement solubles dans l'eau. Ils sont plus stables que les acides correspondants. Ils furent très employés comme agents de synthèse ; mais on les remplace aujourd'hui par les éthers sulfuriques neutres, dont les plus importants se rencontrent dans le commerce.

Sulfate acide de méthyle, $\text{SO}^2 < \begin{array}{c} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \end{array}$ — C'est un liquide non cristallisable, dont les sels alcalins et alcalino-terreux sont bien cristallisés.

Sulfate acide d'éthyle, *acide sulfovinique*, $\text{SO}^2 < \begin{array}{c} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OH} \end{array}$ — L'acide sulfovinique se prépare en éthérifiant l'alcool par l'acide sulfurique. On l'isole généralement sous la forme de sel de sodium.

On mélange des volumes égaux d'alcool absolu et d'acide sulfurique (à 10 0/0 de SO^3), et on chauffe quelques instants à 100° . Le mélange éthérifié, refroidi, est versé dans 30 à 40 parties d'eau, puis saturé par le carbonate de chaux. L'excès d'acide sulfurique se trouve ainsi précipité à l'état de sulfate de chaux, tandis que le sulfoviniate de calcium reste en solution. On sépare le sulfate de chaux puis on traite la solution par le carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de carbonate de chaux. On filtre ce dernier et on évapore la solution de sulfovi-

nate de soude jusqu'à cristallisation. Il est préférable de faire cette évaporation dans le vide pour éviter une décomposition en alcool et sulfate acide de sodium (Berthelot²²).

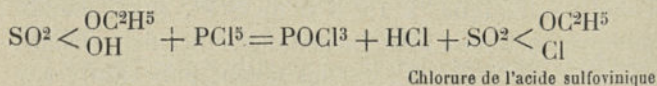
On pourrait aussi neutraliser directement le mélange étherifié par le carbonate de soude, évaporer à sec et reprendre par l'alcool qui dissout seulement le sulfovinatate de sodium et laisse le sulfate de soude insoluble.

Le *sulfovinatate de sodium*, $\text{SO}^2 < \begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{H}^2\text{O}$ cristallise en tables hexagonales, solubles dans leur poids d'eau froide. Il se dédouble vers 120° en alcool et sulfate acide de sodium. Il est employé comme laxatif.

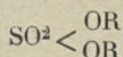
Pour obtenir l'acide sulfovinique libre on prépare le sel de baryum de même façon que le sel de calcium, et on le décompose par l'acide sulfurique.

L'*acide sulfovinique* est un liquide incristallisable. Il est moins stable à l'état libre qu'à l'état de sels.

Cet acide (ou ses sels), traité par le pentachlorure de phosphore fournit le *chlorure d'acide* correspondant qui bout vers 152°,

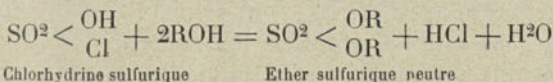


Éthers sulfuriques neutres



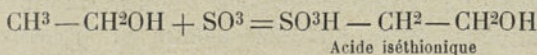
Préparation. — *Au moyen de la chlorhydrine sulfurique.* — Les éthers sulfuriques neutres se pré-

parent généralement en faisant agir la chlorhydrine sulfurique sur les alcools, à basse température,

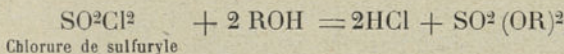


Au moyen de l'acide sulfurique fumant. — L'acide sulfurique renfermant au moins 50 0/0 d'anhydride SO^3 réagit sur les alcools pour donner un mélange d'éther sulfurique acide et d'éther sulfurique neutre.

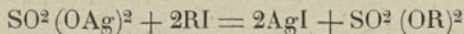
On ne peut songer à employer l'anhydride sulfurique pur, car celui-ci forme avec les alcools des acides iséthioniques,



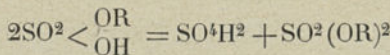
Au moyen du chlorure de sulfuryle. — Le chlorure de sulfuryle réagit à froid sur les alcools pour former un éther sulfurique neutre,



Au moyen du sulfate d'argent et des iodures alcooliques. — Lorsqu'on chauffe, à reflux, un iodure alcoolique avec le sulfate d'argent, il se produit un éther sulfurique neutre,



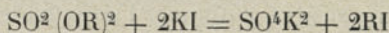
Par distillation des éthers sulfuriques acides. — Par distillation dans le vide, les éthers sulfuriques acides se décomposent en acide sulfurique et éthers neutres,



Propriétés. — Les éthers sulfuriques neutres sont généralement liquides. Les premiers termes distillent sans décomposition. Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, qui les saponifie lentement.

Ils sont maintenant très employés comme agents de synthèse, et comme agents d'alcoylation.

C'est ainsi que la double décomposition entre les sulfates neutres et les iodures, les bromures ou les chlorures alcalins,

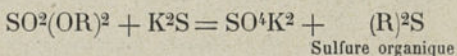
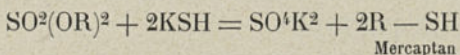


constitue une préparation très commode des dérivés halogénés; il suffit de porter à l'ébullition une solution aqueuse du sel halogéné alcalin en présence du sulfate neutre.

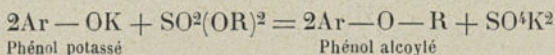
La double décomposition entre les sulfates neutres et le cyanure de potassium permet d'obtenir facilement les nitriles,



Avec les sulfhydrates et avec les sulfures alcalins on obtient des mercaptans et des sulfures organiques,



Les phénols peuvent être alcoylés très facilement au moyen des sulfates neutres,



Sulfate de méthyle, $\text{SO}^2(\text{OCH}^3)^2$. — Il se prépare de même façon que le sulfate d'éthyle.

C'est un liquide huileux distillant à $188^{\circ}3$ - $188^{\circ}6$. Sa densité à 15° est de 1,33344. Il est très employé comme agent de méthylation.

Sulfate d'éthyle, $\text{SO}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$. — Pour le préparer on verse peu à peu 64 grammes d'alcool absolu dans 100 grammes d'acide chlorosulfurique, à la température de -5° . On lave à l'eau glacée, on sèche et on distille (Ullmann¹).

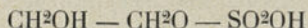
Le sulfate d'éthyle est un liquide huileux qui distille à 208° à la pression ordinaire, $113^{\circ}5$ sous 31 mm., 118° sous 40 mm. Il fond à $-24^{\circ}5$. Sa densité à 19° est de 1,1837.

Il est très employé comme agent d'éthylation.

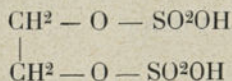
Ethers sulfuriques des alcools polyatomiques.

— Chacune des fonctions alcools des alcools polyatomiques peut être étherifiée par une molécule d'acide sulfurique.

C'est ainsi que si l'on fait réagir sur le *glycol* une ou deux molécules d'acide sulfurique, on peut obtenir un éther monosulfurique acide,



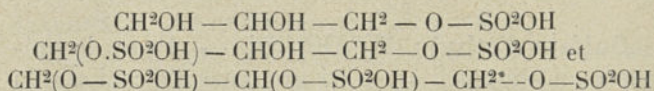
ou un éther disulfurique acide,



Ces composés sont isolés par l'intermédiaire de

leurs sels de baryum. Ce sont des liquides sirupeux, indistillables.

De même, la *glycérine* peut réagir sur une, deux et trois molécules d'acide sulfurique pour former les éthers :

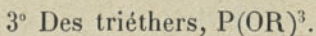
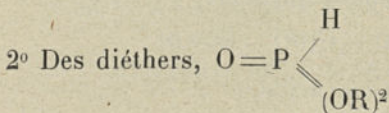
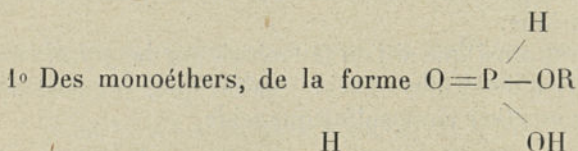


L'*érythrite* et la *mannite* peuvent également donner toute une série d'éthers sulfuriques, jusqu'aux éthers tétra — et hexasulfuriques.

On ne connaît pas jusqu'à présent d'éthers sulfuriques des alcools polyatomiques dans lesquels deux fonctions alcools sont étherifiées par une même molécule d'acide sulfurique.

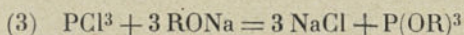
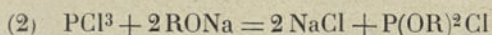
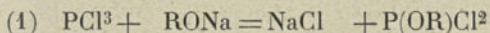
Ethers de l'acide phosphoreux

On connaît trois séries d'éthers phosphoreux :

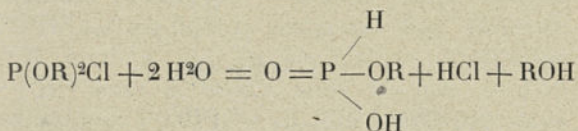
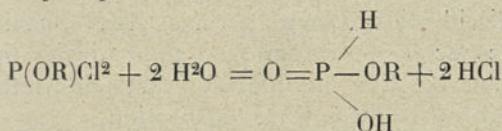


Préparation. — Chacun de ces composés peut être obtenu par la réaction du trichlorure de phosphore sur

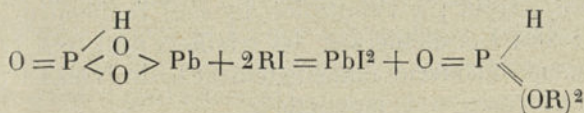
les alcools, ou mieux, sur les alcools sodés. Suivant que l'on fait réagir sur une molécule de trichlorure de phosphore, une, deux ou trois molécules d'alcool sodé, on obtient l'une des réactions suivantes :



Les composés P(OR)Cl_2 et $\text{P(OR)}_2\text{Cl}$ sont souvent volatils et peuvent être distillés. Tous deux sont décomposés par l'eau, à froid, avec formation de monoéthers phosphoreux,

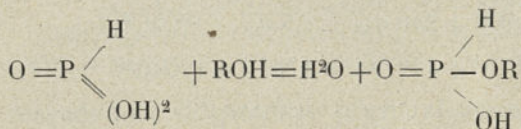


Les diéthers phosphoreux sont en effet des composés qui sont immédiatement hydrolysés par l'eau, à froid, de sorte que l'on ne peut les obtenir au moyen de leurs chlorures $\text{P(OR)}_2\text{Cl}$. On les prépare en chauffant en autoclave à 175° , le phosphite de plomb avec un iodure alcoolique,



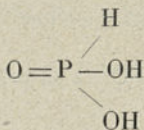
Ils ne peuvent être purifiés que lorsqu'ils sont volatils.

Les monoéthers phosphoreux des alcools monoatomiques se préparent aussi par éthérification directe de l'alcool au moyen de l'acide phosphoreux,



On les isole par l'intermédiaire de leurs sels de baryum.

L'éthérification directe permet, dans certains cas (avec les alcools polyatomiques) d'obtenir des diéthers phosphoreux. Elle ne fournit jamais de triéther, ce qui confirme la formule de constitution,



généralement attribuée à l'acide phosphoreux.

Propriétés. — Les éthers phosphoreux sont généralement liquides. Les monoéthers ne peuvent être distillés. Les diéthers et les triéthers sont souvent volatils.

Les monoéthers seuls sont stables en présence de l'eau, à froid ; à l'ébullition ils sont rapidement saponifiés. Les diéthers et les triéthers sont très rapidement et souvent immédiatement hydrolysés à froid, avec formation de monoéther.

L'une des propriétés les plus curieuses de ces composés est la façon dont ils se comportent envers les indicateurs colorés. Tandis que les sels de la forme $O=PH(OH)(OM)$ sont neutres à l'hélianthine, les monoéthers $O=PH(OH)(OR)$ sont monoacides à l'hélianthine, comme l'acide phosphoreux lui-même (P. Carré⁴).

Phosphites de méthyle. — L'éther monométhyl-*lique* $CH^3OPO^2H^2$, est un liquide sirupeux. Son chlorure, CH^3OPCl^2 , distille à $95-96^\circ$ sous 758 mm.

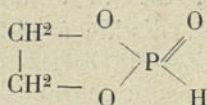
L'éther triméthyl-*lique* $P(OCH^3)^3$, est un liquide qui distille vers 185° dans un courant d'hydrogène en se décomposant partiellement. Sa densité à 15° est de 1,1785.

Phosphites d'éthyle. — L'éther monoéthyl-*lique* $C^2H^5OPO^2H^2$ est un liquide sirupeux. Son chlorure $C^2H^5OPCl^2$ bout à $117^\circ,5$. — L'éther diéthyl-*lique* $(C^2H^5O)^2PHO$ bout à $80-85^\circ$ sous 15 mm. — L'éther triéthyl-*lique* $P(OC^2H^5)^3$ distille à $189-192^\circ$ dans un courant d'hydrogène. Sa densité est de 1,075 (Zimmermann⁴).

Phosphites de propyle. — Le chlorure du monoéther $C^3H^7OPCl^2$ est un liquide distillant à 144° sous 755 mm. — L'éther dipropyl-*lique* $(C^3H^7O)^2PHO$ est un liquide mobile distillant à $76-77^\circ$ sous 10 mm., $85-86^\circ$ sous 17 mm. — L'éther tripropyl-*lique*, $P(OC^3H^7)^3$ distille à $235-240^\circ$ dans un courant d'hydrogène en se décomposant partiellement.

Phosphites d'amyle. — Le *chlorure du mono-éther* $C^5H^{11}OPCl^2$ est un liquide distillant à 178° . — L'*éther triamylique* $P(OC^5H^{11})^3$ distille à $265-270^\circ$ dans un courant d'hydrogène, avec décomposition partielle.

Phosphites des alcools polyatomiques — Le *glycol* fournit un *monoéther* $CH^2OH - CH^2O - PO^2H^2$, et un *diéther* de formule probable :



La *glycérine* fournit un *monoéther* et un *diéther* analogues.

Lorsque le nombre des fonctions alcools augmente, l'alcool polyatomique tend à réagir sur deux molécules différentes d'acide phosphoreux pour former des diéthers acides.

C'est ainsi que l'*érythrite* fixe d'abord une molécule d'acide phosphoreux pour donner l'éther $CH^2OH - CHOH - CHOH - CH^2O - PO^2H^2$, qui paraît lui-même fixer une seconde molécule d'acide phosphoreux.

Dans le cas de la *mannite* on ne peut obtenir d'éthers monophosphoreux ; il se forme directement l'éther diphosphoreux $PO^2H^2 - O - CH^2 - (CHOH)^4 - CH^2 - O - PO^2H^2$.

Lorsqu'on prolonge l'éthérification de l'érythrite et de la mannite par l'acide phosphoreux, la réaction se complique d'une déshydratation de ces alcools ; de

telle sorte qu'il se produit des éthers phosphoreux de l'érythrane et du mannide.

Ethers de l'acide phosphorique

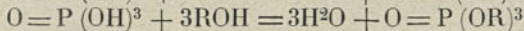
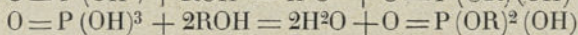
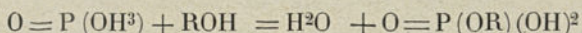
L'acide phosphorique peut donner trois séries d'éthers :

1° Des monoéthers de la forme $O = P(OR)(OH)^2$

2° Des diéthers $O = (POR)^2(OH)$

3° Des triéthers $O = (POR)^3$

Chacun de ces composés peut être obtenu par éthérification directe de l'alcool au moyen de l'acide phosphorique,



L'éthérification est d'autant plus difficile qu'elle est plus avancée. Dans le cas des alcools monoatomiques elle n'a pu être poussée au delà de la formation du diéther. Dans le cas des alcools polyatomiques on peut réaliser la formation du triéther.

Quelles que soient les proportions d'alcool et d'acide employées on obtient généralement un mélange de deux éthers au moins.

Pour les séparer on profite de leur différence de stabilité en présence de l'eau. Les triéthers sont facilement ramenés à l'état de diéthers par quelques minutes d'ébullition avec l'eau. Le mélange de diéther et de monoéther peut ensuite être séparé au moyen des sels de baryum ; on profite de ce que les sels de baryum des diéthers sont beaucoup plus solubles que

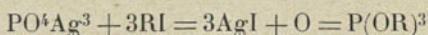
Hydrocarbures, alcools et éthers.

20

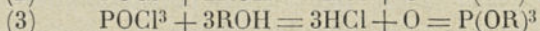
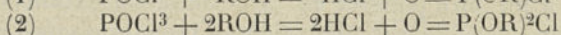
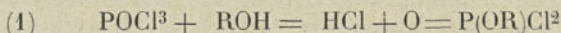
les sels des monoéthers (Cavalier ¹). Lorsqu'on se propose de préparer uniquement le monoéther, il suffit de prolonger l'ébullition aqueuse jusqu'à ce que le diéther soit ramené à l'état de monoéther ; ce dernier n'est que lentement saponifié, tandis que le diéther l'est assez rapidement.

Les éthers phosphoriques s'obtiennent aussi par l'action de l'anhydride phosphorique sur les alcools dilués au moyen d'éther anhydre.

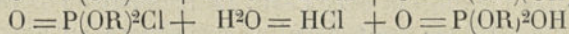
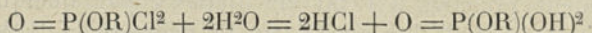
Les triéthers se préparent facilement par double décomposition entre le phosphate d'argent et les iodures alcooliques,



La réaction de l'oxychlorure de phosphore sur les alcools peut aussi servir à préparer les éthers phosphoriques. Elle peut se passer conformément à chacune des équations suivantes (1) :



Lorsque l'alcool est en excès il se forme surtout du triéther, sinon il se produit un mélange des chlorures du mono- et du diéther et du triéther. Ces chlorures sont décomposés par l'eau, à froid, pour donner les monoéthers et les diéthers correspondants,



(1) Il ne faut pas oublier que l'oxychlorure de phosphore peut aussi réagir sur les alcools comme chlorurant.

La séparation s'effectue ensuite ainsi qu'il a été dit plus haut.

Propriétés. — Les éthers phosphoriques sont généralement des liquides sirupeux. Les monoéthers et les diéthers ne peuvent être distillés sans décomposition ; ils sont solubles dans l'eau. Les premiers termes des triéthers sont volatils ; ils sont insolubles dans l'eau. Leur stabilité envers l'eau décroît du monoéther au diéther, puis au triéther qui est le plus facilement hydrolysé.

De même que pour l'acide phosphoreux, ce sont les fonctions acides les plus faibles qui sont étherifiées les premières (Cavalier², Carré⁴). Les monoéthers $OP(OR)(OH)^2$ exigent une molécule d'alcali pour être neutralisés à l'hélianthine, et deux molécules pour être neutralisés à la phtaléine. Les diéthers $OP(OR)^2(OH)$ exigent aussi une molécule d'alcali pour être neutralisés à l'hélianthine.

Phosphates de méthyle. — Les *éthers monométhylique* et *diméthylique* sont des liquides sirupeux indistillables. L'*éther triméthylique*, $O = P(OCH^3)^3$ est un liquide distillant à 110° sous 60 mm., 192° sous 762 mm.

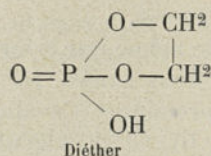
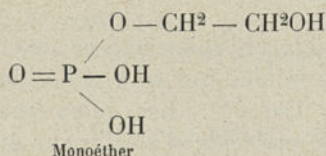
Phosphates d'éthyle. — Les *éthers monoéthylique* et *diéthylique* sont des liquides sirupeux. Le *chlorure du monoéther* $C^2H^5O - POCl^2$, est un liquide huileux qui distille à 167° dans un courant d'hydrogène. L'*éther triéthylique* $O = P(OC^2H^5)^3$ est un liquide distillant à 116° sous 30 mm.

Phosphates de propyle, d'amyle et d'allyle.

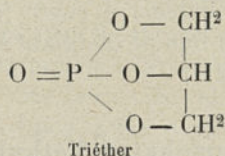
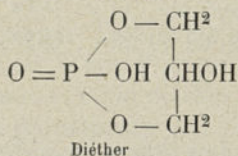
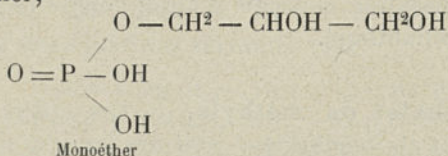
— Les monoéthers et les diéthers ressemblent aux précédents. Les triéthers ne peuvent être distillés sans décomposition.

Phosphates des alcools polyatomiques. —

Le *glycol* et la *glycérine* se comportent envers l'acide phosphorique, de manière analogue. Le glycol peut donner un monoéther et un diéther,



La *glycérine* fournit un monoéther, un diéther et un triéther,



L'érythrite et la *mannite* ne fournissent pas d'éther phosphorique par étherification directe. Elles sont déshydratées par cet acide avec formation d'érythrane et de mannide, lesquels peuvent former des éthers phosphoriques.

Nous ne nous occuperons ici que du monoéther phosphorique de la glycérine plus connu sous le nom d'acide glycérophosphorique, et d'un produit d'origine animale, qui peut se rattacher à cet acide, la lécitine.

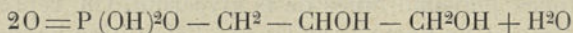
Acide glycérophosphorique, $O=P(OH)_2O-CH_2-CHOH-CH_2OH$. — Il se prépare en éthérifiant la glycérine par l'acide phosphorique.

On chauffe dans le vide, à une pression aussi faible que possible, 100 parties d'acide phosphorique PO^4H^3 , avec 100 parties de glycérine à $28^{\circ} B^6$ à la température de $110-115^{\circ}$, jusqu'à ce qu'il apparaisse une mousse à la surface. Lorsqu'on opère dans le vide de la trompe à mercure, on peut atteindre une éthérification presque totale. Il se forme un mélange de mono- de di- et de triéthers phosphoriques de la glycérine. On reprend par l'eau et on porte le mélange à l'ébullition pendant une à deux heures pour ramener le di- et le triéther à l'état de monoéther. La disparition de ces derniers se reconnaît par des titrages alcalimétriques en présence d'hélianthine, puis de phtaléine ; lorsque le virage à la phtaléine exige une quantité d'alcali double de celle exigée par le virage à l'hélianthine, le mélange ne renferme plus que du monoéther ; cela est facile à comprendre si l'on se rappelle la façon dont les éthers phosphoriques se comportent envers les indicateurs colorés.

Pour isoler l'acide glycérophosphorique, on sature la liqueur acide par le carbonate de chaux, puis par la chaux ; l'acide phosphorique libre est précipité à l'état de phosphate tricalcique, tandis que le glycérophosphate de calcium reste en solution. On peut le

précipiter par l'alcool, ou par simple ébullition de sa solution aqueuse lorsqu'on veut l'isoler.

L'acide glycérophosphorique ne peut être obtenu à l'état de pureté par décomposition de son sel de calcium ou de baryum, au moyen de l'acide sulfurique; il est toujours mélangé de glycérophosphate acide de calcium ou de baryum. On réussit à l'isoler en traitant la solution de glycérophosphate de calcium par l'azotate de plomb; il se forme un précipité de glycérophosphate de plomb, qui, après avoir été bien lavé est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré à froid. La solution aqueuse d'acide glycérophosphorique est concentrée, à froid, dans le vide sulfurique. La concentration ne peut être poussée au delà de la composition :



au delà de laquelle l'acide glycérophosphorique commence à se transformer en diéther (Carré⁴).

L'acide glycérophosphorique est un liquide sirupeux incristallisable. C'est un acide bibasique qui peut former deux séries de sels : des sels acides et des sels neutres. Les sels acides ne peuvent être isolés à l'état de pureté, par suite de la dissociation partielle en sels neutres et acide libre de leurs solutions aqueuses. Un certain nombre de sels neutres se trouvent dans le commerce et sont utilisés comme toniques.

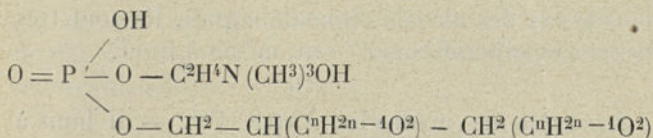
Le *glycérophosphate de calcium* $\text{O} = \text{P}(\text{O}^2\text{Ca})\text{O} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH} + \text{H}^2\text{O}$, est une poudre blanche qui se dissout, à froid, dans 30 parties d'eau environ; il est moins soluble à chaud.

Le *glycérophosphate de sodium* $O = P(ONa)^2O - CH^2 - CHOH - CH^2OH + H^2O$, forme de beaux prismes incolores. Il est très soluble dans l'eau.

Lécithine, $C^{42}H^{84}NPO^9$ ou $C^{44}H^{90}NPO^9$. — La lécithine se retire du jaune d'œuf. Elle se rencontre aussi dans beaucoup de substances naturelles animales et dans les farines.

Les jaunes d'œuf sont agités avec de l'éther. On distille l'éther et on reprend le résidu par l'alcool. On ajoute du chlorure de cadmium qui forme avec la lécithine un sel double insoluble. Le cadmium est éliminé au moyen de l'hydrogène sulfuré; la lécithine est mise en liberté par un alcali et extraite au moyen d'éther. Par distillation de l'éther on obtient un résidu pâteux, qui, séché dans le vide à une douce température (30 à 40°), constitue la lécithine du commerce.

La lécithine forme une masse jaunâtre d'aspect cireux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Il est difficile de dire si ce produit est constitué par une substance unique ou par un mélange. Par hydrolyse il fournit de l'acide glycérophosphorique, des acides stéarique, oléique et palmitique. Sa constitution probable est donc :



On ne sait pas encore si les acides gras qui se produisent dans l'hydrolyse de la lécithine sont combinés à un même reste de glycérine, ou s'ils se trouvent dans des molécules différentes. Il n'a pas été déter-

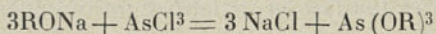
miné non plus si la choline est reliée à l'acide glycérophosphorique par sa fonction alcool ou par sa fonction ammonium quaternaire.

La lécithine fut très employée comme tonique, mais son usage paraît diminuer.

Ethers de l'acide arsénieux

On ne connaît encore qu'un petit nombre d'éthers arsénieux, de la forme $\text{As}(\text{OR})^3$.

Ils se préparent en traitant les alcools sodés par le chlorure d'arsenic,



ou bien par double décomposition entre l'arsénite d'argent et les iodures alcooliques (Crafts¹),



Les alcools polyatomiques réagissent, sur l'acide arsénieux, vers 250° environ, pour former des éthers arsénieux.

Les éthers arsénieux sont des liquides, volatils dans le cas des alcools monoatomiques. Ils sont très facilement saponifiés par l'eau, même à froid.

Arsénite de méthyle, $\text{As}(\text{OCH}_3)^3$. — Il bout à 128-129°. Sa densité à 9°6 est de 1,428.

Arsénite d'éthyle, $\text{As}(\text{OC}^2\text{H}_5)^3$. — Il bout à 165-166°. Sa densité à 0° est de 1,224.

Arsénite d'isoamyle, $\text{As}(\text{OC}^5\text{H}^{11})^3$. — Il distille à 193-194° sous 60 mm., à 288° sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement.

Arsénite de glycérine, $\text{AsO}^3\text{C}^3\text{H}^5$. — Substance vitreuse non volatile.

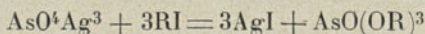
Ethers de l'acide arsénique

L'analogie des propriétés qui existe entre l'acide arsénique AsO^4H^3 et entre l'acide phosphorique PO^4H^3 , nous conduirait à supposer l'existence d'éthers arséniques semblables aux éthers phosphoriques.

Lorsqu'on chauffe un alcool avec l'acide arsénique, il se produit bien un départ d'eau, qui indique une étherification, mais lorsqu'on reprend le mélange par l'eau pour isoler l'éther formé, par l'intermédiaire de l'un de ses sels, on ne retrouve que de l'acide arsénique.

Cette hydrolyse immédiate des éthers arséniques n'a permis de préparer que quelques éthers neutres volatils de l'acide arsénique.

Les éthers neutres, $\text{AsO}(\text{OR})^3$ ne peuvent être obtenus par étherification directe. On les obtient par double décomposition entre l'arséniate d'argent et les iodures alcooliques (Crafts²),



Arséniate de méthyle, $\text{AsO}(\text{OCH}^3)^3$. — C'est un liquide distillant à 213-215°. Sa densité à 14°5 est de 1,5591.

Arséniate d'éthyle. $\text{AsO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$. — C'est un liquide distillant à 235-238°. Sa densité à 0° est de 1,3264.

Arséniate d'isoamyle, $\text{AsO}(\text{OC}^5\text{H}^{11})^3$. — Il ne peut être distillé sans décomposition même dans le vide.

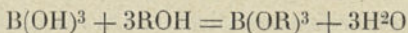
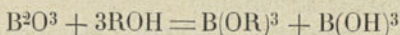
Tous ces composés sont immédiatement décomposés par l'eau, à froid, en acide arsénique et alcool correspondant.

Ethers de l'acide borique

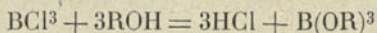
On connaît deux séries principales d'éthers boriques. Les uns correspondent à l'acide orthoborique ou acide borique ordinaire $\text{B}(\text{OH})^3$. Les autres se rapportent à l'acide métaborique BO^2H .

Les *éthers orthoboriques* se préparent :

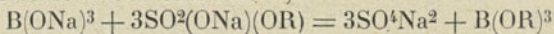
Par éthérisation des alcools au moyen de l'anhydride borique ou de l'acide borique en présence d'acide sulfurique (Schiff¹),



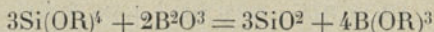
Par l'action du chlorure de bore sur les alcools (Ebelmen et Bouquet¹),



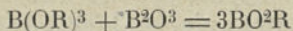
Par double décomposition entre le borate de sodium et le sulfovinat de sodium,



Par double décomposition entre les éthers siliciques et l'anhydride borique,



Les *éthers métaboriques* s'obtiennent en chauffant les éthers orthoboriques avec l'anhydride borique,

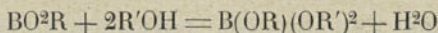


A température élevée, la réaction inverse peut se produire.

Les éthers boriques ne peuvent se préparer en faisant réagir les iodures alcooliques sur le borate d'argent.

Propriétés. — Les éthers boriques sont des liquides volatils. Ils brûlent avec une flamme verte caractéristique qui les fait employer pour la recherche et le dosage de l'acide borique. Ils sont très facilement décomposés par l'eau en alcool et acide borique.

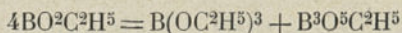
Les métaborates, chauffés avec un alcool, peuvent donner des orthoborates mixtes,



Borates de méthyle. — L'*orthoborate de méthyle* $\text{B}(\text{OCH}^3)^3$ bout à 65°. Sa densité à 0° est de 0,94. Le *métaborate de méthyle* BO^2CH^3 , est un liquide qui se décompose à 160° pour donner l'orthoborate.

Borates d'éthyle. — L'*orthoborate d'éthyle* $\text{B}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ bout à 120°. Sa densité à 0° est de 0,887. Le *métaborate d'éthyle* $\text{BO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ est un liquide sirupeux qui ne distille pas sans décomposition. A 200°

il fournit de l'orthoborate et un borate de formule $B^3O^5C^2H^5$,



Borate de méthyle et d'éthyle, $B(OCH^3)(OC^2H^5)^2$. — Il bout à 100-105°. Sa densité à 0° est de 0,904.

Borates de propyle. — L'*orthoborate de propyle normal* $B(OC^3H^7)^3$, distille à 172-175°. Sa densité à 16° est de 0,867. — L'*orthoborate d'isopropyle* bout à 140°.

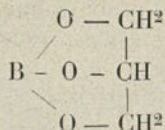
Borate d'isobutyle, $B(OC^4H^9)^3$. — Il bout à 212°. Sa densité à 0° est de 0,864.

Borate d'isoamyle, $B(OC^5H^{11})^3$. — Il bout à 254°. Sa densité à 0° est de 0,871.

Borate d'allyle, $B(OC^3H^5)^3$. — Il bout à 177-179° sous 758 mm. Sa densité à 0° est de 0,942.

Borates des alcools polyatomiques. — *Le glycol*, traité par le chlorure de bore, fournit l'*orthoborate* $B(O-CH^2-CH^2OH)^3$, qui cristallise en lamelles fusibles à 161°7.

La *glycérine* fournit un *orthoborate* de formule



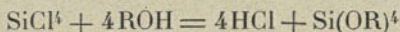
masse jaune vitreuse et très hygroscopique.

Ethers siliciques

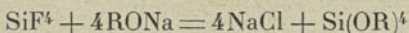
On connaît deux séries d'éthers siliciques. Les uns sont de la forme $\text{Si}(\text{OR})^4$, ils peuvent se rattacher à l'hydrate de l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})^4$. Les autres sont de la forme $\text{SiH}(\text{OR})^3$, et peuvent se rattacher à l'hydrate de l'acide siliciformique $\text{SiH}(\text{OH})^3$, ou acide silici-orthoformique.

Les *éthers orthosiliciques* se préparent :

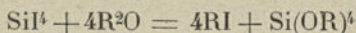
En faisant réagir le tétrachlorure de silicium sur les alcools (Friedel et Crafts ⁵),



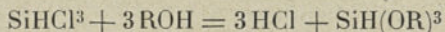
Ou bien le fluorure de silicium sur les dérivés sodés des alcools (Klippert ⁴),



L'iodure de silicium réagit, à 100°, sur les éthers oxydes pour former des orthosilicates,



Les *éthers silici-orthoformiques* s'obtiennent en faisant réagir le silicichloroforme sur les alcools (Friedel et Ladenburg ⁶),

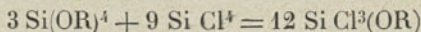
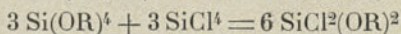
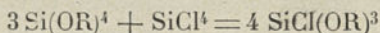


Propriétés. — Les éthers siliciques sont des liquides qui distillent sans décomposition. Ils sont facilement décomposés par l'eau. Quand on décompose les éthers orthosiliciques par une petite quantité d'eau, en solution dans l'alcool correspondant, il se produit un

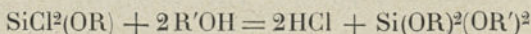
Hydrocarbures, alcools et éthers.

éther disilicique de la forme $(RO)^3Si - O - Si(OR)^3$,

Lorsqu'on fait réagir une quantité croissante de chlorure de silicium sur les éthers orthosiliciques, à la température de 150° , on peut réaliser l'une des trois réactions suivantes :

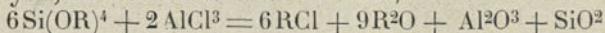


Les chlorures ainsi formés réagissent sur les alcools pour régénérer les éthers orthosiliciques ; ils permettent de préparer des éthers mixtes,



Ces réactions permettent d'obtenir des composés de la forme $Si(OR)(OR')(OR'')(OR''')$, qui présentent un silicium asymétrique. Ces dérivés n'ont pu être dédoublés en composants actifs.

Le chlorure d'aluminium réagit sur les éthers orthosiliciques pour donner un dérivé halogéné, un éther oxyde, de l'alumine et de la silice,



Silicates de méthyle.— L'*orthosilicate*, $Si(OCH^3)^4$, est un liquide distillant à $120-122^{\circ}$. Sa densité à 0° est de 1,0589. Traité par le chlorure de silicium il fournit : un *monochlorure*, $SiCl(OCH^3)^3$, distillant à 115° ; un *dichlorure*, $SiCl^2(OCH^3)^2$, distillant à $98-103^{\circ}$, et un *trichlorure*, $SiCl^3(OCH^3)$, distillant à $82-86^{\circ}$. Le *disilicate hexaméthyle*, $(CH^3O)^3Si - O - Si(OCH^3)^3$, bout à $201-202^{\circ}5$.

Silicates d'éthyle. — L'*orthosilicate*, $\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$, est un liquide distillant à 165° . Sa densité à 20° est de 0,923. Le *monochlorure* $\text{SiCl}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ bout à $155-157^\circ$; le *dichlorure* $\text{SiCl}_2(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ bout à $136-138^\circ$; le *trichlorure* $\text{SiCl}_3(\text{OC}^2\text{H}^5)$ bout à 104° . Le *disilicate hexaéthylque* $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ distille à $235-237^\circ$.

L'*orthosilicate de méthyle et de triéthyle*, $\text{Si}(\text{OCH}^3)(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$, bout à $155-157^\circ$. L'*orthosilicate de diméthyle et de diéthyle*, $\text{Si}(\text{OCH}^3)^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$, bout à $143-147^\circ$. L'*orthosilicate de triméthyle et d'éthyle*, $\text{Si}(\text{OCH}^3)^3(\text{OC}^2\text{H}^5)$, bout à $133-135^\circ$.

Le *silici-orthoformiate d'éthyle*, $\text{SiH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$, est un liquide distillant à $134-137^\circ$.

Silicates de propyle. — L'*orthosilicate de propyle*, $\text{Si}(\text{OC}^3\text{H}^7)^4$, bout à $225-227^\circ$. Sa densité à 18° est de 0,915. Le *monochlorure*, $\text{SiCl}(\text{OC}^3\text{H}^7)^3$, bout à $208-210^\circ$. Le *dichlorure*, $\text{SiCl}_2(\text{OC}^3\text{H}^7)^2$, bout à $185-188^\circ$. Le *disilicate hexapropylique*, $(\text{C}^3\text{H}^7\text{O})^3\text{Si}-\text{Si}(\text{OC}^3\text{H}^7)^3$, bout à 195° sous 20 mm.

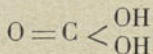
Le *silici-orthoformiate de propyle*, $\text{SiH}(\text{OC}^3\text{H}^7)^3$, bout à $191-192^\circ$.

Silicates d'isobutyle. — L'*orthosilicate d'isobutyle*, $\text{Si}(\text{OC}^4\text{H}^9)^4$, bout à $256-260^\circ$. Le *silici-orthoformiate d'isobutyle*, $\text{SiH}(\text{OC}^4\text{H}^9)^3$, bout à $240-242^\circ$.

Silicates d'isoamyle. — L'*orthosilicate d'isoamyle*, $\text{Si}(\text{OC}^5\text{H}^{11})^4$, bout à $322-325^\circ$. Le *silici-orthoformiate d'isoamyle*, $\text{SiH}(\text{OC}^5\text{H}^{11})^3$, bout à 302° .

Ethers de l'acide carbonique

On connaît deux séries d'éthers correspondant à l'acide carbonique hypothétique

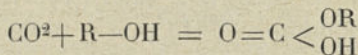


des *éthers acides* $O = C(OR)(OH)$, et des *éthers neutres* $O = C(OR)^2$.

On connaît en outre des éthers de la forme $C(OR)^4$ qui peuvent être considérés comme les éthers d'un hydrate d'acide carbonique $C(OH)^4$.

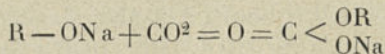
Préparation des éthers carboniques acides.

— *Par action de l'anhydride carbonique liquide sur les alcools anhydres.* — L'anhydride carbonique liquide se combine aux alcools anhydres, à basse température, pour donner des éthers carboniques acides, instables (Hempel et Seidel⁴),



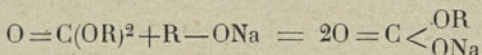
Les *sels des éthers carboniques acides*, beaucoup plus stables que les éthers carboniques acides eux-mêmes, s'obtiennent :

Par action de l'anhydride carbonique sur les dérivés métalliques des alcools. — Les dérivés sodés ou potassés des alcools peuvent fixer une molécule d'anhydride carbonique pour former les sels correspondants des éthers carboniques acides (Dumas et Peligot⁵),

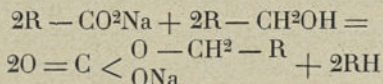


Les dérivés alcalins des alcools peuvent être remplacés par les dérivés magnésiens (Szarvasy¹).

Au moyen des éthers carboniques neutres des dérivés sodés des alcools. — Les dérivés sodés des alcools réagissent, à 120°, sur les éthers carboniques neutres pour donner les sels de sodium des éthers carboniques acides (Geuther¹),

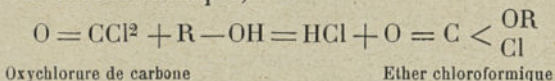


Par électrolyse des sels alcalins d'acides organiques, en solution dans un alcool. — Lorsqu'on électrolyse la solution d'un sel alcalin d'acide organique dans l'alcool anhydre correspondant, il se forme le sel alcalin de l'éther carbonique acide (Habermann¹),



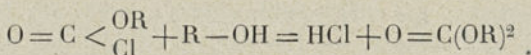
Préparation des éthers carboniques neutres.

Par action de l'oxychlorure de carbone sur les alcools ou sur leurs dérivés sodés. — Lorsqu'on fait réagir l'oxychlorure de carbone (gaz phosgène) sur un alcool, il se forme d'abord le chlorure d'un éther carbonique acide, lequel est aussi connu sous le nom d'éther chloroformique,

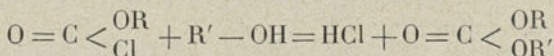


Les éthers chloroformiques peuvent réagir sur une seconde molécule d'alcool pour donner des éthers carboniques neutres, symétriques ou dissymétriques,

suivant que l'on emploie le même alcool ou un alcool différent dans chacune des phases de cette réaction,



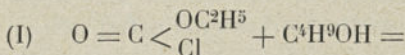
Ether chloroformique

Ether carbonique
neutre symétrique

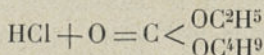
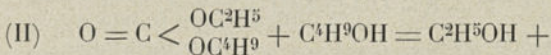
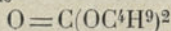
Ether chloroformique

Ether carbonique
neutre dissymétrique

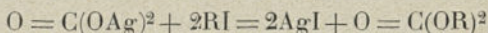
Lorsque l'alcool R'OH possède un poids moléculaire notablement supérieur à celui de l'alcool R — OH, il faut avoir soin d'effectuer la réaction à température aussi peu élevée que possible, sans quoi l'alcool R' — OH peut réagir sur l'éther mixte O = C(OR)(OR') pour le transformer en éther symétrique O = C(OR')². C'est ainsi que lorsqu'on fait réagir l'alcool butylique sur le chloroformiate d'éthyle, le carbonate d'éthyle et de butyle obtenu est mélangé de carbonate neutre de butyle, par suite de la juxtaposition de la réaction secondaire (II) à la réaction principale (I) (Røese ¹),



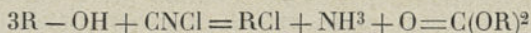
Chloroformiate d'éthyle

Carbonate d'éthyle
et de butyleCarbonate d'éthyle
et de butyleCarbonate
neutre de butyle

Par action des iodures alcooliques sur le carbonate d'argent. — Les iodures alcooliques, dissous dans l'alcool correspondant, réagissent en tube scellé sur le carbonate neutre d'argent pour donner des éthers carboniques neutres (Clermont ¹),

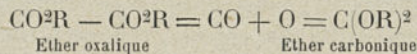


Au moyen du chlorure de cyanogène et des alcools. — La réaction du chlorure de cyanogène sur les alcools fournit des éthers carboniques neutres, de l'ammoniaque et des dérivés halogénés des carbures (Würtz ⁸),



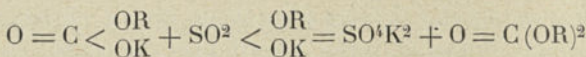
Le bromure de cyanogène ne donne pas d'éthers carboniques (Mülder ¹).

Au moyen des éthers oxaliques. — La réaction du sodium, ou des éthylates de sodium ou de potassium sur les éthers oxaliques fournit des éthers carboniques neutres (Ettling ¹),

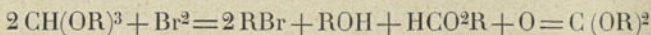


Le rendement est plus élevé lorsqu'on emploie l'éthylate alcalin sec au lieu de sa solution alcoolique. L'éthylate de potassium se montre plus actif que l'éthylate de sodium; une molécule d'éthylate de sodium peut transformer 4 molécules d'éther oxalique, tandis qu'une molécule d'éthylate de potassium peut en transformer 6.

Au moyen des carbonates acides. — Les sels alcalins des carbonates acides, chauffés avec une solution aqueuse du sel alcalin de l'éther sulfurique acide correspondant, régénèrent les carbonates neutres,

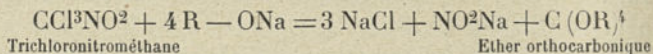


Au moyen des éthers orthoformiques. — Les éthers orthoformiques, traités, à froid, par le brome, fournissent des éthers carboniques neutres ; il se forme en même temps l'éther formique, l'alcool et le dérivé halogéné correspondant à l'éther (Ladenburg et Wichelhaus¹),



Préparation des éthers orthocarboniques.

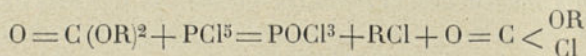
Au moyen du trichloronitrométhane. — On ne connaît encore qu'un seul procédé de préparation des éthers orthocarboniques. Il consiste à faire réagir les alcoolates alcalins sur le trichloronitrométhane ou chloropicrine (Basset¹),



Propriétés. — Les éthers carboniques acides sont peu stables ; lorsqu'ils sont à l'état libre, ils ne peuvent exister qu'à basse température.

Les éthers carboniques neutres sont facilement saponifiés par les alcalis et par les hydracides concentrés.

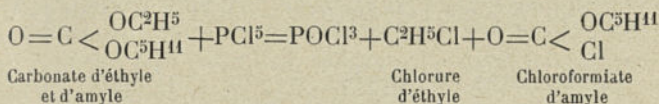
Ces derniers réagissent sur le pentachlorure de phosphore pour donner des éthers chloroformiques,



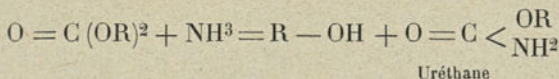
Lorsque l'éther carbonique est dissymétrique le

radical le plus riche en carbone est celui qui reste à l'état d'éther carbonique.

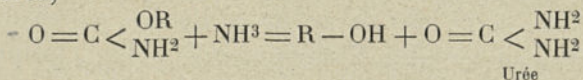
Ainsi la réaction du pentachlorure de phosphore sur le carbonate double d'éthyle et d'amyle fournit du chloroformiate d'amyle et du chlorure d'éthyle,



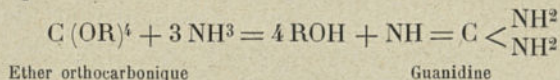
L'ammoniaque réagit sur les éthers carboniques neutres pour donner, suivant la température, des uréthanes ou de l'urée. Lorsqu'on dissout un éther carbonique neutre dans une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée, il se forme un éther carbamique ou uréthane,



A une température plus élevée (180°), l'ammoniaque réagit sur le second groupement éther pour former de l'urée,



Les éthers orthocarboniques, traités par l'ammoniaque, fournissent de la guanidine,



Carbonates de méthyle. — Le carbonate acide de méthyle, $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$, forme vers -70° une

Hydrocarbures, alcools et éthers. 21.

masse vitreuse qui fond de -60 à -57° . Le *sel de potassium*, $O=C(OCH^3)(OK)$, cristallise en aiguilles.

Le *carbonate neutre de méthyle*, $O=C(OCH^3)^2$, fond à $0^{\circ}5$. Il bout à $89^{\circ}7$. Sa densité à 22° est de 1,069.

L'orthocarbonate de méthyle $C(OCH^3)^4$, n'existe pas.

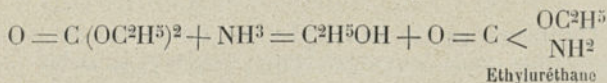
Carbonates d'éthyle. — Le *carbonate acide d'éthyle*, $O=C(OC^2H^5)(OH)$, obtenu en faisant réagir le gaz carbonique liquide sur l'alcool éthylique absolu, à -70° , forme une masse vitreuse fusible de -61° à -57° . Son *sel de potassium*, $O=C(OC^2H^5)(OK)$, cristallise en lamelles.

Le *carbonate neutre d'éthyle*, $O=C(OC^2H^5)^2$, se prépare au moyen de l'alcool absolu et du gaz phosgène. On sature l'alcool absolu de gaz phosgène, et on chauffe la solution à 100° en autoclave ou en tube scellé. On lave à l'eau, on décante la couche de carbonate d'éthyle qui se rassemble à la partie supérieure, on sèche et on distille.

On l'obtenait anciennement au moyen de l'oxalate d'éthyle. A cet effet on ajoute du sodium, par petites portions, à l'oxalate d'éthyle chauffé à 130° , jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxyde de carbone.

Le carbonate neutre d'éthyle est un liquide d'odeur éthérée. Il bout à $125^{\circ}8$. Sa densité à 20° est de 0,972.

Abandonné avec son volume d'ammoniaque, dans un flacon bouché, jusqu'à disparition complète, il fournit du *carbamate d'éthyle* ou *éthyluréthane*,



L'éthyluréthane, ou *uréthane ordinaire*, est une substance fusible à 49-50°, et distille à 180°. On l'emploie comme hypnotique.

L'*orthocarbonate d'éthyle*, $C(OC^2H^5)^4$, se prépare ainsi: on dissout 40 grammes de chloropicrine dans 300 grammes d'alcool absolu et on ajoute par petites portions 24 grammes de sodium. On distille l'alcool, on reprend par l'eau, on décante la couche étherée qui surnage, on sèche et on rectifie.

C'est un liquide d'odeur aromatique qui distille à 158-159°, à la pression ordinaire, 68° sous 28 mm. Sa densité à 18° est de 0,9197. Chauffé avec l'ammoniaque il fournit de la guanidine (voyez plus haut).

Le *carbonate de méthyle et d'éthyle*, $O = C(OCH^3)(OC^2H^5)$, fond à -14°. Il bout à 109°,2. Sa densité à 27° est de 1,002.

Carbonates de propyle. — Le *carbonate acide de propyle*, $O = C(OC^3H^7)(OH)$, fond à -50°. Le *carbonate neutre de propyle*, $O = C(OC^3H^7)^2$, bout à 168°2. Sa densité à 22° est de 0,968. — L'*orthocarbonate de propyle*, $C(OC^3H^7)^4$, bout à 224°2. Sa densité à 8° est de 0,911.

Le *carbonate de méthyle et de propyle*, $O = C(OCH^3)(OC^3H^7)$, bout à 130°8. Sa densité à 27° est de 0,978.

Le *carbonate d'éthyle et de propyle*, $O = C(OC^2H^5)(OC^3H^7)$, bout à 145°6. Sa densité à 20° est de 0,9516.

Carbonates de butyle. — Le *carbonate acide de butyle tertiaire*, $O = C[O - C(CH^3)_3](OH)$, fond de -15 à -10°. Le *carbonate neutre de butyle normal*, $O = C(O - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3)^2$, bout à 207°

sous 740 mm. Sa densité à 0° est de 0,9407. Le carbonate neutre d'isobutyle, $O = C[O - CH^2 - CH - (CH^3)^2]^2$, bout à 190°. Sa densité à 15° est de 0,949. L'orthocarbonate d'isobutyle, $C(OC^4H^9)^4$, bout à 244°9. Sa densité à 8° est de 0,900.

Le carbonate de méthyle et d'isobutyle, $O = C(OC^3H^7)(OC^4H^9)$, bout à 143°6. Sa densité à 27° est de 0,951.

Le carbonate d'éthyle et d'isobutyle, $O = C(OC^2H^5)(OC^4H^9)$, bout à 160°1. Sa densité à 27° est de 0,931.

Carbonates d'isoamyle. — Le carbonate acide d'isoamyle, $O = C(OC^5H^{11})(OH)$, fond à -60°. Le carbonate neutre d'isoamyle, $O = C(OC^5H^{11})^2$, bout à 228°7. Sa densité à 15° est de 0,912.

Le carbonate double d'éthyle et d'isoamyle, $O = C(OC^2H^5)(OC^5H^{11})$, bout à 182°3. Sa densité à 27° est de 0,924.

Carbonate d'éthylène, $CH^2 \quad \text{---} \quad CH^2$. — Le

$$\begin{array}{c} | \qquad \qquad | \\ O \text{---} CO \text{---} O \end{array}$$

carbonate d'éthylène résulte de l'action de l'oxychlorure de carbone sur le glycol.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 38°5-39° et distille à 238° sous 759 mm., à 152° sous 30 mm.

SIXIÈME PARTIE

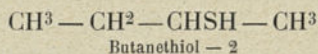
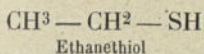
DÉRIVÉS ORGANIQUES DU SOUFRE, DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE

MERCAPTANS

Thiols

Les mercaptans ne diffèrent des alcools que par la substitution du soufre à l'oxygène. Ils sont de la forme générale $R - SH$.

La nomenclature actuelle les nomme comme les alcools, en remplaçant la terminaison *ol* par la terminaison *thiol*,

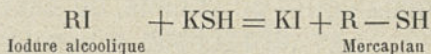


Le nom de mercaptan est dû à la propriété que possèdent ces composés de s'unir au mercure.

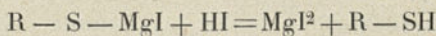
Etats naturels. — Les mercaptans se forment dans la fermentation putride des matières albuminoïdes. Ils se rencontrent parmi les produits de la digestion intestinale chez les carnivores. C'est le

méthylmercaptan qui communique cette odeur particulière à l'urine de l'homme qui a mangé des asperges.

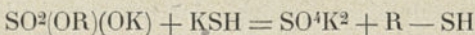
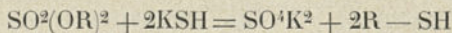
Préparation. — *Au moyen des sulfhydrates alcalins et des dérivés halogénés des carbures.* — Les dérivés halogénés des carbures, en solution alcoolique, chauffés à l'ébullition avec le sulfhydrate de potassium fournissent des mercaptans (Klason¹). La réaction est plus facile avec les dérivés iodés qu'avec les autres dérivés,



On pourrait aussi penser à transformer les dérivés halogénés en mercaptans par l'intermédiaire des dérivés organo-magnésiens, ainsi qu'il a été fait pour obtenir les thiophénols (Taboury¹). Les dérivés organo-magnésiens peuvent en effet fixer le soufre pour former des composés de la forme R-S-Mg-I , qui, traités par les acides dilués, sont décomposés suivant l'équation :

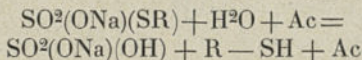


Au moyen des éthers sulfuriques et des sulfhydrates alcalins. — Les éthers sulfuriques peuvent remplacer les dérivés halogénés des carbures pour la préparation des mercaptans ; on emploie les éthers sulfuriques neutres ou les sels alcalins des éthers sulfuriques acides,



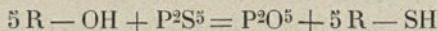
Au moyen des hyposulfites doubles d'alcoyle et de

sodium. — Les hyposulfites doubles d'alcoyle et de sodium, sont décomposés par les acides dilués avec formation de mercaptan,

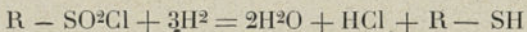


Cette réaction est précieuse lorsqu'on veut faire agir les mercaptans sur une autre substance, sans avoir à redouter l'odeur désagréable de ces composés. Elle a été utilisée par Bayer², pour la préparation du sulfonal.

Par action du sulfure de phosphore sur les alcools. — La réaction du pentasulfure de phosphore sur les alcools fournit des mercaptans et de l'anhydride phosphorique (Kékulé²),



Par réduction des chlorures d'acides sulfoniques. — La réduction des chlorures d'acides sulfoniques par le zinc et l'acide chlorhydrique, à froid, fournit des mercaptans (Vogt⁴),

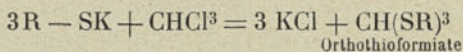


Ces deux derniers procédés constituent plutôt des modes de formation que des modes de préparation.

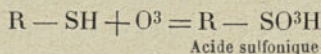
Propriétés. — Les mercaptans sont des liquides incolores, peu solubles dans l'eau. Leur point d'ébullition est inférieur à celui de l'alcool correspondant. Ils sont doués d'une odeur repoussante qui rappelle l'odeur de l'ail.

Ils précipitent un grand nombre de sels métalliques pour donner des composés de la forme $R - SM$ ou $(R - S)^2 M$; ces substances ne rappellent pas la couleur des sulfures correspondants.

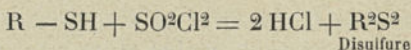
Les dérivés alcalins sont utilisés pour la préparation des sulfures organiques (voyez plus loin). Chauffés avec le chloroforme, ils fournissent des *ortho-thioformiates* (1). (Gabriel¹),



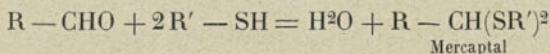
L'oxydation des mercaptans donne des acides sulfoniques,



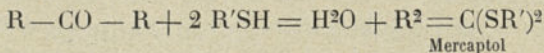
Les mercaptans, traités par le chlorure de sulfuryle, sont transformés en disulfures (Courant et Richter¹),



La condensation des mercaptans avec les aldéhydes et avec les acétones fournit des *acétals sulfurés*. Ceux qui sont formés avec les aldéhydes ont reçu le nom de *mercaptals*,

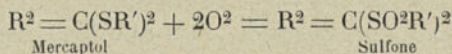
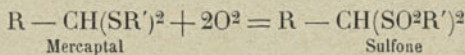


Ceux qui sont obtenus avec les acétones ont reçu le nom de *mercaptols*,



(1) L'ortho-thioformiate obtenu est mélangé de l'éther du méthylène-glycolmercaptan, $CH^2(SR)^2$ et de sulfure R^2S .

Les mercaptals et les mercaptols, oxydés par le permanganate de potassium, en solution aqueuse, sont transformés en sulfones correspondantes,

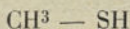


Ces derniers composés sont connus sous le nom de *sulfonals*; ceux qui renferment des groupements éthyliques C^2H^5 sont hypnotiques.

Les mercaptans donnent une coloration vert foncé avec l'acide isatine-sulfonique.

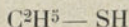
Méthanethiol

Méthylmercaptan



Il se prépare, d'une manière analogue à l'éthylmercaptan, par ébullition d'une solution aqueuse de sulfhydrate de potassium avec le sulfate de méthyle. Le gaz dégagé est lavé à l'acétate de plomb pour éliminer l'hydrogène sulfuré puis par une solution de carbonate de potassium, et condensé dans un mélange réfrigérant.

Le méthylmercaptan bout à $5^{\circ}8$ sous 752 mm. Il forme avec l'eau un hydrate cristallisé.

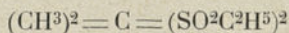
Ethanethiol*Ethylmercaptan*

Pour le préparer on porte à l'ébullition le sulfate d'éthyle avec une solution aqueuse de sulphydrate de potassium en excès. L'éthylmercaptan distille, mélangé d'eau. On le sèche et on le rectifie après l'avoir débarrassé de l'hydrogène sulfuré au moyen de l'oxyde de mercure (Klason ¹).

L'éthylmercaptan est un liquide distillant à 36°2. Il est peu soluble dans l'eau, avec laquelle il forme un hydrate $\text{C}^2\text{H}^5\text{SH} + 18\text{H}^2\text{O}$.

Il sert à la préparation des sulfonals. Dans ce cas on le prépare en présence de l'aldéhyde ou de l'acétone sur lequel il doit réagir. Il suffit d'aciduler une solution aqueuse d'aldéhyde ou d'acétone, additionnée d'hyposulfite double d'éthyle et de sodium. Il se forme ainsi de l'éthylmercaptan qui, à l'état naissant, se condense avec l'aldéhyde ou avec l'acétone pour donner un mercaptal ou un mercaptol. Nous avons dit plus haut que l'oxydation de ces derniers par le permanganate de potassium donne les sulfones correspondantes.

Lorsqu'on condense l'éthylmercaptan avec l'acétone ordinaire, ces réactions conduisent au *sulfonal ordinaire* :



qui se présente en prismes incolores fusibles à 125-

126°, et distille en se décomposant légèrement vers 300°. Il se dissout dans 500 parties d'eau froide et dans 15 parties d'eau bouillante.

Le *trional*, $(\text{CH}^3)(\text{C}^2\text{H}^5) = \text{C} = (\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$, fusible à 76°, et le *tétronal* $(\text{C}^2\text{H}^5)^2 = \text{C} = (\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$, peuvent s'obtenir d'une manière analogue, en remplaçant l'acétone ordinaire par la méthyléthylcétone et par la diéthylcétone. Il est plus économique, pour le premier de ces composés, de condenser tout d'abord l'éthylmercaptan avec l'aldéhyde acétique, et de traiter ensuite la sulfone correspondant au mercaptal formé, $\text{CH}^3 - \text{CH} = (\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$, par l'iodure d'éthyle en présence de la soude.

Les sulfonals sont des hypnotiques d'un usage assez répandu. Ils paraissent d'autant plus actifs qu'ils renferment plus de groupements éthyles C^2H^5 . Les disulfones du même genre qui ne renferment pas de groupe éthyle ne sont pas hypnotiques.

Propanethiols, propylmercaptans. — Le *propylmercaptan normal*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{SH}$, bout à 67-68°. L'*isopropylmercaptan*, $(\text{CH}^3)^2\text{CHSH}$, bout à 57-60°.

Butanethiols, butylmercaptans. — Le *butylmercaptan normal*, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{SH}$, bout à 97-98°. L'*isobutylmercaptan*, $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{SH}$, bout à 88°. Le *butanethiol* — 2, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHSH} - \text{CH}^3$, bout à 84-85°. — Le *méthyle* — 2 — *propanethiol* — 2, $(\text{CH}^3)^3\text{CSH}$, bout à 65-67°.

Pentanethiol, isoamylmercaptan, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{SH}$. — Il bout à 120°, 1.

Hexanethiol, *hexylmercaptan*, $C^6H^{13}SH$. — Il bout à 145-148°.

Heptanethiol, *heptylmercaptan*, $C^7H^{15}SH$. — Il bout à 174-175°.

Hexadécaneethiol, *cétylmercaptan*, $C^{16}H^{33}SH$. — Il forme des cristaux fusibles à 50°5. — Le *myricylmercaptan*, $C^{30}H^{61}SH$, est une poudre amorphe fusible à 94°5.

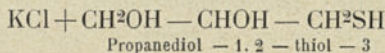
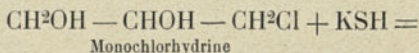
Propèneethiol, *allylmercaptan*, $CH^2=CH-CH^2SH$. — Il bout à 90°.

Polymercaptans

Les polymercaptans sont aux alcools polyatomiques ce que les mercaptans sont aux alcools.

Ils se préparent par les mêmes réactions que les mercaptans. Le procédé le plus simple consiste à traiter par le sulfhydrate de potassium des dérivés polyhalogénés dont les atomes d'halogène sont fixés sur des carbones différents.

Lorsqu'on traite les chlorhydrines des alcools polyatomiques par le sulfhydrate de potassium on obtient des composés mixtes qui sont à la fois alcool et mercaptan. C'est ainsi que la monochlorhydrine de la glycérine fournit le propanediol — 1. 2 — thiol — 3,



Les propriétés des polymercaptans sont analogues à celles des mercaptans. Il forment des dérivés métalliques, donnent par oxydation des acides polysulfoniques, etc.

Méthanedithiol, *dithiométhylèneglycol*, $\text{CH}_2(\text{SH})_2$. — Il n'est pas connu à l'état libre. Son *éther éthylique*, $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, se prépare en condensant l'éthylmercaptan avec l'aldéhyde formique en présence d'acide chlorhydrique (Bayer ⁴). C'est un liquide distillant à 184° .

Ethanedithiol — 1. 2, *éthylènemercaptan*, CH_2SH — CH_2SH . — Il se prépare en traitant le bromure d'éthylène par le sulfhydrate de potassium, en solution alcoolique (Löwig et Weidmann ¹).

C'est un liquide distillant à 146° . Sa densité à $23^\circ 5$ est de 1,123. Son *éther diéthylique*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, bout à $210-213^\circ$, il fournit par oxydation l'*éthylènediéthylsulfone*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, qui fond à $136^\circ 5$.

Ethanol — 1 — thiol — 2, *thioéthylèneglycol*, CH_2OH — CH_2SH . — Il se prépare en faisant réagir le sulfhydrate de potassium sur la monochlorhydrine du glycol.

C'est un liquide peu soluble dans l'eau qui ne distille pas sans décomposition à la pression ordinaire. Son *éther monoéthylique*, CH_2OH — $\text{CH}_2\text{S C}_2\text{H}_5$, bout à 184° .

Propanedithiol — 1. 3, *triméthylènemercaptan*, CH_2SH — CH_2 — CH_2SH . — Il s'obtient par action

du sulfhydrate de potassium sur le dibromo — 1.3 — propane.

C'est un liquide distillant à 169-170°, volatil avec la vapeur d'eau.

Propanedithiol — 1. 2, *propylènemercaptan*, $\text{CH}^3 - \text{CHSH} - \text{CH}^2\text{SH}$. — Il bout à 152°.

Propanediol — 1. 2 — thiol — 3, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{SH}$. — Ce composé résulte de l'action du sulfhydrate de potassium sur la monochlorhydrine de la glycérine.

C'est un liquide visqueux, peu soluble dans l'eau. Sa densité à 14°4 est de 1,295. Il se décompose à 125° en dégageant de l'hydrogène sulfuré et avec formation probable du composé $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3\text{S}$.

Propanol — 2 — dithiol — 1. 3, $\text{CH}^2\text{SH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{SH}$. — Il s'obtient comme le précédent, en remplaçant la monochlorhydrine de la glycérine par la dichlorhydrine symétrique.

C'est un liquide visqueux, peu soluble dans l'eau. Sa densité à 14°4 est de 1,342.

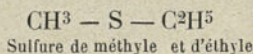
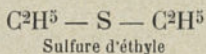
Propanetrithiol — 1. 2. 3, *thioglycérine*, $\text{CH}^2\text{SH} - \text{CHSH} - \text{CH}^2\text{SH}$. — Ce composé a été préparé en faisant réagir le sulfhydrate de potassium sur le trichloro — 1. 2. 3 — propane.

C'est un liquide. Sa densité à 14°4 est de 1,391. Il se décompose à 140° en hydrogène sulfuré et en *dithioglycide* $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^2$.

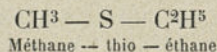
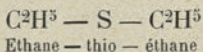
SULFURES D'ALCOYLES

Les sulfures d'alcoyles sont aux mercaptans ce que les éthers oxydes sont aux alcools.

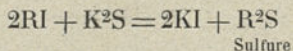
On les nomme en faisant suivre le mot sulfure des radicaux alcooliques fixés sur le soufre,



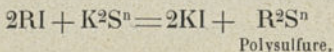
ou bien d'après la nomenclature actuelle, de même façon que les éthers oxydes en remplaçant le mot oxy par le mot thio,



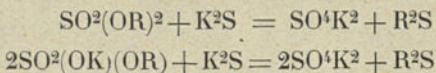
Préparation. — *Au moyen des iodures alcooliques et des sulfures.* — La réaction des iodures alcooliques sur les sulfures alcalins, en solution alcoolique, fournit des sulfures organiques (Regnault¹),



Lorsqu'on remplace le monosulfure par un polysulfure alcalin, on obtient un polysulfure organique,

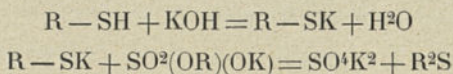


On connaît des disulfures, des trisulfures et des tétrasulfures ($n=2, 3$ et 4). Les iodures alcooliques peuvent être remplacés par le sulfate correspondant, ou par le sel alcalin du sulfate acide correspondant,

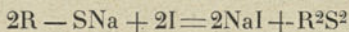


Au moyen des mercaptans et des éthers sulfuriques.

— La distillation d'une solution alcaline de mercaptan avec le sel alcalin d'un éther sulfurique acide fournit des sulfures organiques (Claesson¹),



Les disulfures se forment en outre par l'action de l'iode sur les dérivés alcalins des mercaptans,

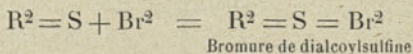


Nous avons vu (propriétés des mercaptans) que l'action du chlorure de sulfuryle sur les mercaptans fournit aussi des disulfures.

Propriétés. — Les sulfures organiques sont des liquides, volatils à une température plus élevée que les éthers oxydes correspondants. Lorsqu'ils ne sont pas très purs ils sont doués d'une odeur désagréable. On peut leur faire perdre leur odeur en les chauffant à 300° avec la poudre de cuivre (Finck¹).

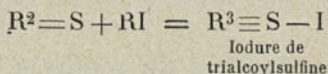
Ce sont des corps neutres qui donnent facilement des composés d'addition.

Ils fixent directement le brome de l'iode pour donner des *bromures* et des *iodures de dialcoylsulfine*,

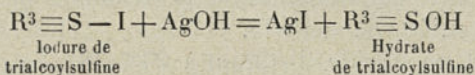
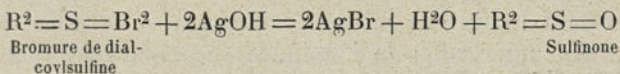


Le soufre passe de l'état divalent à l'état tétravalent.

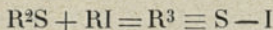
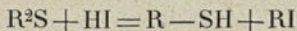
Les iodures alcooliques sont aussi fixés par les sulfures organiques pour former des *iodures de trialcoylsulfines*,



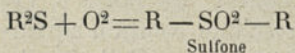
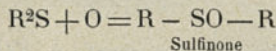
Les dialcoylsulfines et les trialcoylsulfines, traitées par l'oxyde d'argent humide fournissent des *oxydes de sulfines* ou *sulfinones* et des *hydrates de trialcoylsulfines*,



La *réduction* des sulfures organiques par l'acide iodhydrique fournit un mélange de mercaptan et d'iodure de trialcoylsulfine, par suite de la fixation de l'iodure d'alcoyle formé sur le sulfure,

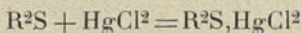


L'*oxydation* des sulfures organiques par l'acide azotique peut donner, suivant la concentration de cet acide, des *sulfinones* ou des *sulfones*,



Les sulfures organiques peuvent former des com-
Hydrocarbures, alcools et éthers.

posés d'addition avec les sels métalliques, le chlorure de mercure, le chlorure de zinc, etc.,



Sulfure de méthyle

Méthane-thio-méthane



Ce sulfure a été rencontré, en même temps qu'un certain nombre de sulfures homologues, dans les pétroles américains de l'Ohio. Il se prépare au moyen du sulfure de potassium ou de sodium et de l'iodure ou du sulfate de méthyle.

C'est un liquide distillant à 37°5-38°. Sa densité à 0° est de 0,870.

Le *disulfure de méthyle*, $(CH^3)^2S^2$, bout à 116-118°. Sa densité à 0° est de 1,0635.

Le *trisulfure de méthyle*, $(CH^3)^2S^3$, bout à 170° en se décomposant partiellement à 60° dans le vide. Sa densité à 0° est de 1,216.

Sulfure d'éthyle

Ethane-thio-éthane



Pour le préparer on porte à l'ébullition le sulfate d'éthyle avec une solution aqueuse de sulfure de potassium en léger excès. Il distille du sulfure d'éthyle humide. On le débarrasse de l'hydrogène sulfuré

qu'il renferme par contact avec l'oxyde de mercure ; celui-ci retient en même temps le mercaptan qui peut s'y trouver mélangé. On sèche et on rectifie.

C'est un liquide distillant à 92-93° sous 754 mm. Sa densité à 20° est de 0,8367.

Le *disulfure d'éthyle*, $(C^2H^5)^2S^2$, bout à 152°8-153°4 sous 730 mm. Sa densité à 20° est de 0,992.

Le *tétrasulfure d'éthyle*, $(C^2H^5)^2S^4$, est une huile qui se décompose par distillation en trisulfure et soufre.

Sulfure de méthyle et d'éthyle, $CH^3 - S - C^2H^5$. — Il bout à 65-66°. Sa densité à 20° est de 0,837.

Sulfures de propyle. — Le *sulfure de propyle normal* ou *propane-thio-propane*, $(CH^3 - CH^2 - CH^2)^2S$, bout à 141°5-142°, sous 772 mm. Sa densité à 17° est de 0,814. Le *sulfure d'isopropyle*, $[(CH^3)^2 = CH]^2S$, bout à 120°5 sous 763 mm.

Sulfures de butyle. — Le *sulfure de butyle normal* ou *butane-thio-butane*, $(CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2)^2S$, bout à 182°. Sa densité à 0° est de 0,8523. Le *sulfure d'isobutyle*, $[(CH^3)^2 = CH - CH^2]^2S$, bout à 172-173° sous 747 mm. Sa densité à 10° est de 0,836.

Sulfure d'isoamyle, $(C^5H^{11})^2S$. — Il bout à 209-211°. Sa densité à 20° est de 0,8431.

Le *disulfure d'isoamyle*, $(C^5H^{11})^2S^2$, bout à 250°.

Sulfure d'hexyle, $(C^6H^{13})^2S$. — Il distille à 230°.

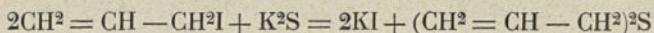
Sulfure d'heptyle, $(C^7H^{15})^2S$. — Il bout à 298°.

Sulfure de cétyle, $(C^{16}H^{33})^2S$. — Il cristallise en lamelles fusibles à $57^{\circ}5$.

Sulfure de vinyle, *éthène-thio-éthène*, $(CH^2 = CH)^2S$. — Ce sulfure a été rencontré dans une variété d'ail, *l'allium ursinum*, où il accompagne le sulfure d'allyle. Il bout à 101° .

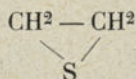
Sulfure d'allyle, *propène-thio-propène*, $(CH^2 = CH - CH^2)^2S$. — Il se trouve dans l'ail (*allium sativum*) d'où on peut l'extraire par entraînement à la vapeur d'eau.

On le prépare synthétiquement par ébullition d'une solution alcoolique d'iodure d'allyle avec le sulfure de potassium,

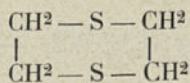


C'est un liquide distillant à 140° .

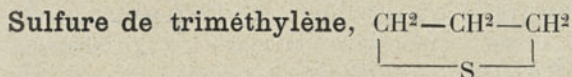
Sulfure d'éthylène, C^2H^4S . — Lorsqu'on fait réagir le sulfure de potassium sur une solution alcoolique de bromure d'éthylène on obtient à la fois du *sulfure d'éthylène*,



composé fusible à 145° , et du *disulfure de diéthylène*,



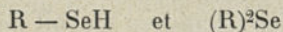
composé fusible à $111-112^{\circ}$.



Il fond à 75°.

DÉRIVÉS ORGANIQUES DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE

Le sélénium peut donner naissance à des composés qui sont analogues aux mercaptans et aux sulfures organiques. Ces composés sont de la forme :



Les premiers peuvent être nommés *séléniols* ; les seconds sont des *séléniures*. On connaît aussi des *diséléniures* $(\text{R})^2\text{Se}^2$.

Le tellure fournit des *tellurures* $(\text{R})^2\text{Te}$. On ne connaît pas de dérivés du tellure de la forme R—TeH .

Les modes de préparation et les propriétés de ces substances sont analogues à ceux des dérivés correspondants du soufre.

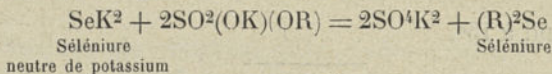
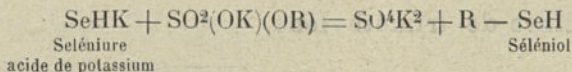
Mais, tandis que les produits d'oxydation des dérivés sulfurés sont neutres les oxydes dérivés du sélénium et du tellure possèdent des propriétés basiques qui les rapprochent des dérivés organo-métalliques.

Dérivés du sélénium

Ils se préparent en faisant réagir le séléniure acide de potassium ou le séléniure neutre sur les sels de potassium des éthers sulfuriques acides (Jackson ¹),

Hydrocarbures, alcools et éthers.

22.



Le diséléniure de potassium Se^2K^2 , donnerait naissance à un diséléniure organique $\text{Se}^2(\text{R})^2$.

Les séléniols et les séléniures sont des liquides insolubles dans l'eau. Les premiers termes peuvent être distillés sans décomposition. L'odeur des séléniols n'est pas désagréable comme l'odeur des mercaptans.

L'oxydation des séléniures fournit des *oxydes*, de la forme $(\text{R})^2\text{SeO}$, qui forment avec l'acide azotique des sels $(\text{R})^2\text{SeO}$, NO^3H , et qui, traités par les hydracides donnent des chlorures, bromures et iodures $(\text{R})^2\text{SeCl}^2$, Br^2 ou I^2 .

L'oxydation des diséléniures conduit aux *acides séléniques* $\text{R} - \text{SeO}^2\text{H}$.

Séléniure de méthyle, $(\text{CH}^3)^2\text{Se}$. — C'est un liquide d'odeur désagréable qui bout à 582.

Le *diséléniure de méthyle*, $(\text{CH}^3)^2\text{Se}^2$, est un liquide insoluble dans l'eau.

Ethane-séléniol, $\text{C}^2\text{H}^5\text{SeH}$. — On l'obtient en distillant une solution aqueuse de sulfovinat de potassium additionnée de séléniure acide de potassium.

C'est un liquide plus dense que l'eau, d'odeur non désagréable. Il distille vers 100°. Il réagit sur l'oxyde de mercure pour donner un sel, de même que les mercaptans.

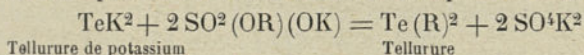
Sélénure d'éthyle $(C^2H^5)_2Se$. — C'est un liquide distillant à 108° . Il fixe une molécule d'iodure d'éthyle pour former l'*iodure de triéthylsélénine*, $(C^2H^5)_3SeI$.

Le *disélénure d'éthyle*, $(C^2H^5)_2Se^2$, est un liquide jaune rougeâtre qui bout à 186° .

Disélénure d'éthylène, $[C^2H^4Se^2]^2$. — Il forme une poudre amorphe fusible à $130^\circ 5$.

Dérivés du tellure

Les tellures organiques se préparent par double décomposition entre le tellure de potassium et les sels de potassium des éthers sulfuriques acides,



Le tellure peut fixer directement les iodures alcooliques pour donner des iodures $(\text{R})^2\text{TeI}^2$ (Demarçay¹).

Les tellures sont des liquides jaunes, à peine solubles dans l'eau, qui peuvent être distillés sans décomposition. Ils se comportent comme les sélénures vis à vis des agents oxydants.

Tellure de méthyle $(\text{CH}^3)_2\text{Te}$. — C'est une huile jaune clair distillant à 82° .

Tellure d'éthyle $(C^2H^5)_2\text{Te}$. — Il forme un liquide jaune rouge qui bout à $137-138^\circ$. Il s'oxyde au contact de l'air, plus rapidement sous l'influence de l'acide nitrique, pour donner l'oxyde $(C^2H^5)_2\text{TeO}$, lequel se combine aux acides.

Tellure d'isoamyle $(C^5H^{11})_2\text{Te}$. — Il bout à 198° .

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- AHRENS et STAPLER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, p. 1296, 3259.
- ANSCHÜTZ 1. *Ibid.*, t. XXV, p. 3512, *Brevet allemand*, 70614.
- APEL et TOLLENS 1. *Ibid.*, t. XXVII, p. 1089.
- ARNAUD de VILLENEUVE 1. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz*, t. I, p. 105.
- ASCHAN 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.* t. XXXI, p. 1801.
- AUGER 1. *Bull. Soc. Chim.* (3) t. XXIII, p. 577.
— 2. *Ibid.*, (4) t. III, p. 1155.
- AVEQUIN 1. *Ann. de Chim. Med. et Toxic.* t. VII, p. 467.
- BARBIER 1. *Bull. Soc. Chim.* (3) t. IX, pp. 810, 990, 1005.
— et BOUVEAULT 2. *Ibid.*, (3) t. XV, p. 595.
- BARBIER 3. *Ibid.*, (3) t. IX, pp. 802, 1002 ; t. XXV, p. 828.
- BASSETT 1. *Lieb. Ann. Chem.* t. CXXXII, p. 254, *Chem. News*, t. VII, p. 158.
- BAYER et WILLIGER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.* t. XXXV, p. 1201.
- BAYER 2. *Ibid.*, t. XVIII, p. 2272.
— 3. *Brevet allemand*, 46333.
— 4. *Ibid.*, 27207.
- BÉHAL et DESGREZ 1. *C. R.*, t. CXIV, p. 676.
- BÉHAL 2. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7). t. III, p. 209.
— 3. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XLVIII, pp. 674. 704 ; t. L, p. 359.
— 4. *Ibid.* (2), t. IL, p. 337.
— 5. *Ibid.* (2), t. XLVII, p. 875.

- BERTHELOT 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LIII, p. 69.
 — 2. *C. R.*, t. CXL, p. 905.
 — 3. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. VII, p. 60; t. IX, pp. 13, 184.
 — 4. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz.*
 1^e supp. p. 1165; 2^e supp. p. 709.
 — 5. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) t. LIII, p. 69.
 — 6. *Ibid.* (4), t. IX, p. 431.
 — 7. *Ibid.* (3), t. LXVII, p. 52.
 — 8. *Ibid.* (4), t. IX, p. 413; t. XIII, p. 143.
 — 9. *Ibid.* (5), t. XXIII, p. 181.
 — 10. *Ibid.* (4), t. IX, p. 466.
 — et LUCA 11. *Ibid.* (3), t. XLIII, p. 257.
 — 12. *Ibid.* (3), t. LII, p. 97.
 — 13. *Ibid.* (3), t. XLIII, p. 257.
 — 14. *Ibid.* (3), t. XLIII, p. 385.
 — 15. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLI, p. 216.
 — 16. *Ibid.* (3). t. L, p. 346.
 — 17. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz*, t. II,
 p. 1258.
 — 18. *C. R.*, t. XLI, p. 452.
 — 19. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLVII, p. 297.
 — 20. *Chimie organique fondée sur la synthèse.* t. II,
 p. 209.
 — 21. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXV, p. 385;
 t. LXVI, p. 5, 111; t. LXVIII, p. 225.
 — 22. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XIX, p. 295.
- BERTONI 1. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XV, p. 353.
- BERTRAND (G.) 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XIX, p. 502.
 — 2. *Ibid.* (3), t. XXIII, p. 681.
 — 3. *Ibid.* (3), t. XV, p. 592.
 — 4. *Ibid.* (3), t. V, pp. 554, 740.
 — et LANZENBERG 5. *Ibid.* (3), t. XXXV, p. 1076.
- BEWAD 1. *Journ. Soc. Chim. Phys. Russe*, t. XXIV, p. 126.
- BIGOT 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), t. XXII, p. 464.
- BILTZ 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXX, p. 1202.
- BISCHOFF 1. *Ibid.*, t. XXXVIII, p. 2078.
- BLAISE 1. *C. R.*, t. CXXXII, p. 839.
 — 2. FREUNDLER et MARQUIS. *Man. trav. prat. Chim. organ.*
 p. 317, 1908.

- BLANC. — Voyez BOUVEAULT.
- BOISSIEU 1. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. II, p. 16.
- BONE et YERDAN 1. *Chem. Soc.* t. LXXI, p. 42. t. LXXIX, p. 1042.
- BOUIS 1. *C. R.* t. XLI, p. 603.
- BOULAY. — Voyez DUMAS.
- BOURQUELOT 1. *Bull. Soc. Mycol. de France*, t. V, p. 132.
- BOUSSINGAULT 1. *C. R.*, t. LXXIV, p. 939.
- BOUVEAULT 1. *C. R.* t. CXXXVIII, p. 1108.
- et Blanc 2. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXI, p. 669.
- 4. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. III, p. 117.
- 5. *Ibid.* (4), t. III, p. 119.
- Voyez BARBIER.
- BRODIE 1. *Lieb. Ann. Chem.* t. LXXI, p. 147.
- BUNTE 1. *Ber. d. Deut. Chem. G.*, t. VII, p. 646.
- BUTLEROW 1. *Lieb. Ann. Chem.* t. CXX, p. 356.
- 1. *Ibid.* t. CXLIX, p. 122.
- CAHOURS 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* t. LXXIII, p. 128.
- CAILLETET 1. *C. R.* t. LXXXVIII, p. 881.
- CARRÉ 1. *C. R.*, t. CXLVI, p. 1282.
- 2. *Ibid.*, t. CXXXVII, p. 517.
- 3. *Ibid.*, t. CXXXIX, p. 637.
- 4. *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), t. V, p. 429.
- CAVALIER 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XIX, p. 883.
- 2. *C. R.* t. CXXVI, p. 1214.
- CAVENTOU 1. *C. R.*, t. LVI, p. 646.
- CAZENEUVE 1. *C. R.*, t. XCVII, p. 371.
- CHABRIÉ 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. VII, p. 24.
- CHANCEL 1. *Ibid.* (2), t. XLIII, p. 614.
- 2. *C. R.* t. XXXVII, p. 410.
- CLAESSON 1. *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. XV, p. 218.
- CLAISEN 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.* t. XXXI, p. 102.
- CLERMONT 1. *C. R.* t. XXXIX, p. 338.
- COMBES 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), t. XII, p. 223.
- CORDUS 1. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz*, t. II, p. 1320.
- COURANT et RICHTER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVIII, p. 3179.

- CRAFTS 1. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XIV, p. 99.
 — 2. *Ibid.*, (2), t. XIV, p. 101.
 — Voyez FRIEDEL.
- DAMOISEAU 1. *C. R.*, t. LXXXXII, p. 42.
- DAVY 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. XXIII, p. 144.
- DEBUS 1. *Ibid.*, t. CX, p. 316.
- DELÉPINE 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XIII, p. 1044.
- DEMARCAÿ 1. *Ibid.*, t. XL, p. 100.
- DENIGÈS 1. *Ibid.*, (3), t. XIX, p. 494.
 — 2. *Journ. Pharm. et de Chim.* (5), t. XXIV, p. 243.
 — 3. *C. R.*, t. CXXXVI, p. 1277.
- DESGREZ 1. — Voyez BÉHAL.
 — 2. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), t. III, p. 209.
- DOTT 1. *Chem. Ind. Journ.*, t. XXVII, p. 271.
- DUBINIÉWICZ 1. *Journ., Soc. Phys. Chim. Russe.* t. XXI, p. 467.
- DUBOIS. — Voyez MULLER.
- DUMAS et PELIGOT 1. *Ann. Chim. et de Phys.* (2) t. LIX, p. 193.
 — 2. *Ibid.*, (2), t. LVIII, p. 5.
- DUMAS et BOULAY 3. *Ibid.*, (2), t. XXXVI, p. 294.
- DUMAS et PELIGOT 4. *Ibid.* (2), t. LVIII, p. 5.
 — 5. *Ibid.*, t. LXXIV, p. 4.
- EBELMENN et BOUQUET 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. LX, p. 251.
- ELB et HERZ 1. *Zeit. f. Electrochem.*, t. IV, p. 113.
- ELTEKOW 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe.*; t. XIV, p. 391.
- EMMERLING 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXX, p. 451.
- ENGLER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 1816.
 — 2. *Chem. Zeit.*, t. XXX, p. 711.
- ETTLING 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. XIX, p. 17.
- EULER 1. *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LVII, p. 431.
- FAUCONNIER 1. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. L, p. 213.
 — et SANSON 2. *Ibid.* (2), t. XLVIII, p. 237.
 — 3. *Ibid.* (2), t. XXXV, p. 418, t. XXXVI,
 p. 642.
- FAWORSKY 1. *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. XLIV, p. 236;
Journ. Soc. Phys. Chim. Russe., t. XIX, p. 553.
 — 2. *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. XLII, p. 143.
Journ. Soc. Phys. Chim. Russe., t. XVII, p. 143.
 — 3. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCCLIV, p. 325.
 — et SOKOVNIN 4. *Ibid.*, t. CCCLIV, p. 364.

- FAY. — Voyez FISCHER.
- FAVRE 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. II, p. 1096.
- FINCK 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXVII, p. 1239.
- FITZ 1. *Ibid.*, t. IX, p. 1348, t. X, p. 266 ; t. XI, p. 142 ; t. XIII, p. 1311 ; t. XV, p. 876.
- FISCHER (E.) 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXVI, p. 633.
 — 2. *Ibid.*, t. XXI, p. 1637 ; t. XXIII, p. 3102.
 — 3. *Ibid.*, t. XXI, p. 1803 ; t. XXII, p. 97.
 — 4. *Ibid.*, t. XXIII, p. 3684.
 — 5. *Ibid.*, t. XXIV, pp. 528, 2144.
 — et FAY 6. *Ibid.*, t. XXVIII, p. 1975.
 — 7. *Ibid.*, t. XXVII, p. 1524.
 — 8. *Ibid.*, t. XXIII, pp. 930, 2226.
 — 9. *Ibid.*, t. XXVIII, p. 1973.
 — 10. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXX, p. 64.
 — 11. *Ibid.*, t. CCLXX, p. 64 ; t. CCLXXXVIII, p. 139.
 — et PILOTY 12. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXIII, p. 3106.
 — 13. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXXXVIII, p. 147.
- FORCRAND (de) 1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (6) t. II, p. 490.
 — 2. *C. R.*, t. CXIV, p. 226.
- FOURNIER 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. II, p. 689.
- FREUND 1. *Mon. f. Chem.*, t. II, p. 638.
- FREUNDLER 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXI, p. 618.
- FRIEDEL et WÜRTZ 1. *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 18.
 — et SILVA 2. *Ibid.* (2), t. XIX, p. 290.
 — 3. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XVI, p. 310.
 — et SILVA 4. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XX, p. 98.
 — et CRAFTS 5. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. IX, p. 32.
 — et LADENBURG 6. *Ibid.* (4), t. XXIII, p. 430.
- GABRIEL 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. X, p. 186.
- GAUTIER 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXIX, p. 194.
- GEUTHER 1. *Jahresb. ü. d. Fortschr. d. Chem.*, pp. 513, 1868.
- GLADSTONE et TRIBE 1. *Chem. Soc.*, t. XXXV, p. 569.
 2. *Ibid.*, t. XXXIX, p. 4.
- GRIGNARD 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), t. XXIV, p. 190.
 — 2. Voyez TISSIER.
 — 3. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXIX, p. 945.
 — 4. *C. R.*, t. CXXX, p. 1322.
- GRIMBERT 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 95.
- Hydrocarbures, alcools et éthers.

- GRINER 1. *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. IX, p. 218.
 — 2. Thèse, Paris.
 — 3. *C. R.*, t. CXVI, p. 723; t. CXVII, p. 533.
- HABERMANN 1. *Mon. f. Chem.*, t. VII, p. 543.
- HAMONET 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 983.
 — 2. *Ibid.*, (3) t. XXIII, p. 244.
- HANRIOT 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XVII, p. 112.
- HARTMANN. — Voyez PAAL.
- HARRIES 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 839.
- HEMPEL et SEIDEL 1. *Ibid.*, t. XXXI, p. 3001.
- HENNINGER 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), t. VII, p. 216.
 — 2. *Ibid.* (6), t. VII, p. 224.
- HENRY 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. VI, p. 956.
 — 2. *Bull. Acad., Roy. de Belg.*, t. XXXII, p. 402.
 — 3. *Ibid.*, t. XXIX, p. 834; t. XXXIII, pp. 117, 412.
 — 4. BELLSTEIN, *Traité de Chimie organ., supp.*, t. I, p. 108.
 — 5. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. VIII, p. 954.
- HESSE 1. *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. L, p. 472; t. LIII, p. 238.
- HUNT 1. *Dict. Chimie pure et appliquée de Würtz, 2 Supp.* p. 709.
- IPATIEFF 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe.*, t. XXX, pp. 192, 885.
 — 2. *Ibid.*, t. XXX, p. 191.
 — 3. *Ibid.*, t. XXIX, p. 1897.
 — 4. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXX, p. 1114; t. XXXII, pp. 371, 372, 373, 553, 843.
 — 5. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XL, p. 1270.
- JACKSON 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLXXIX, p. 1.
- JAROSHENKO 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXIX, p. 223.
- JUNGFLEISCH 1. BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Traité de Chimie organique*, p. 64.
- KÉKULÉ 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CXXXI, p. 85.
 — 2. *Ibid.*, t. XC, p. 311.
- KILIANI 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XX, p. 1234.
- KLASSON 1. *Ibid.*, t. XX, p. 3408.
- KLIPPERT 1. *Ibid.*, t. VIII, p. 713.
- KLUGE 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXXXII, p. 214.
- KOHLER 1. *Am. Chem. Journ.*, t. XXXIV, p. 132; t. XXXVI, p. 529; t. XXXVIII, p. 511.

- KÖHNLEIN 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 3021.
- KONOVALOF 1. *Ibid.*, t. XVI, p. 1610.
- KRAFFT 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 3021.
— et ROOS 2. *Ibid.*, t. XXVI, p. 2831. *Brevet allemand* 69115.
- KUTSCHEROW 1. *Ibid.*, t. XVII, p. 13.
- LADENBURG et WICHELHAUS 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLII, p. 165.
— Voyez FRIEDEL.
- LANZENBERG. — Voyez BERTRAND.
- LAURENT 1. *C. R.*, t. XXX, p. 41; t. XXXI, p. 694.
- LEBEAU 1. *C. R.*, t. CXXXX, p. 1043.
- LE BEL 1. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXV, p. 545.
— 2. *Ibid.* (2), t. XXXI, p. 104.
— 3. *C. R.*, t. LXXXIX, p. 312.
— 4. *C. R.*, t. XCII, p. 843.
- LEMOINE 1. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. III, p. 851.
- LESPIEAU 1. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. I, p. 1112.
- LIEBEN et ROSSI 1. *C. R.*, t. LXVIII, p. 1561.
— 2. *C. R.*, t. LXXI, p. 369, *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLIX, p. 70.
— et ZEISEL 3. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLIX, p. 70.
- LIEBERMANN 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVII, p. 868.
- LIEBIG 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. I, p. 499.
- LIEBKNECHT. — Voyez ROSENHEIM.
- LILIENFELD et TAUSS 1. *Mon. f. Chem.*, t. XIX, pp. 61, 77.
- LOURENÇO 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), p. LXVII, p. 299.
- LÖWIG et WEIDMANN 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. XXXVI, p. 322.
- LUCA. — Voyez BERTHELOT.
- LUYNES (de) 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. II, p. 399.
- MAILHE. — Voyez SABATIER.
- MAMONTOW 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXIX, p. 234.
- MAQUENNE 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), t. XXVIII, p. 266.
— 2. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. VII, p. 777.
— 3. *Ibid.* (3), t. XXIII, p. 587.
— 4. *Ibid.* (3), t. XXXI, p. 433.
— 5. *C.R.* t. CVII, p. 583.
- MARCOVNIKOF 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXX, p. 877.
- MASSON 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 1797.
- MAZUROWSKA 1. *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. XIII, p. 158.

- MENDELEEF 1. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz*, 2^e *supp.* p. 709.
- MENTSCHUTKINE et VOLKOFF 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXXI, p. 314.
— 2. *Ibid.*, t. XIII, p. 564. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.* t. XXX, p. 2783.
- MESLANS 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), t. I, p. 360.
— 2. — Voyez MOISSAN.
— 3. *C.R.*, t. CX, p. 717.
- MEUNIER 1. *C.R.*, t. CVIII, p. 354.
- MEYER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. IX, p. 535.
— 2. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLXXX, pp. 139, 143.
- MICHAEL et WOLGAST 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 3157.
- MILLON 1. *Ibid.*, t. XLVII, p. 373.
- MILOBENSKY 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXX, pp. 330 730.
- MOISSAN 1. *C.R.*, t. CXXII, p. 274.
— 2. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 1285.
— 3. *C.R.*, t. CVII, pp. 260, 992.
— et MESLANS 4. *C.R.*, t. CVII, p. 1155.
— 5. *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), t. XIX, p. 272.
— 6. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. VII, pp. 746, 777.
- MONNET 1. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz*, 2^e *supp.*, t. III, p. 570.
- MORIN 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XXV, p. 427.
- MORLEY et GREEN 1. *Chem. Soc.*, t. XLVII, p. 132.
- MOUNEYRAT 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XIX, p. 184.
— 2. *Ibid.* (3), t. XIX, p. 262.
- MÜLDER 1. *Rec. trav. Chim. des Pays-Bas*, t. V, p. 83.
- MÜNCH 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLXXX, p. 339.
- NEF 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCXCVIII, pp. 202, 341.
— 2. *Ibid.*, t. CCLXXXVIII, p. 327.
- NEUBERG 1. *Biochem. Zeit.*, t. XIII, p. 305.
- NEVOLE 1. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 289.
- NICLOUX 1. *C.R.*, t. CXXXVIII, p. 1175; t. CXXXIX, p. 143.
- OTTO. — Voyez WALLACH.
- PAAL et HARTMANN 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 2239.
- PASTEUR 1. *C.R.*, t. XLI, p. 296.
— 2. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVIII, pp. 360, 362, 421.

- PATERNO et PERATONER 1. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XIX, p. 587.
- PELIGOT. — Voyez DUMAS.
- PELOUZE 1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIII, p. 49.
- PERATONER. — Voyez PATERNO.
- PERDRIX 1. *C.R.*, t. CXXIII, p. 945.
- PICTET 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 2225.
- PILOTY 1. *Ibid.*, t. XXX, p. 3161.
— 2. Voyez FISCHER.
- POLEK et THÜMNEL 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXII, p. 2863.
- POPOW 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLXI, p. 285.
- PROUST 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (1), t. LVII, p. 431.
- PRZIBYTEK 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVII, p. 1092.
- RASETTI 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXIII, p. 691.
- REBOUL 1. *C.R.*, t. LV, p. 136.
- REGNAULT 1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXI, p. 538.
- REICHEL 1. *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CCXXXV, p. 232.
- RENARD 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XVII, p. 291.
— 2. *Ibid.* (5), t. XVII, p. 313.
- RICHTER. — Voyez COURANT.
- ROESE 1. *Lieb. Ann. Chem.* t. CCV, p. 240.
- ROSENHEIM et LIEBKNECHT 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXI.
- ROSSI. — Voyez LIEBEN.
- RUFF 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXII, p. 550.
- RUPINI 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. LXV, p. 203.
- SABATIER et SENDERENS 1. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, pp. 704, 788.
— 2. *C. R.*, t. CXXXVI, pp. 738, 921, 983.
- SABATIER et MAILHE 1. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. I, pp. 107, 773; t. III, pp. 83, 802.
— 2. *Ibid.* (4), t. V, p. 132.
— 3. *Ibid.* (4), t. III, p. 568; t. V, p. 450.
- SANDMEYER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVIII, p. 1768; t. XIX, p. 858.
- SANSON. — Voyez FAUCONNIER.
- SAUSSURE (de) 1. *Ann. Chim.*, t. XCV, p. 311.
- SÁVALLE 1. *Dict. de Chimie pure et appliquée de Würtz*, 2 Supp., t. III, p. 306.

- SCHEELE 1. *Crell's. Annal.*, pp. 61, 1783.
 — 3. *Ibid* pp. 99, 1784. *Crell's. Chem. Journ.*,
 t. IV p. 190.
- SCHIFF 1. *Lieb. Ann. Chem. Supp.*, t. V, p. 154.
- SCHORLEMMER 1. *Chem. News.*, t. XXIX, p. 7.
- SCHMIDT. — Voyez WEINLAND.
- SEIDEL. — Voyez HEMPEL.
- SEMMLER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXV, p. 1183; t. XXXIV,
 p. 3129.
 — 2. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCXLI, p. 114.
- SENDERENS 1. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. I, pp. 341, 524, 687.
 — 2. *Ibid.* (4), t. III, p. 802.
 — Voyez SABATIER.
- SERULLAS 1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2) t. XXII, p. 72; t. XXX,
 p. 311.
- SILVA. — Voyez FRIEDEL.
- SKRAUP 1. *Mon. f. Chem.*, t. I, p. 317. t. II, p. 535; t. VI,
 p. 767.
- SMITH 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXXII, p. 182.
- SOKOLOW 1. *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. II, p. 136.
- SOKOWNIN. — Voyez FAVORSKY.
- SOUBEIRAN 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XLVIII, p. 131.
- STAPLER. — Voyez AHRENS.
- STENHOUSE 1. *Philos. Transaction*, pp. 76, 1848.
 — 2. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. VII, p. 1287.
 — 3. *Lieb. Ann. Chem.*, t. LXX, p. 226.
- SSIWOLOBOFF 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XVII, p. 282,
 t. XIX p. 297.
- SZARWASY 1. *Ibid.*, t. XXX, p. 1836.
- TABOURY 1. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXIX, p. 761.
- TAUSS. — Voyez LILIENTFELD.
- TAYLOR 1. *Philosoph. Magazin*, t. LX, p. 315.
- THÖRNER 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XII, p. 1635.
- THÜMMEL. — Voyez POLEK.
- TIEMANN 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXIX, p. 924, t. XXXI,
 p. 830.
- TISSIER et GRIGNARD 1. *C.R.* t. CXXXII, p. 835.
 — 2. *Ann. de Chim. et de Phys.* (6) t. XXIX,
 p. 340.

- TOLLENS. — 1. Voyez APEL.
 — et WIGAND 2. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXV, p. 319.
 — et LOE 3. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XIV, p. 1947.
- TRILLAT 1. *Produits Chim. empl. en médecine*, p. 150.
- TSCHELINTZEFF 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 4534
- ULLMANN 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCCLVII, p. 104.
- VIGNON 1. *C.-R.*, t. LXXVII, p. 1191; t. LXXVIII, p. 148.
 — 2. *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. II, p. 443.
- VILLIERS 1. *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXXIV, p. 28.
- VINGENT 1. *Les mondes*, t. XLVI, p. 381.
 — et DELACHANAL 2. *C.-R.*, t. CVIII, p. 147.
- VOGT 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CXIX, p. 152.
- VOLKOFF. — Voyez MENTSCHUTKINE.
- WAGNER 1. *Journ. f. prakt. Chem.*, (2), p. XLIV, p. 300.
 — 2. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXVII, p. 2438.
 — 3. *Ibid.*, t. XXI, p. 3351.
 — 4. *Ibid.*, t. XXI, p. 3344.
- WALLACH 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCXLI, p. 288.
 — 2. *Ibid.*, t. CCIII, p. 88.
 — et OTTO 3. *Ibid.*, t. CCLIII, p. 251.
- WARLITZ 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CXLIII, p. 74.
- WEIDMANN. — Voyez LÖWIG.
- WEINLAND et SCHMIDT 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, p. 2327.
- WIGAND. — Voyez TOLLENS.
- WILL 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLI, p. 1107
- WILLIAMSON 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XXXX, p. 98.
 — 2. *Lieb. Ann. Chem.*, t. LXXVII, p. 38.
- WILLGERODT 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 1107.
- WILLIGER. — Voyez BAYER.
- WISCHNEGRADSKY 1. *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. CXC, p. 350.
 — 1. *Ibid.*, t. CXC, p. 336.
- WITT 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XIX, p. 915.
- WOEHLER 1. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CXXIV, p. 220.
- WOHL 1. *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXVI, p. 730.
- WÜRTZ 1. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIV, p. 275.
 — 2. *Ibid.* (4), t. III, p. 129.
 — 3. *Ibid.* (3), t. XLII, p. 129.
 — 4. *Ibid.* (3), t. LV, p. 400.

- WÜRTZ 5. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LV, p. 97.
— 6. *Ibid.* (3), t. LXIX, p. 317.
— 7. *Ibid.* (3), t. LXIX, p. 323.
— 8. *Journ. de Pharm. et de Chim.* (3), t. XX, p. 14.
- YERDAN. — Voyez BONE.
- ZEISEL. — Voyez LIEBEN.
- ZIMMERMANN 4. *Lieb. Ann. Chem.*, t. CLXXV, p. 10.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

- Acétylène, 80.
- Acide glycérophosphorique, 353.
— sulfovinique, 339.
- Adonite, 263.
- Alcools, 148.
— acétyléniques, 220
— allylique, 214.
— amylique, 203.
— butyliques, 201.
— caprylique, 207.
— cérylique, 208.
— cétylique, 208.
— éthyléniques, 209.
— éthylique, 195.
— géranylique, 217.
— mélissique, 209.
— méthylique, 191.
— ordinaire, 195.
— polyatomiques, 221.
— propargylique, 221.
— propylique, 200.
— vinylique, 213.
- Allène, 93.
- Allylène, 87.
- Amylènes, 66.
- Arabites, 263.
- Azotate d'éthyle, 330.
— de méthyle, 330.
- Azotite d'amylo, 327.
— d'éthyle, 326.
— d'amylo, 326.
- Bromoforme, 132.
- Bromure d'allyle, 144.
- Hydrocarbures, alcools et éthers.
- Bromure d'éthyle, 116.
— d'éthylène, 117.
— d'éthylidène, 123.
— de méthyle, 113.
— de méthylène, 122.
- Butanes, 35.
- Butènes, 64.
- Butines, 88.
- Butylènes, 64.
- Carbonates d'éthyle, 370.
- Chloroforme, 128.
- Chlorure d'allyle, 144.
— d'éthyle, 115.
— d'éthylène, 116.
— d'éthylidène, 123.
— de méthyle, 112.
— de méthylène, 122.
- Citronellol, 216.
- Coriandrol, 219.
- Dérivés dihalogénés, 120.
— halogénés, 101.
— — acétyléniques, 145.
— — éthyléniques, 138.
— monohalogénés, 104
— tétrahalogénés, 137.
— trihalogénés, 126.
- Dérivés organiques du sélénium, 389.
- Dérivés organiques du tellure, 391.
- Diacétylène, 98.
- Diols, 222.

- Dipropargyle, 98.
 Dulcite, 318.
 Dulcitane, 318.
 Dulcite, 278.

 Épibromhydrine, 311.
 Épichlorhydrine, 310.
 Érythane, 315.
 Érythrène, 93.
 Érythrites, 251.
 Éthrane, 33.
 Éthène, 60.
 Éther ordinaire, 300.
 Éthers oxydes, 291.
 Éthers sels, 330.
 Éthers arsénieux, 356.
 — arséniques, 357.
 — azoteux, 323.
 — azotiques, 329.
 — boriques, 358.
 — carboniques, 364.
 — hypochloreux, 322.
 — hyposulfureux, 334.
 — phosphoreux, 344.
 — phosphoriques, 349.
 — siliciques, 364.
 — sulfureux, 335.
 — sulfuriques, 337.
 Éthine, 80.
 Éthylène, 60.
 Éthylmercaptan, 378.

 Formène, 29.
 Fluoroforme, 127.
 Fluorure d'éthyle, 115.
 — de méthyle, 111.
 — — méthylène, 122.

 Galaheptite, 288.
 Géraniol, 217.
 Glucoheptite, 288.
 Glycérine, 236.
 Glycérines, 238.
 Glycérophosphates, 354.

 Glycide, 312.
 Glycol, 231.
 Glycols, 222.

 Heptols, 283.
 Hexanes, 37.
 Hexènes, 68.
 Hexols, 268.
 Hydrocarbures, 1.
 — acétyléniques, 70.
 — diacétyléniques, 97.
 — diéthyléniques, 90.
 — éthyléniques, 47.
 — — acétyléniques, 99.
 — saturés, 14.
 — triéthyléniques, 96.
 Hypochlorite d'éthyle, 322.
 — de méthyle, 323.
 Hyposulfite de sodium et d'éthyle
 335.

 Idites, 280.
 Iodoforme, 134.
 Iodure d'allyle, 144.
 — d'éthyle, 117.
 — d'éthylidène, 124.
 — de méthyle, 114.
 — de méthylène, 122.

 Lecithine, 355.
 Lémonol, 217.
 Licaréol, 219.
 Linalol, 219.
 Mannides, 317.
 Mannitane, 316.
 Mannites, 268.
 Mercaptans, 373.
 Méthane, 29.
 Myrcène, 96.

 Nitroérythrite, 333.
 Nitroglycérine, 331.
 Nitromannite, 334.

- Octols, 289.
Oléfines, 46.
Oxyde d'éthyle, 300.
— d'éthylène, 309.
— de méthyle, 299.
Ozokérite, 44.

Paraffine, 43.
Pental, 67.
Pentanes, 36.
Pentènes, 66.
Pentines, 89.
Pentols, 262.
Perséite, 285.
Pétroles, 40.
Polymercaptans, 380.
Propane, 35.
Propanediène, 93.
Propène, 63.
Propine, 87.
Propylène, 63.

Réuniol, 216.
Rhamnite, 267.
Rhodinol, 216.
Ribite, 263.

Sorbites, 275.
Sulfate acide d'éthyle, 339.
— neutre — 343.
— — de méthyle, 343.
Sulfinone, 385.
Sulfite d'amyle, 337.
— d'éthyle, 337.
Sulfones, 385.
Sulfures d'alcoyles, 383.
— d'éthyle, 386.
— de méthyle, 386.

Talites, 281.
Tétrachlorure de carbone, 137.
Tétrols, 251.
Thiols, 373.
Triols, 236.

Valylène, 100.
Vaseline, 43.
Volémité, 287.

Xylite, 266.
-

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE. — Hydrocarbures	1
Hydrocarbures saturés	14
— éthyléniques	46
— acétyléniques	70
— diéthyléniques	90
— triéthyléniques	96
— diacétyléniques	97
— étyléniques et acétyléniques.	99
DEUXIÈME PARTIE. — Dérivés halogénés des carbures	101
I. Dérivés halogénés des carbures saturés monohalo-	
généés	104
— dihalogénés	120
— trihalogénés	126
— tétrahalogénés du méthane	137
II. Dérivés halogénés à fonction étylénique.	138
— — acétylénique.	145
TROISIÈME PARTIE — Alcools	148
I. Alcools monoatomiques : saturés	148
— — non saturés	209
II. Alcools polyatomiques.	221
QUATRIÈME PARTIE. — Éthers oxydes	291
Ethers oxydes des alcools monoatomiques.	292
— — polyatomiques	304
Hydrocarbures, alcools et éthers.	23..

CINQUIÈME PARTIE. — Éthers sels dérivés des acides	
minéraux	320
Ethers de l'acide hypochloreux.	322
— azoteux	323
— azotique	329
— hyposulfureux	334
— sulfureux	335
— sulfurique	337
— phosphoreux	344
— phosphorique	349
— arsénieux	356
— arsénique	357
— borique	358
— silicique.	361
— carbonique.	364
SIXIÈME PARTIE. — Dérivés organiques du soufre, du	
sélénium, du tellure.	372
Mercaptans	372
Sulfures organiques.	383
Dérivés du sélénium et du tellure	389

OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS, 8, PLACE DE L'ODÉON, PARIS

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du D^r TOULOUSE

Nous avons entrepris la publication, sous la direction générale de son fondateur, le D^r Toulouse, Directeur à l'École des Hautes-Etudes, d'une ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE de langue française dont on mesurera l'importance à ce fait qu'elle est divisée en 40 sections ou Bibliothèques et qu'elle comprendra environ 1000 volumes. Elle se propose de rivaliser avec les grandes encyclopédies étrangères et même de les dépasser, tout à la fois par le caractère nettement scientifique et la clarté de ses exposés, par l'ordre logique de ses divisions et par son unité, enfin par ses vastes dimensions et sa forme pratique.

I

PLAN GÉNÉRAL DE L'ENCYCLOPÉDIE

Mode de publication. — *L'Encyclopédie* se composera de monographies scientifiques, classées méthodiquement et formant dans leur enchaînement un exposé de toute la science. Organisée sur un plan systématique, cette Encyclopédie, tout en évitant les inconvénients des Traités massifs, — d'un prix global élevé, difficiles à consulter, — et les inconvénients des Dictionnaires, — où les articles scindés irrationnellement, simples chapitres alphabétiques, sont toujours nécessairement incomplets, — réunira les avantages des uns et des autres.

Du Traité, *l'Encyclopédie* gardera la supériorité que pos-

sède un ensemble complet, bien divisé et fournissant sur chaque science tous les enseignements et tous les renseignements qu'on en réclame. Du Dictionnaire, l'*Encyclopédie* gardera les facilités de recherches par le moyen d'une table générale, l'*Index de l'Encyclopédie*, qui paraîtra dès la publication d'un certain nombre de volumes et sera réimprimé périodiquement. L'*Index* renverra le lecteur aux différents volumes et aux pages où se trouvent traités les divers points d'une question.

Les éditions successives de chaque volume permettront de suivre toujours de près les progrès de la science. Et c'est par là que s'affirme la supériorité de ce mode de publication sur tout autre. Alors que, sous sa masse compacte, un traité, un dictionnaire ne peut être réédité et renouvelé que dans sa totalité et qu'à d'assez longs intervalles, inconvénients graves qu'atténuent mal des suppléments et des appendices, l'*Encyclopédie scientifique*, au contraire, pourra toujours rajeunir les parties qui ne seraient plus au courant des derniers travaux importants. Il est évident, par exemple, que si des livres d'algèbre ou d'acoustique physique peuvent garder leur valeur pendant de nombreuses années, les ouvrages exposant les sciences en formation, comme la chimie physique, la psychologie ou les technologies industrielles, doivent nécessairement être remaniés à des intervalles plus courts.

Le lecteur appréciera la souplesse de publication de cette *Encyclopédie*, toujours vivante, qui s'élargira au fur et à mesure des besoins dans le large cadre tracé dès le début, mais qui constituera toujours, dans son ensemble, un traité complet de la science, dans chacune de ses sections un traité complet d'une science et dans chacun de ses livres une monographie complète. Il pourra ainsi n'acheter que telle ou telle section de l'*Encyclopédie*, sûr de n'avoir pas des parties dépareillées d'un tout.

L'*Encyclopédie* demandera plusieurs années pour être achevée ; car pour avoir des expositions bien faites, elle a pris ses collaborateurs plutôt parmi les savants que parmi les professionnels de la rédaction scientifique que l'on retrouve généralement dans les œuvres similaires. Or les savants écrivent peu et lentement : et il est préférable de laisser temporaire-

ment sans attribution certains ouvrages plutôt que de les confier à des auteurs insuffisants. Mais cette lenteur et ces vides ne présenteront pas d'inconvénients, puisque chaque livre est une œuvre indépendante et que tous les volumes publiés sont à tout moment réunis par l'*Index de l'Encyclopédie*. On peut donc encore considérer l'Encyclopédie comme une librairie, où les livres soigneusement choisis, au lieu de représenter le hasard d'une production individuelle, obéiraient à un plan arrêté d'avance, de manière qu'il n'y ait ni lacune dans les parties ingrates, ni double emploi dans les parties très cultivées.

Caractère scientifique des ouvrages. — Actuellement, les livres de science se divisent en deux classes bien distinctes : les livres destinés aux savants spécialisés, le plus souvent incompréhensibles pour tous les autres, faute de rappeler au début des chapitres les connaissances nécessaires, et surtout faute de définir les nombreux termes techniques incessamment forgés, ces derniers rendant un mémoire d'une science particulièrement inintelligible à un savant qui en a abandonné l'étude durant quelques années ; et ensuite les livres écrits pour le grand public qui sont sans profit pour des savants et même pour des personnes d'une certaine culture intellectuelle.

L'*Encyclopédie scientifique* a l'ambition de s'adresser au public le plus large. Le savant spécialisé est assuré de rencontrer dans les volumes de sa partie une mise au point très exacte de l'état actuel des questions ; car chaque bibliothèque, par ses techniques et ses monographies, est d'abord faite avec le plus grand soin pour servir d'instrument d'études et de recherches à ceux qui cultivent la science particulière qu'elle représente, et sa devise pourrait être : *Par les savants, pour les savants*. Quelques-uns de ces livres seront même, par leur caractère didactique, destinés à devenir des ouvrages classiques et à servir aux études de l'enseignement secondaire ou supérieur. Mais, d'autre part, le lecteur non spécialisé est certain de trouver, toutes les fois que cela sera nécessaire, au seuil de la section, — dans un ou plusieurs volumes de généralités, — et au seuil du volume, — dans un chapitre particulier, — des don-

nées qui formeront une véritable introduction le mettant à même de poursuivre avec profit sa lecture. Un vocabulaire technique, placé, quand il y aura lieu, à la fin du volume, lui permettra de connaître toujours le sens des mots spéciaux.

II

ORGANISATION SCIENTIFIQUE

Par son organisation scientifique, l'*Encyclopédie* paraît devoir offrir aux lecteurs les meilleures garanties de compétence. Elle est divisée en sections ou bibliothèques, à la tête desquelles sont placés des savants professionnels spécialisés dans chaque ordre de sciences et en pleine force de production, qui, d'accord avec le Directeur général, établissent les divisions des matières, choisissent les collaborateurs et acceptent les manuscrits. Le même esprit se manifestera partout ; éclectisme et respect de toutes les opinions logiques, subordination des théories aux données de l'expérience, soumission à une discipline rationnelle stricte ainsi qu'aux règles d'une exposition méthodique et claire. De la sorte, le lecteur, qui aura été intéressé par les ouvrages d'une section dont il sera l'abonné régulier, sera amené à consulter avec confiance les livres des autres sections dont il aura besoin, puisqu'il sera assuré de trouver partout la même pensée et les mêmes garanties. Actuellement, en effet, il est, hors de sa spécialité, sans moyen pratique de juger de la compétence réelle des auteurs.

Pour mieux apprécier les tendances variées du travail scientifique adapté à des fins spéciales, l'*Encyclopédie* a sollicité, pour la direction de chaque Bibliothèque, le concours d'un savant placé dans le centre même des études du ressort. Elle a pu ainsi réunir des représentants des principaux corps savants, établissements d'enseignement et de recherches de langue française :

Institut.
Académie de Médecine.
Collège de France.

Museum d'Histoire naturelle.
Ecole des Hautes-Etudes.
Sorbonne et Ecole normale.

Facultés des Sciences.
Facultés des Lettres.
Facultés de Médecine.
Institut Pasteur.
Ecole des Ponts et Chaussées.
Ecole des Mines.
Ecole Polytechnique.
Conservatoire des Arts et Mé-
tiers.
Ecole d'Anthropologie.

Institut National agronomique.
Ecole vétérinaire d'Alfort.
Ecole supérieure d'Electricité.
Ecole de Chimie industrielle de
Lyon.
Ecole des Beaux-Arts.
Ecole des Sciences politiques.
Observatoire de Paris.
Hôpitaux de Paris.

III

BUT DE L'ENCYCLOPÉDIE

Au XVIII^e siècle, « l'Encyclopédie » a marqué un magnifique mouvement de la pensée vers la critique rationnelle. A cette époque, une telle manifestation devait avoir un caractère philosophique. Aujourd'hui, l'heure est venue de renouveler ce grand effort de critique, mais dans une direction strictement scientifique; c'est là le but de la nouvelle *Encyclopédie*.

Ainsi la science pourra lutter avec la littérature pour la direction des esprits cultivés, qui, au sortir des écoles, ne demandent guère de conseils qu'aux œuvres d'imagination et à des encyclopédies où la science a une place restreinte, tout à fait hors de proportion avec son importance. Le moment est favorable à cette tentative; car les nouvelles générations sont plus instruites dans l'ordre scientifique que les précédentes. D'autre part la science est devenue, par sa complexité et par les corrélations de ses parties, une matière qu'il n'est plus possible d'exposer sans la collaboration de tous les spécialistes, unis là comme le sont les producteurs dans tous les départements de l'activité économique contemporaine.

A un autre point de vue, l'*Encyclopédie*, embrassant toutes les manifestations scientifiques, servira comme tout inventaire à mettre au jour les lacunes, les champs encore en friche ou abandonnés, — ce qui expliquera la lenteur avec laquelle certaines sections se développeront, — et suscitera peut-être les travaux nécessaires. Si ce résultat est atteint, elle sera fière d'y avoir contribué.

Elle apporte en outre une classification des sciences et, par ses divisions, une tentative de mesure, une limitation de chaque domaine. Dans son ensemble, elle cherchera à refléter exactement le prodigieux effort scientifique du commencement de ce siècle et un moment de sa pensée, en sorte que dans l'avenir elle reste le document principal où l'on puisse retrouver et consulter le témoignage de cette époque intellectuelle.

On peut voir aisément que l'*Encyclopédie* ainsi conçue, ainsi réalisée, aura sa place dans toutes les bibliothèques publiques, universitaires et scolaires, dans les laboratoires, entre les mains des savants, des industriels et de tous les hommes instruits qui veulent se tenir au courant des progrès, dans la partie qu'ils cultivent eux-mêmes ou dans tout le domaine scientifique. Elle fera jurisprudence, ce qui lui dicte le devoir d'impartialité qu'elle aura à remplir.

Il n'est plus possible de vivre dans la société moderne en ignorant les diverses formes de cette activité intellectuelle qui révolutionne les conditions de la vie ; et l'interdépendance de la science ne permet plus aux savants de rester cantonnés, spécialisés dans un étroit domaine. Il leur faut, — et cela leur est souvent difficile, — se mettre au courant des recherches voisines. A tous l'*Encyclopédie* offre un instrument unique dont la portée scientifique et sociale ne peut échapper à personne.

IV

CLASSIFICATION DES MATIÈRES SCIENTIFIQUES

La division de l'*Encyclopédie* en bibliothèques a rendu nécessaire l'adoption d'une classification des sciences, où se manifeste nécessairement un certain arbitraire, étant donné que les sciences se distinguent beaucoup moins par les différences de leurs objets que par les divergences des aperçus et des habitudes de notre esprit. Il se produit en pratique des inter-pénétrations réciproques entre leurs domaines, en sorte que, si l'on donnait à chacun l'étendue à laquelle il peut se croire en droit de prétendre, il envahirait tous les territoires voisins ;

une limitation assez stricte est nécessitée par le fait même de la juxtaposition de plusieurs sciences.

Le plan choisi, sans viser à constituer une synthèse philosophique des sciences, qui ne pourrait être que subjective, a tendu pourtant à échapper, dans la mesure du possible, aux habitudes traditionnelles d'esprit, particulièrement à la routine didactique, et à s'inspirer de principes rationnels.

Il y a deux grandes divisions dans le plan général de l'*Encyclopédie* : d'un côté les sciences pures, et, de l'autre, toutes les technologies qui correspondent à ces sciences dans la sphère des applications. A part et au début, une Bibliothèque d'application générale est consacrée à la philosophie des sciences (histoire des idées directrices, logique et méthodologie).

Les sciences pures et appliquées présentent en outre une division générale en sciences du monde inorganique et en sciences biologiques. Dans ces deux grandes catégories, l'ordre est celui de particularité croissante, qui marche parallèlement à une rigueur décroissante. Dans les sciences biologiques pures enfin, un groupe de sciences s'est trouvé mis à part en tant qu'elles s'occupent moins de dégager des lois générales et abstraites que de fournir des monographies d'êtres concrets, depuis la paléontologie jusqu'à l'anthropologie et l'ethnographie.

Etant donnés les principes rationnels qui ont dirigé cette classification, il n'y a pas lieu de s'étonner de voir apparaître des groupements relativement nouveaux, une biologie générale, — une physiologie et une pathologie végétales, distinctes aussi bien de la botanique que de l'agriculture, une chimie physique, etc.

En revanche, des groupements hétérogènes se disloquent pour que leurs parties puissent prendre place dans les disciplines auxquelles elles doivent revenir. La géographie, par exemple, retourne à la géologie, et il y a des géographies botanique, zoologique, anthropologique, économique, qui sont étudiées dans la botanique, la zoologie, l'anthropologie, les sciences économiques.

Les sciences médicales, immense juxtaposition de tendances très diverses, unies par une tradition utilitaire, se désa-

grègent en des sciences ou des techniques précises ; la pathologie, science de lois, se distingue de la thérapeutique ou de l'hygiène, qui ne sont que les applications des données générales fournies par les sciences pures, et à ce titre mises à leur place rationnelle.

Enfin, il a paru bon de renoncer à l'anthropocentrisme qui exigeait une physiologie humaine, une anatomie humaine, une embryologie humaine, une psychologie humaine. L'homme est intégré dans la série animale dont il est un aboutissant. Et ainsi, son organisation, ses fonctions, son développement s'éclairent de toute l'évolution antérieure et préparent l'étude des formes plus complexes des groupements organiques qui sont offerts par l'étude des sociétés.

On peut voir que, malgré la prédominance de la préoccupation pratique dans ce classement des Bibliothèques de l'*Encyclopédie scientifique*, le souci de situer rationnellement les sciences dans leurs rapports réciproques n'a pas été négligé. Enfin il est à peine besoin d'ajouter que cet ordre n'implique nullement une hiérarchie, ni dans l'importance ni dans les difficultés des diverses sciences. Certaines, qui sont placées dans la technologie, sont d'une complexité extrême, et leurs recherches peuvent figurer parmi les plus ardues.

Prix de la publication — Les volumes, illustrés pour la plupart, seront publiés dans le format in-18 jésus et cartonnés. De dimensions commodes, ils auront 400 pages environ, ce qui représente une matière suffisante pour une monographie ayant un objet défini et important, établie du reste selon l'économie du projet qui saura éviter l'émiettement des sujets d'exposition. Le prix étant fixé uniformément à 5 francs, c'est un réel progrès dans les conditions de publication des ouvrages scientifiques, qui, dans certaines spécialités, coûtent encore si cher.

TABLE DES BIBLIOTHÈQUES

DIRECTEUR : D^r TOULOUSE, Directeur de Laboratoire à l'École
des Hautes Etudes

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : H. PIERON, agrégé de l'Université

DIRECTEUR DES BIBLIOTHÈQUES :

1. *Philosophie des Sciences.* P. PAINLEVÉ, de l'Institut, professeur
à la Sorbonne.

I. SCIENCES PURES

A. Sciences mathématiques :

2. *Mathématiques* J. DRACH, professeur à la Faculté
des Sciences de l'Université de
Toulouse.
3. *Mécanique* J. DRACH, professeur à la Faculté des
Sciences de l'Université de Tou-
louse.

B. Sciences inorganiques :

4. *Physique* A. LEDUC, professeur adjoint de phy-
sique à la Sorbonne.
5. *Chimie physique.* J. PERRIN, professeur de chimie phy-
sique à la Sorbonne.
6. *Chimie* A. PICTET, professeur à la Faculté
des Sciences de l'Université de
Genève.
7. *Astronomie et Physique
céleste* J. MASCART, astronome adjoint à
l'Observatoire de Paris.
8. *Météorologie.* J. MASCART, astronome adjoint à l'Ob-
servatoire de Paris.
9. *Minéralogie et Pétrogra-
phie* A LACROIX, de l'Institut, professeur
au Muséum d'Histoire naturelle.
10. *Géologie.* M. BOULE, professeur au Muséum
d'Histoire naturelle.

11. *Océanographie physique.* J. RICHARD, directeur du Musée Océanographique de Monaco.

C. Sciences biologiques normatives :

- | | | |
|--|--|---|
| 12. <i>Biologie</i> | {
A. <i>Biologie générale.</i>
B. <i>Océanographie biologique</i> | M. CAULLERY, professeur de zoologie à la Sorbonne. |
| | | J. RICHARD, directeur du Musée Océanographique de Monaco. |
| 13. <i>Physique biologique</i> | | A. IMBERT, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Montpellier. |
| 14. <i>Chimie biologique</i> | | G. BERTRAND, professeur de chimie biologique à la Sorbonne. |
| 15. <i>Physiologie et Pathologie végétales</i> | | L. MANGIN, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| 16. <i>Physiologie</i> | | J.-P. LANGLOIS, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris. |
| 17. <i>Psychologie</i> | | E. TOULOUSE, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes, médecin en chef de l'asile de Villejuif. |
| 18. <i>Sociologie</i> | | G. RICHARD, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Bordeaux. |
| ————— | | |
| 19. <i>Microbiologie et Parasitologie</i> | | A. CALMETTE, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille. |
| 20. <i>Pathologie.</i> | {
A. <i>Pathologie médicale</i>
B. <i>Neurologie</i>
C. <i>Path. chirurgicale</i> | M. KLIPPEL, médecin des Hôpitaux de Paris. |
| | | E. TOULOUSE, directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes, médecin en chef de l'asile de Villejuif. |
| | | L. PICQUÉ, chirurgien des Hôpitaux de Paris. |

D. Sciences biologiques descriptives :

- | | | |
|--|---|---|
| 21. <i>Paléontologie</i> | | M. BOULE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| 22. <i>Botanique.</i> | } A. <i>Généralités et phanérogames.</i>
B. <i>Cryptogames</i> | H. LECOMTE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| | | L. MANGIN, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| 23. <i>Zoologie</i> | | G. LOISEL, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études. |
| 24. <i>Anatomie et Embryologie.</i> | | G. LOISEL, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études. |
| 25. <i>Anthropologie et Ethnographie</i> | | G. PAPILLAULT, directeur-adjoint du Laboratoire d'Anthropologie de l'École des Hautes-Études, professeur à l'École d'Anthropologie. |
| 26. <i>Economie politique.</i> | | D. BELLET, secrétaire perpétuel de la Société d'Economie politique, professeur à l'École des sciences politiques. |

II. SCIENCES APPLIQUÉES**A. Sciences mathématiques :**

- | | |
|--|---|
| 27. <i>Mathématiques appliquées.</i> | M. D'OCAGNE, professeur à l'École des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'École polytechnique. |
| 28. <i>Mécanique appliquée et génie.</i> | M. D'OCAGNE, professeur à l'École des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'École polytechnique. |

C. Sciences inorganiques :

- | | |
|---------------------------------|--|
| 29. <i>Industries physiques</i> | H. CHAUMAT, sous-directeur de l'École supérieure d'Electricité de Paris. |
| 30. <i>Photographie</i> | A. SEYEWETZ, sous-directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon. |

31. *Industries chimiques* J. DERÔME, agrégé des Sciences physiques, inspecteur des Établissements classés.
32. *Géologie et minéralogie appliquées.* L. CAYEUX, professeur à l'Institut national agronomique, professeur de géologie à l'École des Mines.
33. *Construction* J. PILLET, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'École des Beaux-Arts.
- B. Sciences biologiques :**
34. *Industries biologiques* G. BERTRAND, professeur de chimie biologique à la Sorbonne.
35. *Botanique appliquée et agriculture* H. LECOMTE, professeur au Museum d'Histoire naturelle.
36. *Zoologie appliquée* J. PELLEGRIN, assistant au Museum d'Histoire naturelle.
37. *Thérapeutique générale et pharmacologie* G. POUCHET, membre de l'Académie de médecine, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Paris.
38. *Hygiène et médecine publiques* A. CALMETTE, professeur à la Faculté de médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille.
39. *Psychologie appliquée* E. TOULOUSE, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
40. *Sociologie appliquée* TH. RUYSSSEN, professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Bordeaux.

M. ALBERT MAIRE, bibliothécaire à la Sorbonne, est chargé de l'*Index* de l'Encyclopédie scientifique.

