

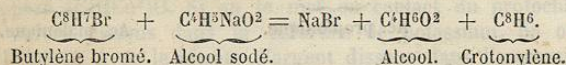
Les carbures de la seconde série peuvent être obtenus, eux aussi, au moyen d'une méthode générale, qui fait de ces hydrocarbures des dérivés de ceux de la seconde famille; il suffit en effet de substituer dans ces derniers composés une molécule de chlore ou de brome à une molécule d'hydrogène, puis de faire agir sur ce premier produit de substitution de l'alcool sodé ou même une solution alcoolique de potasse :



Des carbures de cette seconde série, nous ne parlerons que du crotonylène.

CROTONYLÈNE C^8H^6 .

Le crotonylène a été obtenu par M. Caventou en faisant agir l'alcool sodé sur le premier produit de substitution du brome à l'hydrogène dans le butylène, conformément à la méthode générale que nous avons indiquée ci-dessus.



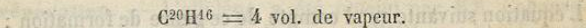
Le crotonylène est un liquide incolore, présentant une odeur forte et alliagée, bouillant à 20°. Il forme avec le brome deux composés $C^8H^6Br^2$ et $C^8H^6Br^4$.

QUATRIÈME FAMILLE

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-4}$.

Les hydrocarbures de cette famille proviennent presque tous de l'organisation végétale; ce sont des essences qui existent les unes dans la matière visqueuse s'écoulant des incisions faites aux troncs des pins, sapins ou mélèzes, les autres dans le zeste de certains fruits, tels que les citrons et les oranges.

Ces différents carbures qui présentent une odeur, une densité, un point d'ébullition, un pouvoir rotatoire, variables pour chacun d'eux sont représentés par la même formule :



Mais ces carbures, tout en présentant la même composition élémentaire, doivent posséder un groupement moléculaire différent.

La manière dont ils se comportent avec l'acide chlorhydrique tend du moins à le faire supposer.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans le carbure refroidi (fig. 6), il y a combinaison des deux corps, et au bout de quelques heures, formation en général de

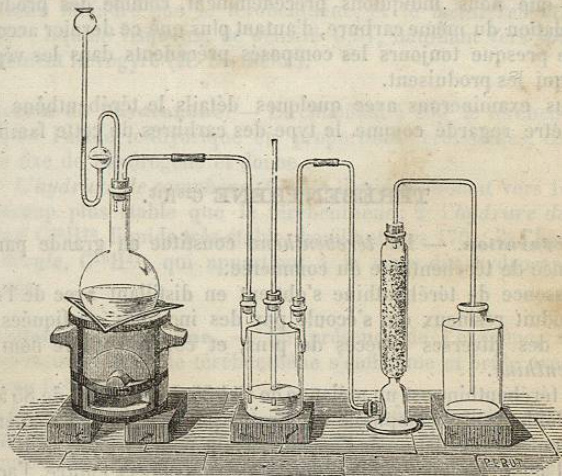


Fig. 6.

deux chlorhydrates, l'un solide, l'autre liquide, offrant la même composition; mais les composés qui prennent ainsi naissance possèdent une composition variable suivant l'hydrocarbure employé. Ainsi on obtient avec l'essence de térébenthine le chlorhydrate $C^{20}H^{16}, HCl$, avec l'essence de poivre ou de cubèbe $C^{15}H^{12}, HCl$, et avec l'essence de citron $C^{10}H^8, HCl$.

En soumettant ces chlorhydrates à l'influence des alcalis ou des sels alcalins à une température de 200°, l'acide chlorhydrique est séparé et le carbure régénéré, tantôt avec toutes les propriétés du carbure primitif, tantôt avec des caractères différents, indiquant des modifications dans sa constitution moléculaire.

Les hydrocarbures précédents, exposés au contact de l'air, peuvent fixer, plus ou moins rapidement, soit l'oxygène, soit la vapeur d'eau, soit ces deux éléments à la fois.

L'oxydation de ces carbures les transforme en substances résineuses : Lorsque la proportion d'oxygène fixée correspond à la quantité d'hydrogène enlevée, le produit est neutre, mais la

résine est acide quand il y a eu absorption d'un excès d'oxygène.

Un grand nombre d'essences, l'essence d'absinthe par exemple, ont une composition que l'on peut représenter par la formule $C^{20}H^{16}, 2HO$.

Il est par suite rationnel de considérer ces essences comme des hydrates du carbure $C^{20}H^{16}$, et les résines, présentant la composition que nous indiquions précédemment, comme des produits d'oxydation du même carbure, d'autant plus que ce dernier accompagne presque toujours les composés précédents dans les végétaux qui les produisent.

Nous examinerons avec quelques détails le térébenthène qui peut être regardé comme le type des carbures de cette famille.

TÉRÉBENTHÈNE $C^{20}H^{16}$.

Préparation. — Le térébenthène constitue en grande partie l'essence de térébenthine du commerce.

L'essence de térébenthine s'obtient en distillant avec de l'eau le produit résineux qui s'écoule par des incisions pratiquées au tronc des diverses espèces de pins, et connu sous le nom de térébenthine.

La térébenthine est un mélange de 15 à 25 d'essence et de 85 à 75 de colophane. La colophane est formée par deux acides isomères, résultant de l'oxydation de l'essence, ayant pour formule $C^8H^6O^2$, l'un, l'acide pinique, soluble dans l'alcool froid, et l'autre, l'acide sylvique, soluble dans l'alcool bouillant.

Pour obtenir le carbure à l'état de pureté, il faut mélanger l'essence commerciale avec du carbonate de potasse et du carbonate de chaux, afin de saturer les acides résineux qu'elle contient toujours, puis la distiller dans le vide en la chauffant au bain-marie à une température inférieure à 80°.

Suivant l'espèce de pin qui a fourni la térébenthine, l'hydrocarbure recueilli présente certaines propriétés spéciales et caractéristiques. Ainsi, la térébenthine de Bordeaux, extraite du *pinus maritima*, donne une essence lœvogyre, c'est le térébenthène. L'essence extraite du *pinus australis* est dextrogyre; on lui a donné le nom d'*australène*, etc., nous ne parlerons que du térébenthène.

Propriétés. — Le térébenthène est un liquide incolore, très-réfringent, doué d'une odeur pénétrante; sa densité est 0,864 à 16°. Il bout à 159°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Action de la chaleur. — Le térébenthène peut être maintenu

longtemps à l'ébullition sous la pression ordinaire, dans une atmosphère privée d'oxygène, sans éprouver la moindre altération. Mais si on le chauffe à 250° dans des tubes scellés, pendant quelques heures, il se transforme en deux carbures nouveaux : l'*isotérébenthène*, $C^{20}H^{16}$, liquide d'une odeur citronnée, bouillant à 177°, ayant pour densité 0,842, lœvogyre, mais possédant un pouvoir rotatoire moindre que le térébenthène, et le *métatérébenthène*, $C^{40}H^{32}$, liquide visqueux, de densité 0,91, bouillant vers 400°, et également lœvogyre (M. Berthelot).

Action de l'hydrogène. — En chauffant à 280° le térébenthène avec de l'acide iodhydrique en proportions croissantes, ce carbure fixe de l'hydrogène et donne :

1° L'*hydrure de camphène*, $C^{20}H^{18}$ liquide bouillant vers 165° et beaucoup plus stable que le térébenthène; 2° l'*hydrure de terpilène* $C^{20}H^{20}$, liquide très-stable, bouillant vers 170°; 3° l'*hydrure de décyle*, $C^{20}H^{22}$, qui appartient à la série des hydrocarbures saturés.

Action de l'oxygène. — En présence de l'oxygène, à une température élevée, le térébenthène s'enflamme et brûle avec une flamme fuligineuse.

À la température ordinaire, le térébenthène absorbe l'oxygène assez rapidement et se transforme en une résine solide. Cette propriété fait employer l'essence de térébenthine dans la préparation des vernis. La présence d'oxydes métalliques active encore cette oxydation, en déterminant la formation d'acides organiques avec lesquels ils se combinent.

L'acide azotique étendu et l'acide chromique peuvent transformer le térébenthène en acide toluïque, $C^{16}H^8O^4$, acide monobasique et en acide téréphtalique, $C^{16}H^6O^8$, acide bibasique.

Enfin le térébenthène s'enflamme lorsqu'on le verse dans un mélange d'acides sulfurique et azotique monohydratés.

Action de l'eau. — Au contact de l'air humide, le térébenthène se combine avec les éléments de l'eau et donne, au bout de quelques mois, des cristaux, qui sont des prismes droits à base rhombe, fondant à 103°, et qui ont pour composition $C^{20}H^{16}, 4HO + 2Aq$; c'est la *terpine* ou *hydrate de terpilène*. On obtient plus facilement ces cristaux en abandonnant dans un vase ouvert, pendant quelques semaines un mélange de 4 parties d'essence de térébenthine, trois parties d'alcool et une partie d'acide azotique.

Action de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique concentré sur l'essence de térébenthine, l'action est vive

et l'on constate un grand dégagement de chaleur. Il s'est formé dans ces conditions de nouveaux carbures, privés du pouvoir rotatoire : le *térébène*, $C^{20}H^{16}$, liquide bouillant vers 160° , moins oxydable et résistant mieux à l'action de la chaleur que le térébenthène; le *sesquitérébène* $C^{30}H^{24}$, liquide visqueux et dichroïque, volatil vers 300° , et le *ditérébène*, $C^{40}H^{32}$, carbure très-visqueux, bouillant vers 400° . Ce dernier composé se produit presque seul, lorsqu'on met l'essence de térébenthine au contact du fluorure de bore, même lorsque celui-ci n'a été employé que dans la proportion de $\frac{1}{100}$.

Action de l'acide chlorhydrique. — Le gaz acide chlorhydrique se combine directement avec le térébenthène et forme, suivant les conditions de l'expérience, les composés suivants :

Un monochlorhydrate cristallisé.....	$C^{20}H^{16}, HCl$
Un monochlorhydrate liquide.....	$C^{20}H^{16}, HCl$
Un dichlorhydrate cristallisé.....	$C^{20}H^{16}, 2HCl$

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'essence de térébenthine refroidie, le liquide laisse déposer, au bout de quelques heures, des cristaux incolores, tandis que lui-même prend une coloration brune intense.

Par filtration, puis par expression, il est facile de séparer ces deux produits, qui présentent la même composition $C^{20}H^{16}HCl$, et qui sont doués tous deux du pouvoir rotatoire.

Le monochlorhydrate cristallisé est blanc, et doué d'une odeur analogue à celle du camphre, d'où le nom de camphre artificiel, sous lequel il était autrefois désigné. Il se sublime à la température ordinaire, fond à 115° et bout vers 208° .

Lorsqu'on chauffe ce monochlorhydrate avec de la chaux, à une température voisine de 200° , ce composé se scinde en acide chlorhydrique et en divers hydrocarbures qui sont privés du pouvoir rotatoire, tels que le *camphène*, $C^{20}H^{16}$, carbure cristallisé, le térébène et des polymères du térébène.

Si, au lieu d'employer un alcali comme la chaux, on décompose le monochlorhydrate par du stéarate de potasse ou du savon sec, les deux corps étant chauffés vers 200° , pendant une vingtaine d'heures, on obtient un carbure cristallisé, doué d'un pouvoir rotatoire égal à -63° ; c'est le *térécamphène*, $C^{20}H^{16}$, fondant à 45° et bouillant vers 160° , plus stable que le térébenthène.

(M. Berthelot.)

Pour obtenir le dichlorhydrate de térébenthène, on abandonne pendant quelques semaines une couche d'essence de térébenthine à la surface d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide chlorhydrique.

Le dichlorhydrate cristallise en tables rhomboïdales, douées d'une odeur fraîche, fusibles à 50° et privées du pouvoir rotatoire. Ce composé est détruit par la chaleur; sous l'influence de l'eau ou de la potasse, il perd son acide chlorhydrique et forme un hydrate liquide $C^{20}H^{16}, 4HO$; c'est le *terpinol*. Chauffé avec précaution avec les métaux alcalins, il fournit un carbure liquide, d'une odeur citronnée, le *terpilène*, $C^{20}H^{16}$, bouillant vers 160° et privé du pouvoir rotatoire (M. Berthelot).

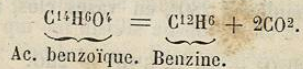
Usages de l'essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine est un dissolvant précieux; elle dissout le soufre, le phosphore, les matières grasses, les résines et le caoutchouc. Les vernis, dits à l'essence, sont des dissolutions de résines dans l'essence de térébenthine.

CINQUIÈME FAMILLE.

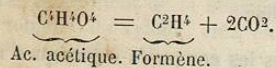
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}$.

Les hydrocarbures de cette famille prennent naissance dans la distillation en vase clos des substances organiques, contenant un grand excès de carbone par rapport à l'hydrogène, comme les houilles, les schistes bitumineux, les résines, etc. L'industrie retire ces carbures importants des huiles de goudron de houille.

Les carbures de cette famille peuvent se rattacher à une série d'acides, dits *acides aromatiques*, dont le premier terme connu fut l'acide benzoïque. En effet, lorsqu'on fait passer les vapeurs de ces acides à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, ils sont décomposés en acide carbonique et en carbures de la cinquième famille :



Cette décomposition est tout à fait semblable à celle que nous avons déjà indiquée pour l'acide acétique, dans les mêmes conditions :



Ce mode de préparation des carbures de la cinquième famille, à l'aide des acides aromatiques, leur a fait donner le nom de *carbures aromatiques*.

Ces carbures, sous l'influence des différents agents d'oxydation se transforment en acides aromatiques.