

Ces réactions expliquent comment il se fait que le cinnamène existe dans le goudron de houille.

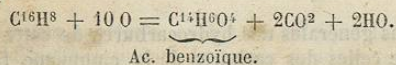
Enfin le cinnamène existe dans le styrax liquide.

Propriétés. — Le cinnamène est un liquide incolore, très-réfringent, doué d'une odeur forte et aromatique. Sa densité est 0,924 à 15°; il bout à 145°,5. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence d'une température comprise entre 150° et 200°, le cinnamène se change très-rapidement en *métacinnamène*, polymère solide, qui se présente sous forme d'une masse incolore et transparente. Cette transformation se produit même, quoique très-lentement, à la température ordinaire.

Ajoutons que le métacinnamène, chauffé vers 320°, distille en régénérant du cinnamène.

Sous l'influence des agents d'oxydation, comme l'acide chromique ou le permanganate de potasse, le cinnamène donne de l'acide benzoïque :



Le chlore se combine directement avec le cinnamène en formant le composé $C^{10}H^8Cl^2$. Le brome se comporte de même. On peut obtenir un iode correspondant en agitant le carbure avec une solution saturée d'iode dans l'iode de potassium, puis étendant d'eau la liqueur.

L'acide sulfurique ordinaire change le cinnamène en un corps résineux formé par des polymères. L'acide fumant donne un acide sulfoconjugué.

Avec l'acide nitrique fumant, on obtient du *nitrocinnamène*.

SEPTIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-10}$

HYDRURE DE NAPHTALINE. $C^{20}H^{10}$.

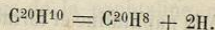
Ce carbure se rencontre dans les huiles lourdes de goudron de houille.

Il se produit en petite quantité, en même temps que la naphthaline, lorsqu'on chauffe le cinnamène avec de l'anthracène.

On peut le préparer à l'aide de la naphthaline, en chauffant celle-ci en vase clos avec 20 fois son poids d'acide iodhydrique.

L'hydrure de naphthaline est un liquide incolore, volatil vers 205°.

Chauffé au rouge dans un tube scellé, il se sépare en naphthaline et hydrogène :



HUITIÈME FAMILLE.

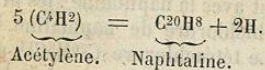
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-12}$.

NAPHTALINE. $C^{20}H^8$.

La naphthaline a été découverte en 1820 par Garden, dans le goudron de houille, et étudiée principalement par Laurent.

Préparation. — La naphthaline existe en grande quantité dans les huiles lourdes provenant de la distillation du goudron de houille, qui ont passé entre 200° et 300°. En abandonnant au repos ces huiles, la naphthaline cristallise. On décante la partie restée liquide, on soumet les cristaux à l'action de la presse et on les redistille. Enfin, pour l'obtenir tout à fait pure, on place la naphthaline dans un vase en fonte, que l'on chauffe doucement. L'orifice du vase est fermé par une feuille de papier buvard que l'on colle sur ses bords, et l'on surmonte le tout d'un grand cône de carton. Les vapeurs de naphthaline, en filtrant au travers du papier buvard, se dépouillent des carbures huileux qu'elles renferment, et vont se condenser dans le cône de carton sous forme de lamelles très-brillantes.

M. Berthelot a pu donner naissance à la naphthaline en maintenant longtemps l'acétylène dans une cloche courbe chauffée au rouge :



Ce même carbure se produit encore et plus facilement lorsqu'on chauffe le cinnamène avec l'acétylène ou l'éthylène.

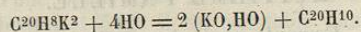
Propriétés. — La naphthaline se présente sous forme de minces tables rhomboïdales incolores; elle a une odeur goudronneuse. Elle fond à 79° et bout à 218°. Sa densité à l'état solide est plus grande que celle de l'eau; mais par la fusion, elle surnage. Elle brûle avec une flamme très-fuligineuse. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

La solution alcoolique de naphthaline donne avec une solution d'acide pierique dans l'alcool un précipité formé de belles aiguilles jaunes. Cette réaction est caractéristique.

La naphthaline n'est altérée par la chaleur que très-difficilement; cependant, sous l'influence d'une chaleur rouge, une

portion du carbure se transforme en un carbure solide, le *dinaphtyle*, $C^{10}H^{14}$.

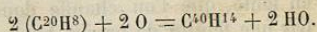
Le potassium s'unit à la naphthaline et forme le composé $C^{20}H^8K^2$. Ce corps est décomposé par l'eau avec production de potasse et d'hydrure de naphthaline :



Action de l'hydrogène. — Lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique à 280°, en vase clos, sur la naphthaline, on obtient, comme nous l'avons déjà indiqué, de l'hydrure de naphthaline, $C^{20}H^{10}$, puis si l'on prolonge l'action, de la benzine $C^{12}H^6$, et de l'éthylbenzine, $C^{12}H^8(C^2H^5)$.

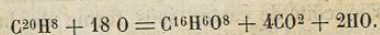
Si l'acide iodhydrique est employé en excès, il peut se former de la diéthylbenzine $C^{12}H^4(C^2H^5)^2$ et des hydrures d'amyle, de caproyle, de capryle. On repasse ainsi de la série de la naphthaline à celle des hydrocarbures saturés.

Action de l'oxygène. — Les agents oxydants, notamment l'acide chromique, donnent avec la naphthaline d'abord du dinaphtyle :



Dinaphtyle.

puis des acides phtalique et carbonique :



Ac. phtalique.

Action du chlore et du brome. — Le chlore et le brome se combinent directement avec la naphthaline : les premiers produits de cette action sont le bichlorure de naphthaline $C^{20}H^8Cl^2$ et le dibromure $C^{20}H^8Br^2$. Le tétrachlorure $C^{20}H^8Cl^4$ et le tétrabromure $C^{20}H^8Br^4$ résultent de l'action prolongée du chlore ou du brome sur le carbure.

Outre les composés précédents, le chlore et le brome peuvent former avec la naphthaline deux séries de produits dérivés par substitution :

Naphtaline monochlorée, $C^{20}H^7Cl$	Naphtaline monobromée, $C^{20}H^7Br$
» bichlorée, $C^{20}H^6Cl^2$	» bibromée, $C^{20}H^6Br^2$
» trichlorée, $C^{20}H^5Cl^3$	» tribromée, $C^{20}H^5Br^3$
» tétrachlorée, $C^{20}H^4Cl^4$	» tétrabromée, $C^{20}H^4Br^4$
» pentachlorée, $C^{20}H^3Cl^5$	» pentabromée, $C^{20}H^3Br^5$
» hexachlorée, $C^{20}H^2Cl^6$	
» perchlorée, $C^{20}Cl^8$	

Ces composés se préparent à l'aide de procédés analogues ceux que nous avons indiqués en parlant de l'éthylène.

On n'a obtenu jusqu'à présent qu'un seul dérivé par substitution de l'iode à l'hydrogène de la naphthaline, c'est la naphthaline moniodée $C^{20}HI$.

Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique anhydre forme avec la naphthaline un composé cristallisé, neutre, insoluble dans l'eau, la *sulfonaphtalide*, $C^{20}H^{14},S^2O^4$, analogue à la sulfobenzide.

L'acide sulfurique monohydraté attaque facilement la naphthaline en produisant deux acides sulfoconjugués : l'un, l'*acide sulfonaphtalique*, $C^{20}H^8,S^2O^6$, monobasique, et l'autre, l'*acide disulfonaphtalique*, $C^{20}H^8,2S^2O^6$, bibasique, correspondant à l'acide sulfobenzidique.

Les sulfonaphtalates, chauffés dans un creuset d'argent avec de la potasse en morceaux, donnent un composé désigné sous le nom de *naphtol*, $C^{20}H^8O^2$, qui reste combiné avec la potasse; en même temps, il se produit du sulfate et du sulfite de potasse et de l'hydrogène. Les disulfonaphtalates, dans les mêmes conditions fournissent de l'*oxy-naphtol*, $C^{20}H^8O^4$. Ces deux nouveaux corps appartiennent à la classe des phénols; leur production doit être rapprochée de celle du phénol $C^{12}H^6O^2$ par l'action de la potasse en fusion sur les sulfobenzidates ou phénylsulfites. (Voir page 68).

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique, en agissant sur la naphthaline, peut donner naissance à différents produits dérivés, suivant le temps pendant lequel l'acide intervient, suivant les conditions de température et enfin suivant que l'on emploie l'acide nitrique seul, ou mélangé d'acide sulfurique. On connaît :

la naphthaline nitrée.....	$C^{20}H^7(AzO^4)$,
» binitrée.....	$C^{20}H^6(AzO^4)^2$,
» trinitrée.....	$C^{20}H^5(AzO^4)^3$,
» tétranitrée.....	$C^{20}H^4(AzO^4)^4$,

Ces corps sont d'autant moins solubles dans les dissolvants, que la proportion d'acide hypoazotique augmente dans la composition de leur molécule. Ils se comportent avec le chlore, le brome et l'acide sulfurique, comme la naphthaline elle-même.

Naphtoquinone, dioxynaphtoquinone. — En faisant agir sur la naphthaline un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, on donne naissance à un acide dont le sel de potasse, chauffé dans une cornue, se décompose en acide sulfureux et en un composé facilement condensable, la *naphtoquinone*, $C^{20}H^6O^4$, qui ne diffère de la naphthaline que par 2 équivalents d'hydrogène en moins et par 4 équivalents d'oxygène en plus. Ce corps est soluble dans l'éther et cristallise sous forme de lames jaunes. Ses solutions sont d'un beau jaune et présentent une fluorescence verte.

Lorsqu'on ajoute peu à peu dans de l'acide sulfurique, chauffé à 200°, de la naphthaline binitrée, celle-ci se dissout; si alors dans le liquide refroidi, on vient à ajouter de la poudre de zinc, et qu'on agite, on obtient une masse noire, dont une petite quantité suffit pour colorer de l'eau en violet. Il s'est formé dans ces conditions un composé ayant pour formule $C^{20}H^{10}O^8$, auquel on a donné le nom de *dioxynaphtoquinone*. Ce corps est peu soluble dans l'eau, mais se dissout bien dans les solutions alcalines, qu'il colore en bleu pourpré; les acides versés dans ces dissolutions y font naître un précipité rouge. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

La dioxynaphtoquinone présentant beaucoup d'analogie avec l'alizarine, dont nous parlerons bientôt, a reçu aussi le nom de *naphazarine*. Elle est employée pour teindre les tissus en gris ou en violet, suivant la nature du mordant employé.

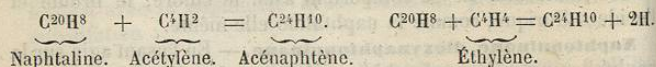
NEUVIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-14}$

ACÉNAPHTÈNE. $C^{24}H^{10}$.

Préparation. — L'acénaphène existe en quantité notable dans le goudron de houille. Nous avons vu, en parlant de la naphthaline, que par le refroidissement les huiles lourdes de goudron de houille laissent déposer ce dernier carbure sous forme cristalline. La partie restée liquide, qui tient en dissolution l'acénaphène, est alors rectifiée; on recueille à part les produits qui distillent entre 270° et 300°. Ces produits laissent déposer spontanément l'acénaphène, que l'on purifie en le faisant recristalliser dans l'alcool.

M. Berthelot a obtenu l'acénaphène en faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé un mélange de vapeur de naphthaline et d'acétylène ou encore d'éthylène :



Propriétés. — L'acénaphène cristallise en prismes incolores et brillants, fusibles à 93° et bouillant à 285°. Il est déjà volatil et se sublime lentement à une température un peu supérieure à 100°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, mais très-soluble dans l'alcool bouillant. Cette solution alcoolique, additionnée d'une solution d'acide picrique dans l'alcool, abandonne de belles aiguilles orangées de picrate d'acénaphène.

Chauffé en vase clos vers 100° avec de l'acide iodhydrique, l'a-

cénaphène se change en hydrure $C^{24}H^{12}$. Si l'on chauffe jusqu'à 280°, il se scinde en hydrure de naphthaline $C^{20}H^{10}$ et hydrure d'éthyle C^4H^6 .

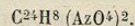
Le brome attaque l'acénaphène avec une grande énergie en dégageant de grandes quantités d'acide bromhydrique. Si, pour modérer l'action, on fait agir le brome sur une solution d'acénaphène dans l'essence de pétrole, bien refroidie, on obtient une combinaison des deux corps :



On peut avoir aussi des dérivés par substitution.

L'acide sulfurique concentré dissout facilement l'acénaphène, en formant un acide conjugué, l'acide *sulfoacénaphalique*.

L'acide azotique fumant, en agissant sur l'acénaphène à la température ordinaire, donne de l'*acénaphène binitré* :



DIXIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-16}$

FLUORÈNE. $C^{26}H^{10}$.

Ce carbure a été découvert par M. Berthelot dans les huiles lourdes de goudron de houille. Pour l'obtenir, il faut rectifier ces dernières et recueillir à part ce qui passe entre 300° et 310°. Le produit obtenu est dissous dans un mélange d'alcool et de benzine; par évaporation spontanée, la liqueur abandonne des cristaux que l'on purifie en les exprimant entre des doubles de papier buvard.

Le fluorène redistillé, puis redissous et recristallisé se présente sous forme de lames brillantes, douées d'une fluorescence violette. Il fond à 113° et bout à 305°.

En mélangeant des solutions alcooliques saturées de fluorène et d'acide picrique, il se sépare des aiguilles rouges de picrate de fluorène. Ce caractère, nous l'avons vu, est commun à l'acénaphène et à la naphthaline.

Le brome donne avec le fluorène des produits de substitution; on connaît le fluorène bibromé $C^{26}H^8Br^2$.

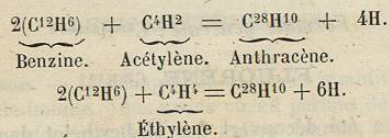
L'acide sulfurique concentré dissout ce carbure en produisant un acide conjugué. L'acide nitrique fumant forme des dérivés nitrés.

ONZIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-18}$.ANTHRACÈNE. $C^{28}H^{10}$.

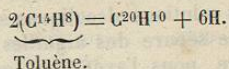
Préparation. — L'anthracène se retire du goudron de houille. Comme ce carbure bout à une température élevée (360°), pour le préparer, on recueille à part les hydrocarbures solides qui, dans la distillation du goudron de houille, passent après la naphthaline. Le produit obtenu est dissous dans de l'huile légère de houille, et soumis à de nombreuses cristallisations successives, en débarrassant chaque fois par compression les cristaux des matières liquides qui les souillent. On fait cristalliser une dernière fois l'anthracène dans l'alcool, puis on le sublime à une température comprise entre 220° et 250° .

M. Berthelot a opéré la synthèse de l'anthracène en faisant agir à la température rouge sur la benzine de l'acétylène ou de l'éthylène :



L'anthracène et la naphthaline pouvant prendre naissance tous deux dans l'action de l'acétylène sur la benzine à une température élevée, on comprend que ces deux carbures se rencontrent ensemble dans les mêmes produits pyrogénés.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de toluène au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, on produit encore une grande quantité d'anthracène :



Enfin MM. Graëbe et Liebermann ont observé la formation de ce carbure dans des conditions entièrement différentes, qui les ont conduits à la synthèse de l'alizarine. L'alizarine, $C^{28}H^8O^8$, matière colorante rouge, que l'on extrait de la garance, passant en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre et contenant du zinc en poudre, donne de l'anthracène.

Propriétés. — L'anthracène, obtenu par sublimation, se pré-

sente en feuillets légers incolores et brillants, affectant la forme de lames rhomboïdales. Il fond à 210° et bout vers 360° . Son odeur est désagréable, surtout lorsqu'il est en vapeur.

Il est peu soluble dans l'alcool, mais se dissout bien dans la benzine ou le toluène. Sa solution alcoolique donne avec l'acide picrique dissous dans l'alcool des aiguilles rouges de picrate d'anthracène, comme les carbures précédents.

L'anthracène résiste encore plus que la naphthaline à l'action de la chaleur.

Chauffé en vase clos avec de l'acide iodhydrique et un peu de phosphore rouge, l'anthracène fixe de l'hydrogène et se change en *hydrures d'anthracène*, $C^{28}H^{12}$ et $C^{28}H^{16}$.

L'acide sulfurique attaque difficilement l'anthracène, cependant il le dissout en formant un acide conjugué.

Action du chlore et du brome. — Le chlore réagit sur l'anthracène chauffé à 100° et donne un produit de substitution, l'*anthracène bichloré*, $C^{28}H^8Cl^2$, qui se sublime sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 206° .

Si l'anthracène est maintenu vers 170° , le chlore peut donner naissance à un autre produit, $C^{28}H^6Cl^4$, c'est un *bichlorure d'anthracène tétrachloré*.

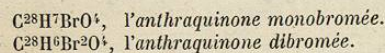
Le brome, versé dans une solution d'anthracène dans le sulfure de carbone, forme un dérivé par substitution, correspondant au précédent, l'*anthracène bibromé*, $C^{28}H^8Br^2$.

Lorsque le brome agit directement en vapeur sur l'anthracène pulvérisé, il se produit un *tétrabromure d'anthracène bibromé*, $C^{28}H^8Br^2, Br^4$.

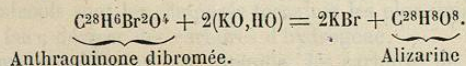
Action des agents oxydants. — L'acide azotique attaque l'anthracène avec beaucoup de vivacité en formant des produits nitrés et un composé oxydé et cristallisable, l'*oxyanthracène* ou *anthraquinone*, $C^{28}H^8O^4$.

On prépare plus facilement cette anthraquinone en faisant agir une solution d'acide chromique dans l'acide acétique sur de l'anthracène dissous lui-même dans l'acide acétique cristallisable; la liqueur laisse précipiter de l'anthraquinone, $C^{28}H^8O^4$.

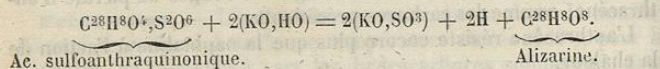
L'anthraquinone, traitée par le brome, donne les dérivés par substitution :



Si l'on chauffe dans un creuset d'argent de l'anthraquinone dibromée avec de la potasse caustique, on obtient l'alizarine :



Industriellement, on emploie un procédé plus simple, indiqué par M. Perkin, qui consiste à traiter l'anthraquinone par l'acide sulfurique concentré. Sous l'influence de la chaleur, il se forme un acide sulfoconjugué, l'acide *sulfoanthraquinonique*, $C^{28}H^8O^4$, S^2O^6 , qui, fondu avec de la potasse caustique, donne l'alizarine :



Lorsqu'on reprend par l'eau, l'alizarine reste combinée avec l'excès de potasse, mais il suffit pour la précipiter de saturer la liqueur par un acide. Cette réaction est analogue, comme on le voit, à celle qui donne naissance au phénol au moyen de l'acide sulfobenzidique.

Enfin MM. Graëbe, Liebermann et Caro ont encore simplifié la méthode précédente : ils oxydent l'anthracène au moyen du mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. La réaction terminée, ilsaturent la liqueur par la chaux, et obtiennent ainsi du sulfoanthraquinonate de chaux, qu'ils traitent par la soude caustique sous pression. On obtient ainsi une combinaison d'alizarine et de soude que l'on décompose par un acide. Le précipité qui se forme alors étant lavé, desséché, puis sublimé, on obtient des aiguilles rougeâtres, volatiles vers 215° ; c'est de l'alizarine pure, identique au produit que l'on peut extraire de la garance.

ALCOOLS

Il y a quarante ans, on ne connaissait qu'un seul alcool, l'*alcool vinique* ou esprit-de-vin, $C^4H^6O^2$. En 1835, MM. Dumas et Péligot démontrèrent que l'esprit de bois, l'un des liquides inflammables qui se condensent dans la distillation du bois, devait être considéré comme un véritable alcool, présentant avec l'alcool vinique les plus grandes analogies.

Depuis cette époque, le nombre des alcools s'est beaucoup accru; on en compte aujourd'hui plus de cinquante, et en étudiant la composition et les propriétés de certains corps, on peut pressentir que la série des alcools laisse encore un champ à de nouvelles découvertes.

Définition d'un alcool. — On définit généralement un alcool un *corps organique neutre, dont la propriété caractéristique est de s'unir aux acides, avec élimination d'eau, pour produire des éthers.*

On peut compléter cette définition, en disant qu'en général un alcool, sous l'influence des corps oxydants ou déshydrogénants, donne naissance à ce qu'on appelle une *aldéhyde*, par élimination d'hydrogène. Ainsi l'alcool vinique $C^4H^6O^2$ donne dans ces conditions le produit $C^4H^4O^2$.

En outre un alcool produira au moins un acide provenant de son oxydation directe ou de celle de son aldéhyde. Avec l'alcool vinique, on obtient l'acide acétique $C^4H^4O^2$, contenant deux équivalents d'hydrogène en moins et deux équivalents d'oxygène en plus que l'alcool considéré.

La potasse en fusion, en agissant sur un alcool, donne également naissance à l'acide correspondant avec dégagement d'hydrogène.

GÉNÉRATION DES ALCOOLS. — DIFFÉRENTES CLASSES D'ALCOOLS.

Les alcools sont les composés ternaires les plus simples que l'on puisse faire dériver des carbures d'hydrogène.

Si nous considérons, par exemple, les carbures de la première