

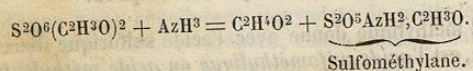
Le produit obtenu doit être agité avec de l'eau à plusieurs reprises, puis mis en digestion sur le chlorure de calcium et enfin distillé sur de la baryte anhydre.

Le sulfate de méthyle est un liquide incolore, d'une odeur légèrement alliée, d'une densité de 1,324 à 22°, et bouillant à 188°.

L'eau le décompose lentement à froid, rapidement à chaud en donnant de l'alcool méthylique et de l'acide sulfométhylque.

Le sulfate de méthyle peut servir à la préparation de la plupart des autres éthers méthyliques : ainsi, distillé avec un chlorure alcalin, il donne un sulfate et du chlorure de méthyle; avec un formiate ou un acétate, il donne un sulfate alcalin et du formiate ou de l'acétate de méthyle.

L'ammoniaque le convertit rapidement en alcool méthylique et en sulfamate de méthyle ou sulfométhylane :



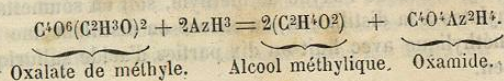
Éthers oxaliques.

Éther méthyloxalique neutre ou oxalate de méthyle.
 $\text{C}^4\text{O}^6(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$.

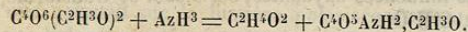
On prépare l'oxalate de méthyle en distillant un mélange de parties égales d'acide sulfurique, d'acide oxalique cristallisé et d'alcool méthylique. Le liquide recueilli dans le récipient, exposé à l'air, s'évapore rapidement en laissant déposer de belles lames rhomboïdales d'éther méthyloxalique, que l'on essore dans du papier à filtre. On purifie ce produit en le faisant fondre sur de l'oxyde de plomb et en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu.

L'oxalate de méthyle est solide à la température ordinaire; il fond à 51°, bout à 161° et distille sans altération. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau, mais l'eau l'altère lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en donnant naissance à de l'acide oxalique et à de l'alcool méthylique. Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, qui sont des tables rhomboïdales.

L'ammoniaque en dissolution aqueuse le convertit instantanément en alcool méthylique et en oxamide :

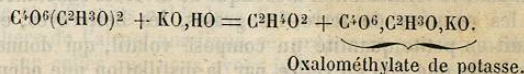


Traité par le gaz ammoniac, il se convertit en alcool méthylique et en éther méthyloxamique :



Éther oxalique acide ou acide oxalométhylque,
 $\text{C}^4\text{O}^6, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}, \text{HO}$.

Lorsqu'on fait réagir sur l'éther oxalique neutre une dissolution de potasse dans l'esprit de bois en proportions telles qu'un équivalent de potasse se trouve en présence d'un équivalent d'éther, il se forme de l'esprit de bois et de l'oxalométhylate de potasse :



AUTRES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL VINIQUE

Alcool propylique, $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$.

Cet alcool a été découvert en 1853 par M. Chancel dans l'eau-de-vie de marc. Plus récemment, MM. Is. Pierre et Puchot ont pu se procurer des quantités assez notables de ce produit en soumettant à des distillations fractionnées des résidus de rectification d'alcool de cidre.

L'alcool propylique bout à 98°; sa densité est 0,820. Il possède une odeur agréable, il se mêle avec l'eau en toutes proportions; sous des influences oxydantes, il se change en acide propionique, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$.

Alcool butylique, $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2$.

M. Wurtz a signalé, en 1852, la présence de cet alcool, dans les produits de distillation de mélasse de betteraves. C'est encore à l'aide de distillations fractionnées que l'on peut isoler l'alcool butylique des alcools vinique et amylique, qui prennent naissance dans la fermentation de ces mélasses.

L'alcool butylique est un liquide incolore, bouillant à 109°, dont la densité est égale à 0,817. Il brûle avec une flamme éclairante, il se dissout dans dix fois environ son poids d'eau; mais il suffit de dissoudre dans cette eau du chlorure de sodium, du chlorure

de calcium ou tout autre sel pour que l'alcool s'en sépare sous forme d'une couche huileuse.

Sous des influences oxydantes, cet alcool se transforme en acide butyrique, $C^4H^8O^2$.

Il présente d'ailleurs, au point de vue de ses différentes réactions, les analogies les plus frappantes avec les alcools vinique et méthylique.

On connaît trois isomères de l'alcool butylique de fermentation, qui diffèrent de celui-ci par des points d'ébullition un peu différents et par certaines autres propriétés.

Alcool amylique, $C^{10}H^{20}O^2$.

Pendant la fermentation alcoolique de diverses substances, telles que les pommes de terre, les grains, les betteraves, etc., il se produit en petite quantité un composé volatil, qui donne aux alcools bruts que l'on en retire par la distillation une odeur et une saveur désagréables. Schéele y avait constaté la présence d'une huile à laquelle on donna le nom d'*huile de pommes de terre*.

En 1834, M. Dumas retira de cette huile un produit bouillant à la température fixe de 132° et dont la composition répondait à la formule $C^{10}H^{20}O^2$. Enfin en 1837, M. Cahours annonça que ce produit présentait toutes les réactions caractéristiques d'un alcool et lui donna le nom d'*alcool amylique*, puis, avec M. Balard, il en étudia les principaux dérivés.

Pour obtenir l'alcool amylique, on se sert du liquide laiteux qui passe vers la fin de la distillation des alcools de pommes de terre, de betteraves, etc., et qui est formé par un mélange des alcools amylique, butylique, etc., et de leurs éthers. On étend d'eau ce liquide, afin de séparer les composés solubles; il se forme alors à la surface une couche huileuse, que l'on décante et que l'on soumet à la distillation, en recueillant ce qui passe entre 120 et 135° .

Le produit distillé est laissé pendant plusieurs jours en digestion avec de la potasse caustique, dans le but de décomposer les éthers qu'il peut contenir, puis il est lavé avec de l'eau, séché sur du chlorure de calcium fondu et enfin rectifié, en mettant à part ce qui distille à 132° .

L'alcool amylique est un liquide incolore, d'une consistance un peu oléagineuse, d'une odeur forte et désagréable. Il bout à 132° et cristallise à -20° ; sa densité est 0,818 à 15° . Il est à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

L'alcool amylique dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. M. Pasteur, ayant constaté que le pouvoir rotatoire va-

rait beaucoup dans les différents échantillons d'alcool amylique examinés par lui, pensa qu'il devait exister deux variétés de cet alcool, l'une agissant sur la lumière polarisée et l'autre sans action, et que l'alcool amylique ordinaire était formé d'un mélange de ces deux variétés dans des proportions variables. Il parvint en effet à isoler ces deux corps en préparant avec de l'alcool amylique du sulfamylate de baryte, et séparant les deux sulfamylates grâce à leur inégale solubilité, le sulfamylate actif étant environ trois fois moins soluble que le sulfamylate inactif.

Sous l'influence des corps oxydants, l'alcool amylique donne de l'aldéhyde valérique $C^{10}H^{10}O^2$, puis de l'acide valérianique $C^{10}H^{10}O^2$.

Lorsqu'on chauffe de l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique anhydre, on obtient à la distillation un liquide complexe renfermant de l'oxyde d'amyle, de l'amylène et différents polymères de ce dernier carbure.

Les éthers de l'alcool amylique se préparent par des méthodes calquées sur celles que nous avons indiquées à propos de l'alcool vinique. Quelques-uns de ces éthers possèdent une odeur qui rappelle celle de certains fruits, et par suite ont été employés à la préparation de certaines liqueurs. Nous citerons notamment l'éther amylicacétique ($C^4H^8O^3, C^{10}H^{14}O$), bouillant à 138° , qui est doué d'une odeur très-agréable de poires, et l'éther amyvalérianique ($C^{10}H^{20}O^3, C^{10}H^{14}O$), bouillant à 188° , qui possède une odeur de pommes.

Alcool caproïque, $C^{12}H^{24}O^2$.

Cet alcool fut découvert en 1853 par M. Faget, dans les derniers produits de la distillation du marc de raisin.

MM. Pelouze et Cahours ont obtenu ce même alcool en partant de l'hydrure de caproyle $C^{12}H^{14}$, qu'ils avaient extrait des huiles de pétrole. A cet effet, ils firent agir le chlore sur ce carbure et obtinrent le composé $C^{12}H^{13}Cl$, qu'ils traitèrent par l'acétate de potasse :



Il se forme du chlorure de potassium et de l'éther acétique de l'alcool caproïque. Ce dernier, chauffé avec une solution de potasse, se décompose en acétate de potasse et alcool caproïque.

L'alcool caproïque est un liquide incolore et huileux, dont l'odeur rappelle celle de l'alcool amylique, bouillant vers 150° . Sa densité est 0,820 à 17° .

Soumis à des influences oxydantes, cet alcool se change en acide caproïque $C^{12}H^{22}O^2$.

Alcool cœnanthylique, $C^{14}H^{16}O^2$.

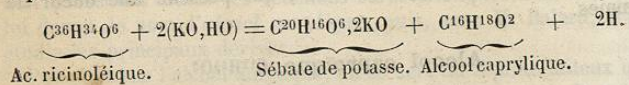
M. Faget, en 1862, a constaté la présence de cet alcool dans l'eau-de-vie de marc, où il existerait en petite quantité mélangé à de l'alcool caproïque et à ses homologues inférieurs.

MM. Pelouze et Cahours ont préparé cet alcool en partant de l'hydrure d'œnanthyle, $C^{14}H^{16}$, extrait par eux des pétroles d'Amérique, et soumettant ce carbure exactement au même traitement que celui indiqué précédemment pour l'hydrure de caproyle.

L'alcool cœnanthylique est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant vers 168° .

Alcool caprylique, $C^{16}H^{18}O^2$.

M. Bouis a obtenu cet alcool en 1851 en distillant dans une cornue deux parties d'huile de ricin avec une partie d'hydrate de potasse, et rectifiant le produit sur de la potasse. L'huile de ricin est formée presque uniquement par la combinaison de l'acide ricinoléique avec la glycérine. Sous l'influence de la potasse, cet acide est décomposé en acide sébacique $C^{20}H^{18}O^3$, en alcool caprylique et en hydrogène :



L'alcool caprylique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 178° ; sa densité est 0,823 à 17° .

Il brûle avec une flamme blanche très-éclairante.

Il dissout le phosphore, le soufre, les corps gras et les résines. Pour décaper le sodium conservé dans l'huile de naphte, il suffit d'ajouter à cette huile une goutte d'alcool caprylique.

Lorsqu'on chauffe l'alcool caprylique avec de l'acide sulfurique concentré, ou mieux avec du chlorure de zinc, il distille une huile volatile, limpide, formée presque entièrement de caprylène.

A froid, l'acide sulfurique forme avec l'alcool caprylique un éther acide correspondant à l'acide sulfovinique.

Soumis à l'action d'agents oxydants, comme l'acide chromique, l'acide azotique, l'alcool caprylique ne donne pas d'acide caprylique, mais des acides identiques à ceux qui résultent de l'oxydation des corps gras, et notamment de l'acide caproïque.

Ce résultat semble prouver que le composé dont nous venons de

nous occuper n'est pas l'alcool caprylique normal, mais un alcool isocaprylique.

On connaît, au contraire, un autre produit répondant à la formule $C^{16}H^{18}O^2$, et qui doit être l'alcool caprylique normal, car il donne par oxydation de l'acide caprylique. Cet alcool a été découvert en 1869 par M. Zincke dans l'huile essentielle des fruits de l'*Heraclium spondylium*. Cette huile renferme de l'éther acétique de l'alcool caprylique; on obtiendra donc cet alcool en décomposant l'éther précédent par une solution de potasse.

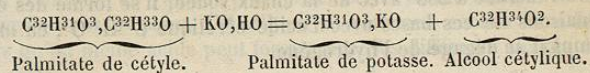
Cet alcool caprylique bout vers 190° ; sa densité est 0,830 à 10° degrés.

Alcool cétyle ou éthyl, $C^{32}H^{34}O^2$.

Ce composé a été obtenu en 1823 par M. Chevreul en traitant par la potasse le blanc de baleine.

Le blanc de baleine, ou *spermaceti*, est une substance solide qui, mélangée à de l'oléine, remplit les sinus crâniens de différents cétacés et notamment du cachalot. On filtre au travers d'une toile l'huile qu'on en extrait, afin de séparer la majeure partie de l'oléine; le produit solide resté sur le filtre est ensuite soumis à l'action de la presse hydraulique, d'abord à froid, puis à chaud. Enfin le tourteau est dissous dans l'alcool, qui, par évaporation, abandonne le blanc de baleine sous forme d'écaillés blanches et nacrées. Le spermaceti fond à 49° ; on s'en est servi pour faire des bougies.

Pour préparer l'alcool cétyle, on chauffe le blanc de baleine avec de la potasse caustique humectée d'un peu d'eau, ou avec une solution alcoolique de cette base. Le blanc de baleine est un éther palmitique de l'alcool cétyle; sous l'influence de la potasse, il se dédouble en cet alcool et en palmitate de potasse :



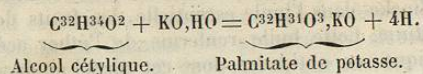
Le produit, étant repris par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, il vient se former à la surface du liquide une couche huileuse formée d'alcool cétyle et d'acide palmitique. Cette couche décantée est alors traitée à l'ébullition par un lait de chaux; il se forme du palmitate de chaux insoluble, et l'alcool cétyle peut être dissous dans l'alcool qui l'abandonne par l'évaporation sous forme cristalline.

MM. Dumas et Péligot annoncèrent en 1836 que l'éthyl était un alcool tout à fait comparable à l'alcool vinique.

L'alcool cétyle fond à 50° , et distille sans altération à une

température élevée. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Chauffé avec de la chaux sodée à une température de 200° environ, il donne de l'hydrogène et de l'acide palmitique $C^{32}H^{52}O^4$, qui s'unit à ces bases :

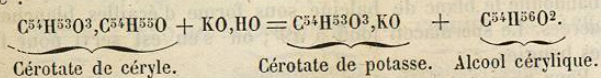


L'acide sulfurique concentré le dissout sous l'influence d'une douce chaleur et forme un éther acide analogue à l'acide sulfovinique.

Alcool cérylique, $C^{54}H^{90}O^2$.

Cet alcool a été retiré par M. Brodie, en 1848, de la cire de Chine, substance blanche, fusible à 82°, qui est sécrétée par plusieurs espèces d'arbres de ce pays à la suite des piqûres de certains insectes.

La cire de Chine est l'éther cérotique de l'alcool cérylique; par suite, si l'on chauffe ce produit avec de l'hydrate de potasse, on produira du cérotate de potasse et l'alcool cérylique se trouvera isolé :



On sépare l'alcool cérylique du cérotate de potasse en opérant, comme nous l'avons indiqué précédemment, pour séparer l'alcool cétylique du palmitate de potasse.

L'alcool cérylique est une substance blanche cristalline, fusible à 79°. Chauffé à 200° avec de la chaux sodée, il se forme des combinaisons de ces bases avec l'acide cérotique $C^{54}H^{94}O^4$, en même temps il se dégage de l'hydrogène.

Alcool mélistique, $C^{60}H^{92}O^2$.

L'alcool mélistique a été extrait, en 1849, par M. Brodie de la cire des abeilles.

Cette cire est la substance qui constitue les parois des cellules dans lesquelles les abeilles déposent leur miel. En soumettant les rayons de miel à l'action de la presse, on fait écouler la majeure partie du miel; pour enlever les dernières portions de la matière sucrée, on traite le tourteau par l'eau bouillante, qui la

dissout, tandis que la cire vient se réunir à la surface du liquide sous forme d'une couche huileuse.

On obtient ainsi la cire jaune, fusible à 63°, employée pour enduire les planchers des appartements et pour préparer différents encaustiques. On peut blanchir cette substance en l'exposant, suffisamment divisée, à l'action de la lumière solaire et de l'humidité.

La cire est un mélange d'acide cérotique et d'éther palmitique de l'alcool mélistique. En traitant la cire par l'alcool bouillant, on dissout l'acide cérotique, le résidu est d'éther palmitique, que l'on décompose alors par l'hydrate de potasse. Il se forme du palmitate de potasse et de l'alcool mélistique.

L'alcool mélistique est un corps blanc cristallin, fondant à 85°; chauffé dans une cornue, la plus grande partie du produit peut distiller sans altération.

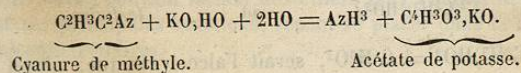
Lorsqu'on le traite vers 200° par de la chaux sodée, il dégage de l'hydrogène et se transforme en mélistates de soude et de chaux.

Observations sur les alcools de la première famille.

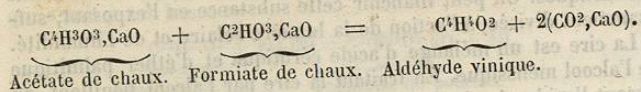
Les alcools de la première famille, dont nous venons de nous occuper, sont fréquemment désignés sous le nom d'*alcools de la série grasse*, en raison de la nature des acides qui se rattachent aux derniers alcools de cette famille.

M. Hermann Kopp a remarqué que le point d'ébullition d'un alcool quelconque de cette série, diffère d'environ 18 degrés de celui de son homologue supérieur ou inférieur; de telle sorte qu'en partant du premier terme, l'alcool méthylique, qui bout à 66°,5, on obtient les points d'ébullition des alcools suivants en ajoutant successivement 18° au nombre qui représente la température d'ébullition de l'alcool précédent. Cette même différence de 18 degrés dans le point d'ébullition se retrouve encore dans les éthers qu'un même acide peut former avec les différents alcools de cette série.

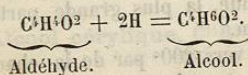
MM. Lieben et Rossi ont indiqué une méthode générale qui permet de passer d'un des alcools de cette famille à l'homologue supérieur. Si nous partons, par exemple, de l'alcool méthylique, nous préparons l'éther cyanhydrique de cet alcool. Soumis à l'ébullition avec de la potasse, cet éther donne, comme nous l'avons vu, de l'ammoniaque et de l'acétate de potasse :



Cet acétate de potasse étant converti en acétate de chaux, si nous distillons un mélange à équivalents égaux de cet acétate de chaux avec du formiate de chaux, nous obtiendrons l'aldéhyde de l'alcool suivant, c'est-à-dire l'aldéhyde vinique :



Enfin l'aldéhyde, soumise à des influences hydrogénantes, par exemple, sous l'influence de l'amalgame de sodium, se transforme en alcool vinique :

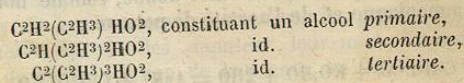


De même, à l'aide de l'alcool vinique on peut préparer du cyanure d'éthyle, qui, décomposé par la potasse, fournira du propionate de potasse. Le propionate de chaux, distillé avec du formiate de chaux, donnera de l'aldéhyde propylique, laquelle, par hydrogénation, se transformera en alcool propylique.

On obtiendrait ainsi successivement les différents termes de cette série.

Nous avons vu que les alcools de la première famille comprennent : 1° des alcools dits *normaux*, lesquels, par oxydation, engendrent des acides contenant le même nombre d'équivalents de carbone; 2° des *pseudo-alcools*, qui, sous l'influence des agents oxydants ou du chlore, donnent les mêmes produits qu'auraient fournis les hydrocarbures $C^{2m}H^{2m}$, et 3° les *iso-alcools*, intermédiaires entre les premiers, ne donnant pas, avec le chlore ou le brome, comme les pseudo-alcools, des dérivés des hydrocarbures, mais n'engendrant pas non plus, par oxydation, des acides renfermant la même proportion de carbone qu'eux-mêmes.

Suivant M. Kolbe, ces différents alcools pourraient être considérés comme dérivant d'un même carbure, C^2H^4 dans lequel l'un des équivalents d'hydrogène serait toujours remplacé par HO^2 , et dont les autres équivalents seraient partiellement ou entièrement remplacés par un radical alcoolique. Ainsi, en employant pour ces substitutions le radical méthyle, on aurait :



$C^2H^2(C^2H^3)HO^2 = C^4H^6O^2$, serait l'alcool vinique, alcool pri-

naire et alcool normal; on aurait de même l'alcool propylique $C^2H^2(C^4H^5)HO^2$, l'alcool butylique $(C^2H^2)C^6H^7HO^2$, etc.

Les alcools primaires, seuls, donneraient, par oxydation, une aldéhyde, puis un acide contenant le même nombre d'équivalents de carbone que l'alcool qui lui a donné naissance.

$C^2H(C^2H^3)^2HO^2 = C^6H^8O^2$, serait l'alcool isopropylique, obtenu par M. Friedel par hydrogénation de l'acétone, et qui, sous des influences oxydantes, régénère l'acétone. Ce composé serait donc un iso-alcool et un alcool secondaire.

On rangerait de même, parmi les alcools secondaires, un isomère de l'alcool amylique, obtenu par M. Wurtz, en hydratant l'amylène $C^{10}H^{10}$. Ce produit, par oxydation, ne donne pas d'aldéhyde amylique, mais l'acétone isomérique de cette aldéhyde. On écrirait alors sa formule : $C^2H(C^4H^5)^2HO^2$.

En général, ces alcools régénèrent très-facilement le carbure qui leur a donné naissance; on les appelle souvent aussi *alcools d'hydratation*.

Enfin $C^2(C^2H^3)^3HO^2 = C^8H^{10}O^2$, serait un isomère de l'alcool butylique de fermentation, préparé par M. Boutlerow en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le zinc méthyle et reprenant par l'eau le produit de la réaction. Ce composé, sous des influences oxydantes, donne des acides acétique, formique et isobutyrique. Ce serait un alcool tertiaire.

On a donné à l'alcool méthylique $C^2H^2(H)HO^2$ le nom de *carbinol*; dès lors l'alcool butylique tertiaire est devenu le *triméthylcarbinol*, désignation qui exprime bien qu'il peut être considéré comme résultant de la substitution de 3 équivalents du radical méthyle à 3 équivalents d'hydrogène dans l'esprit de bois.

En général, les alcools tertiaires, sous l'influence des agents oxydants, ne donneraient ni aldéhydes, ni acétones, mais fourniraient immédiatement des acides contenant un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de l'alcool.

MM. Friedel et Ladenburg ont réussi à obtenir des composés doués des propriétés caractéristiques des alcools, et qui peuvent être considérés comme dérivant du siliciure d'hydrogène Si^2H^4 , de la même façon que les alcools dont nous nous sommes occupés jusqu'ici, dériveraient de son analogue, le formène, C^2H^4 , suivant l'hypothèse de M. Kolbe. On doit donc les considérer comme de véritables *alcools siliciés*.

Ainsi, en faisant agir le sodium sur le silicate d'éthyle $Si^2O^4(C^4H^5O)^4$, on obtient, entre autres produits, le composé $Si^2(C^4H^5)^5C^4H^5O^2$, qui, décomposé par l'eau à 200°, donne un véritable alcool $Si^2(C^4H^5)^3HO^2$, pouvant former des éthers sous l'action des acides, et par ses principales réactions, venant se placer dans la catégorie des alcools tertiaires.

A côté des alcools de la première famille, dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m+2}O^2$, viennent se placer d'autres composés, présentant toutes les réactions caractéristiques des alcools de la série grasse, et que l'on peut ranger en plusieurs familles représentées par les formules générales $C^{2m}H^{2m}O^2$, $C^{2m}H^{2m-2}O^2$, $C^{2m}H^{2m-4}O^2$, etc. Tous ces alcools sont monoatomiques, comme ceux qui nous ont occupés jusqu'ici, c'est-à-dire qu'ils ne donnent qu'un éther en présence d'un acide monobasique.

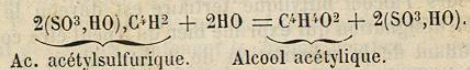
Nous allons retracer l'histoire succincte des principaux représentants de ces familles.

ALCOOLS DE LA DEUXIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^2$.

Alcool acétylique, $C^4H^4O^2$.

Nous avons vu qu'en agitant longtemps de l'acétylène avec de l'acide sulfurique concentré, cet acide absorbe peu à peu le carbure en donnant un composé, l'acide acétylsulfurique, $2(SO^3, HO)$, C^4H^2 . Ce produit, étendu de 10 à 15 fois son poids d'eau, et porté à l'ébullition, se décompose lentement en acide sulfurique et en un composé $C^4H^4O^2$, qui, suivant M. Berthelot, serait l'alcool acétylique :



Ce composé étant obtenu mélangé avec de l'eau, il faut rectifier le produit en ne recueillant que ce qui passe au commencement de la distillation; on dessèche ensuite l'alcool recueilli au moyen de carbonate de potasse.

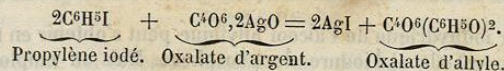
L'alcool acétylique est un liquide incolore, mobile, dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau; sa vapeur irrite vivement les narines et les yeux. Il est fort soluble dans l'eau, se résinifie rapidement au contact de l'air et s'altère sous l'influence de presque tous les réactifs. Ses dérivés n'ont pas été étudiés jusqu'ici.

Alcool allylique, $C^6H^6O^2$.

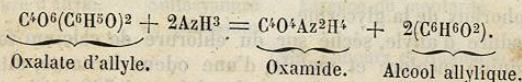
Cet alcool a été obtenu par MM. Cahours et Hofmann en traitant le propylène iodé, dissous dans l'éther par l'oxalate d'argent.

Le propylène iodé C^6H^5I peut être considéré comme l'éther iodhydrique de l'alcool allylique; traité par l'oxalate d'argent, il

donne de l'iodure d'argent et l'éther oxalique de l'alcool allylique :



Cet éther oxalique est alors décomposé par l'ammoniaque; il se forme de l'oxamide insoluble et de l'alcool allylique :

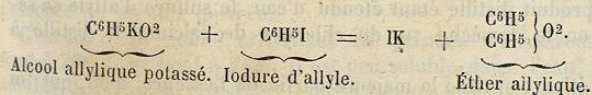


MM. Tollens et Henninger ont indiqué récemment un autre mode de préparation de cet alcool : ils chauffent 4 parties de glycérine avec 1 partie d'acide oxalique; cet acide se dédouble en acide carbonique qui se dégage et en acide formique qui donne avec la glycérine un éther formique de cet alcool, de la monoformine, $C^2HO^3, C^6H^7O^3$. Si on élève la température entre 190 et 260°, cette monoformine se décompose; il distille de l'eau, de l'alcool allylique avec un peu d'acide formique, de formiate d'allyle et il se dégage de l'acide carbonique. On rectifie le produit sur du carbonate de potasse, puis sur des fragments de potasse caustique.

L'alcool allylique est un liquide incolore et très-mobile, doué d'une odeur alliagée irritante, bouillant à 103° et se mêlant en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

Sous l'influence des corps oxydants, par exemple, d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, l'alcool allylique se transforme en aldéhyde allylique ou acroléine, $C^6H^4O^2$, puis en acide allylique ou acrylique, $C^6H^4O^4$. Le noir de platine produit la même transformation.

En traitant l'alcool allylique par le potassium, de l'hydrogène se dégage, et on obtient une substance gélatineuse, $C^6H^5KO^2$, qui est de l'alcool allylique potassé, tout à fait comparable à l'alcool vinique potassé $C^4H^5KO^2$. Cet alcool allylique potassé, soumis à l'influence de l'iodure d'allyle, donne de l'éther allylique, $C^{12}H^{10}O^2$, liquide incolore, bouillant à 86°.



L'alcool allylique donne avec l'acide sulfurique concentré un éther acide analogue à l'acide sulfovinique, représenté par la formule S^2O^6, HO, C^6H^5O .

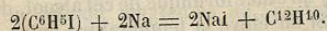
Iodure d'allyle. C^6H^5I .

L'éther iodhydrique de l'alcool allylique peut s'obtenir en faisant réagir sur cet alcool l'iodure de phosphore. Mais on emploie généralement le mode de préparation, indiqué par MM. Berthelot et de Luca, qui consiste à faire réagir dans une cornue des poids égaux d'iodure de phosphore et de glycérine. Il distille de l'iodure d'allyle et de l'eau; il reste dans la cornue de l'iode et un éther phosphoreux de la glycérine.

L'iodure d'allyle, séché sur du chlorure de calcium fondu, est un liquide incolore et mobile, d'une odeur irritante, altérable à la lumière, bouillant à 101° ; sa densité est 1,789 à 16° .

Les oxydes d'argent et de mercure le décomposent et produisent de l'éther allylique, $C^{12}H^{10}O^2$.

Le sodium, en réagissant sur cet éther, s'empare de l'iode, et donne du diallyle, $C^{12}H^{10}$:



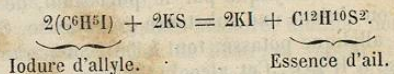
Traité par le mercure et l'acide chlorhydrique, il forme du propylène C^3H^6 .

L'iodure d'allyle, au contact des différents sels d'argent, donne naissance à des doubles décompositions, d'où résultent les éthers allyliques.

Nous ne parlerons que de l'éther allyl-sulhydrique et de l'éther allyl-sulfocyanique.

Sulfure d'allyle ou essence d'ail. $C^{12}H^{10}S^2$.

Cet éther peut se préparer en faisant agir l'iodure d'allyle sur une solution alcoolique de monosulfure de potassium :

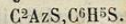


(MM. Cahours et Hoffmann.)

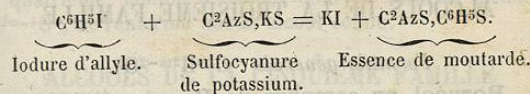
Après quelques heures de digestion, on effectue la distillation. Le produit distillé étant étendu d'eau, le sulfure d'allyle se sépare; on le dessèche sur du chlorure de calcium. Il distille à 148° .

Cet éther constitue la majeure partie de l'essence d'ail, qui lui doit son odeur spéciale. Par suite, on peut obtenir ce produit en distillant l'ail avec de l'eau : 1 kilogramme d'ail produit environ 2 grammes d'essence, dont les $2/3$ sont formés de sulfure d'allyle.

Sulfocyanure d'allyle ou essence de moutarde.



On prépare cet éther en distillant un mélange d'iodure d'allyle et de sulfocyanure de potassium dissous dans l'alcool.



(MM. Cahours et Hoffmann.)

C'est un liquide très-réfringent, doué d'une odeur irritante, qui excite le larmolement. Mis en contact avec la peau, il produit des effets vésicants; c'est le principe actif des sinapismes.

Il bout à 151° ; sa densité à 0° est 1,028. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

On peut encore obtenir cet éther en distillant avec de l'eau la graine de moutarde noire. Le sulfocyanure d'allyle n'y préexiste pas, mais il se forme sous l'influence de l'eau. La graine de moutarde renferme du myronate de potasse, et une matière azotée, la myrosine, qui joue le rôle de ferment, et qui, réagissant sur le myronate de potasse, sous l'influence de l'eau, donne de l'essence de moutarde.

Comme vérification, on peut isoler ces deux substances et les faire agir l'une sur l'autre. En effet, la graine de moutarde blanche ne contient que de la myrosine; on peut donc en extraire ce principe au moyen de l'eau, puis le précipiter par l'alcool. Quant au myronate de potasse, on l'obtient en traitant les tourteaux de graines de moutarde noire par l'alcool chaud, qui coagule la myrosine, puis en les soumettant à l'action de l'eau tiède qui dissout le myronate de potasse.

Alcool menthique ou mentholique.

Camphre de menthe. $C^{20}H^{20}O^2$.

Cet alcool se dépose sous forme de cristaux, lorsqu'on refroidit l'essence de menthe poivrée.

C'est un corps solide, cristallant en prismes transparents; il fond à 36° , 5 et bout à 213° . Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il dévie à gauche le plan de polarisation.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant un éther analogue à l'acide sulfovinique.

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne un éther chlorhydrique, $C^{20}H^{19}Cl$.

Chauffé avec du chlorure de zinc, il se dédouble en eau et en un carbure d'hydrogène liquide, le *menthène*, $C^{20}H^{18}$.

ALCOOLS DE LA TROISIÈME FAMILLE

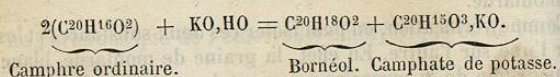
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

Bornéol ou camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^2$.

Cet alcool est produit par le *driobalanops aromatica*, arbre des îles de la Sonde. Il s'y trouve mélangé avec l'hydrocarbure correspondant, le *bornéène*, $C^{20}H^{16}$.

On a pu également extraire du bornéol du succin et de la garrance, mais les alcools ainsi obtenus ne sont que des isomères du précédent, car leur pouvoir rotatoire est différent.

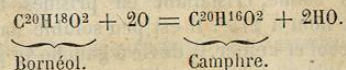
M. Berthelot a préparé artificiellement le bornéol à l'aide du camphre ordinaire, en fixant sur cette substance 2 équivalents d'hydrogène. Pour cela, il a chauffé du camphre des laurinéés à 180° , dans des tubes scellés, avec une solution alcoolique de potasse. Il se produit du bornéol et du camphate de potasse :



Le bornéol est solide; il se présente sous la forme de petits cristaux transparents; il possède une odeur de camphre, mais rappelant en même temps celle du poivre. Il fond à 198° et bout à 212° . Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique est dextrogyre.

L'acide phosphorique anhydre, sous l'influence de la chaleur, lui enlève deux équivalents d'eau et le change en bornéène, $C^{20}H^{16}$.

Les corps oxydants, par exemple, l'acide azotique étendu, le transforme à l'ébullition en camphre ordinaire, en lui enlevant deux équivalents d'hydrogène :



Le camphre des laurinéés peut donc être considéré comme l'aldéhyde du bornéol.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique, en agissant sur cet alcool, fournissent les éthers correspondants.

On emploie, paraît-il, dans l'Orient, un mélange de bornéol et de bornéène pour combattre les affections rhumatismales.

La quatrième famille d'alcools, dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m-4}O^2$, ne renferme aucun alcool connu.

ALCOOLS DE LA CINQUIÈME FAMILLE

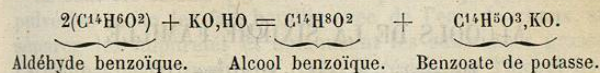
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.

Les alcools de cette famille sont désignés sous le nom d'*alcools aromatiques*. Nous en examinerons les deux principaux termes : l'alcool benzoïque et l'alcool cuminique.

Alcool benzoïque ou benzylique, $C^{14}H^{10}O^2$.

Cet alcool se prépare au moyen de l'essence d'amandes amères, qui est formée en majeure partie par de l'aldéhyde benzoïque.

Cette aldéhyde benzoïque, traitée par une dissolution alcoolique de potasse, sous l'influence d'une douce chaleur, se dédouble en alcool benzoïque et en benzoate de potasse.



Pour effectuer cette opération, on mélange 1 volume d'essence d'amandes amères avec 1 volume d'alcool et 6 volumes d'une solution alcoolique de potasse saturée. Bientôt la température s'élève et la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer du benzoate de potasse. On distille alors au bain-marie pour chasser l'alcool, puis on reprend par l'eau, qui dissout le benzoate de potasse, et enfin on traite par l'éther pour dissoudre l'alcool benzoïque. L'éther est éliminé par distillation, et l'huile brune obtenue est rectifiée sur de la potasse.

L'alcool benzoïque est un liquide oléagineux, incolore, très-réfringent, d'une odeur agréable, rappelant celle des amandes amères. Sa densité à 0° est 1,063; il bout à 207° .

Les agents oxydants, tels que l'acide chromique, ou l'acide azotique étendu, changent cet alcool d'abord en aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^8O^2$, puis en acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$.

Traité par l'acide chlorhydrique, il forme l'*éther chlorhydrobenzoïque* ou *chlorure de benzyle*, $C^{14}H^7Cl$, liquide très-réfringent, doué d'une odeur forte, bouillant à 175° .