

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

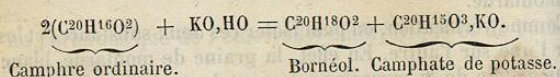
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

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.

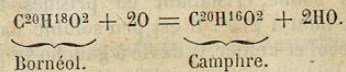
M. Berthelot a préparé artificiellement le bornéol à l'aide du camphre ordinaire, en fixant sur cette substance 2 équivalents d'hydrogène. Pour cela, il a chauffé du camphre des laurinéés à 180° , dans des tubes scellés, avec une solution alcoolique de potasse. Il se produit du bornéol et du camphate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

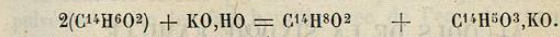
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.

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.



Aldéhyde benzoïque. Alcool benzoïque. 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, $C^{14}H^6O^2$, puis en acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$.

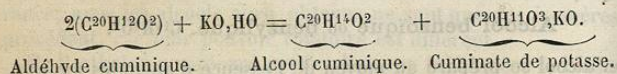
Traité par l'acide chlorhydrique, il forme l'*éther chlorhydrobenzoïque* ou *chlorure de benzyle*, $C^{14}H^7Cl$, liquide très-réfringent, doué d'une odeur forte, bouillant à 175° .

Chauffé avec un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique, il donne l'éther acétobenzoique, $C^6H^5O^3, C^{14}H^7O$, liquide possédant une odeur très-aromatique, bouillant à 200° .

Chauffé en tubes scellés à 125° avec de l'acide borique fondu et pulvérisé, il donne un liquide à reflets bleuâtres, bouillant vers 310° ; c'est l'éther benzoïque, $C^{28}H^{14}O^2$.

Alcool cuminique. $C^{20}H^{14}O^2$.

Cet alcool s'obtient, en suivant une marche toute semblable à celle qui nous a donné l'alcool précédent, à l'aide de l'essence de cumin, laquelle se prépare en distillant les graines de cumin avec de l'eau. L'essence de cumin n'est autre chose que de l'aldéhyde cuminique; traitée par une solution alcoolique de potasse, elle se dédouble en alcool cuminique et en cuminate de potasse :



L'alcool cuminique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique faible, bouillant à 243° . Toutes ses propriétés sont analogues à celles de l'alcool benzoïque.

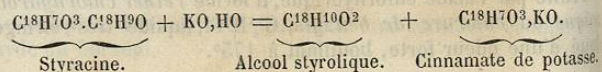
ALCOOLS DE LA SIXIÈME FAMILLE

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.

Alcool styrolique ou cinnamique ou styrone. $C^{18}H^{10}O^2$.

On prépare l'alcool styrolique à l'aide de la styracine, qui n'est autre chose que l'éther cinnamique de l'alcool styrolique. La styracine existe dans le styrax liquide et dans le baume du Pérou. Pour l'extraire, on distille le styrax liquide avec de l'eau, ce qui enlève le styrolène; le résidu est agité avec une solution de soude, pour le débarrasser de l'acide cinnamique libre qu'il contient; enfin, le produit est traité d'abord par l'alcool froid, qui dissout diverses matières étrangères, et ensuite par l'alcool bouillant qui dissout la styracine et l'abandonne sous forme de cristaux aiguillés, fusibles à 44° .

Pour obtenir l'alcool styrolique au moyen de la styracine, on décompose cet éther par une solution concentrée de potasse.



En soumettant à la distillation, l'alcool styrolique passe avec la vapeur d'eau. On sépare l'alcool en saturant l'eau de sel marin; il vient se réunir à la surface du liquide une couche huileuse qui ne tarde pas à se concréter.

L'alcool styrolique se présente sous forme d'aiguilles soyeuses; il possède une odeur agréable, rappelant celle des jacinthes. Il fond à 33° et bout à 260° . Il est assez soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

L'oxygène de l'air, en présence du noir de platine, le convertit en aldéhyde styrolique (essence de cannelle), $C^{18}H^8O^2$, puis, en acide cinnamique, $C^{18}H^8O^4$.

On obtient facilement les éthers chlorhydrique, iodhydrique, etc., de cet alcool.

Alcool cholestérique ou cholestérine. $C^{52}H^{44}O^2$.

La cholestérine a été découverte par M. Chevreul dans la bile de l'homme et des animaux. C'est un des produits de la désassimilation de la substance nerveuse; aussi est-elle fort répandue dans l'économie animale: elle existe dans le sang, dans le liquide des kystes, etc.; elle constitue presque exclusivement certains calculs biliaires.

Ce sont ces calculs que l'on utilise pour sa préparation: on les pulvérise et on les fait bouillir avec de l'eau de chaux, afin de séparer les impuretés et notamment les substances grasses qui l'accompagnent; ensuite on traite le résidu par l'alcool bouillant ou l'éther, qui dissolvent la cholestérine et l'abandonnent sous forme cristalline par évaporation.

La cholestérine cristallise en prismes rectangulaires obliques aplatis, d'un aspect brillant et micacé. Elle fond à 137° et ne peut être distillée sans décomposition. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, mais se dissout facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

M. Berthelot a montré que la cholestérine est un véritable alcool en produisant un certain nombre de ses éthers.

Ainsi, en traitant ce produit par le perchlorure de phosphore, il a obtenu l'éther chlorhydrique de l'alcool cholestérique ou *chlorure de cholestéryle*, $C^{52}H^{43}Cl$.

Les éthers acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., de la cholestérine ont été également obtenus en chauffant pendant douze heures environ, à 200° , en tubes scellés, la cholestérine avec ces différents acides.

PHÉNOLS

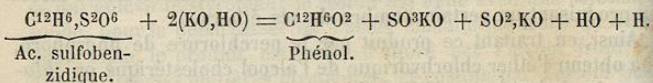
A côté des alcools, on peut placer une série de composés, qui sont susceptibles, comme eux, de former avec les acides des produits tout à fait comparables aux éthers, mais qui en diffèrent en ce que, par oxydation, ils ne donnent ni aldéhydes, ni acides correspondants, et, sous l'influence des agents de déshydratation, ils ne se dédoublent pas en hydrocarbures et en eau. On a donné à ces composés le nom de *phénols*.

En faisant agir sur les phénols du chlore, du brome, de l'acide nitrique, on peut remplacer une partie de leur hydrogène par une proportion équivalente de chlore, de brome, de vapeur nitreuse, ce qui n'a pas lieu avec les alcools ordinaires. En outre, les phénols se combinent directement avec les bases en formant des composés salins.

De même que les alcools précédents, les phénols peuvent être rattachés aux carbures d'hydrogène et se préparer à l'aide de ces binaires; toutefois, jusqu'ici, on ne connaît pas de phénols dérivant des hydrocarbures des quatre premières familles.

La méthode qui permet d'obtenir les phénols à l'aide des carbures d'hydrogène, méthode due à MM. Wurtz, Dusart et Kekulé et que nous avons déjà indiquée en parlant de la benzine (voir page 68) consiste à combiner ces carbures avec l'acide sulfurique, puis à chauffer le composé ainsi produit vers 250° avec de l'hydrate de potasse.

Ainsi avec la benzine $C^{12}H^6$, l'acide sulfurique forme l'acide sulfobenzidique, $C^{12}H^6, S^2O^6$; cet acide, chauffé avec de la potasse, donne du phénol, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène et qu'il se produit du sulfate et du sulfite de potasse :



On connaît des phénols monoatomiques, diatomiques et triatomiques; mais nous ne parlerons maintenant que des phénols monoatomiques.

Nous prendrons comme type de ces derniers celui dont la formule $C^{12}H^6O^2$ est la plus simple, et qui, découvert par Runge dans le goudron de houille, reçut d'abord le nom d'*acide carbolique*,

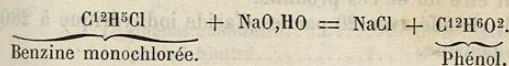
puis d'*acide phénique*, et enfin de *phénol*, nom qui depuis a servi à désigner tous les composés analogues obtenus postérieurement.

Phénol ou acide phénique. $C^{12}H^6O^2$.

Ce corps a été surtout étudié par Laurent, qui lui reconnut certaines propriétés des alcools, notamment celle de fournir des éthers avec les acides.

Nous avons indiqué plus haut comment le phénol peut être obtenu au moyen de la benzine, le phénol, $C^{12}H^6O^2$ présentant à l'égard de la benzine, $C^{12}H^6$, les mêmes relations qui existent entre l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, et le formène C^2H^4 .

On peut encore obtenir le phénol en faisant réagir la potasse ou la soude caustique sur la benzine monochlorée, ou chlorure de phényle, à la température de 320°, en vase clos, comme l'ont indiqué MM. Dusart et Bardy :



Le phénol existe dans le castoréum, qui lui doit son odeur, et, paraît-il, dans l'urine des herbivores. Il se forme dans la distillation du bois et de la houille, et constitue en grande partie la créosote.

Le phénol s'extrait des huiles de goudron de houille, qui passent à la distillation entre 120° et 190°. On agite ces huiles avec une lessive concentrée de soude, qui dissout le phénol et n'agit pas sur les carbures d'hydrogène. La solution alcaline est alors décantée, puis décomposée par un acide; celui-ci met le phénol en liberté sous forme d'une couche huileuse facile à séparer, que l'on dessèche sur du chlorure de calcium et que l'on distille en recueillant ce qui passe entre 185° et 190°. Le produit refroidi au-dessous de 10° donne des cristaux que l'on égoutte.

Propriétés. — Le phénol cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles vers 41°; il bout à 187°. Sa densité est 1,065 à 18°. Il se colore assez souvent sous l'influence de la lumière, par suite de la présence de substances étrangères, difficiles à séparer complètement.

Il possède une odeur caractéristique et une saveur brûlante. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Au contact de l'air, il en absorbe l'humidité et se liquéfie. Il peut former avec l'eau un hydrate cristallisable.

Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il est neutre au papier de tournesol; il n'a pas d'action sur les carbonates alcalins. Les

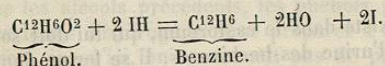
combinaisons qu'il forme avec les bases sont peu stables, sauf le phénate de potasse : à la température de l'ébullition, le phénol et la base se séparent.

Lorsqu'on fait agir du chlorure de chaux sur du phénol additionné d'un peu d'ammoniaque, il se produit une coloration bleue caractéristique.

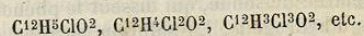
Le phénol est un caustique qui attaque la peau; il détermine la coagulation de l'albumine. Par suite de ces propriétés, il détruit les organismes inférieurs et préserve les substances animales de la putréfaction. Aussi est-il employé en solution étendue ou combiné avec la soude dans le pansement des plaies et dans le traitement de plusieurs affections, pour la conservation des cadavres dans les salles de dissection, pour assainir les salles d'hôpitaux, etc.

Traité par des agents d'oxydation, le phénol donne des produits résineux mal connus jusqu'ici. L'*acide rosolique*, matière colorante rouge, paraît être un de ces produits.

Le phénol, chauffé avec 20 parties d'acide iodhydrique à 280°, reproduit la benzine.



Le chlore attaque facilement le phénol et donne naissance à des produits de substitution qui jouissent de propriétés acides; on obtient ainsi des *phénols monochloré, bichloré, trichloré*, etc. :



Le brome se comporte de même.

L'acide sulfurique concentré dissout le phénol à la température ordinaire; il se forme un acide sulfoconjugué, analogue à l'acide sulfovinique.

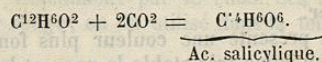
Ce composé donne avec le cyanure de potassium du *cyanure de phényle*, $C^{12}H^5C^2Az$; avec l'acétate de soude de l'*acétate de phényle* $C^4H^3O^3, C^{12}H^5O$.

Le perchlorure de phosphore, chauffé avec le phénol, produit du *chlorure de phényle*, $C^{12}H^5Cl$, correspondant au chlorure d'éthyle, C^2H^5Cl . Le perbromure de phosphore engendrerait du *bromure de phényle*. $C^{12}H^5Br$.

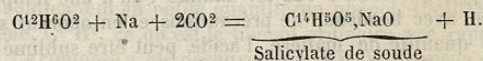
Lorsqu'on chauffe à 100° en vases clos de l'éther méthyliodhydrique avec du phénate de soude, on obtient du *phénol méthylique*, $C^{12}H^5(C^2H^3)O^2$, composé qui ne diffère du phénate de soude que par la substitution du radical méthyle au sodium. On préparerait de même du *phénol éthylique, propylique*, etc., en remplaçant

dans l'opération précédente l'éther méthyliodhydrique, par l'éther éthyliodhydrique, propyliodhydrique, etc.

On peut obtenir facilement une combinaison du phénol avec l'acide carbonique, qui n'est autre chose que l'*acide salicylique* :



Il suffit pour cela de faire passer un courant d'acide carbonique dans du phénol, auquel on a ajouté du sodium :



Action de l'acide azotique. — L'acide azotique concentré, en agissant sur le phénol, suivant la durée de la réaction, peut donner naissance à trois dérivés nitrés différents :

Le phénol mononitré.....	$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$,
le phénol binitré.....	$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2$,
et le phénol trinitré.....	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

Ces composés jouissent de propriétés acides. Nous ne parlerons que du phénol trinitré, le plus important des trois, et connu depuis longtemps sous le nom d'*acide picrique*.

Acide picrique. $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

Ce corps a été découvert par Haussmann en 1788, en faisant agir l'acide azotique sur l'indigo; plus tard, Welter l'obtint également en traitant la soie par le même acide. On l'appelait alors *amer d'indigo, amer de Welter*. Ce produit fut l'objet d'importantes recherches de la part de MM. Dumas et Liebig, qui en établirent la composition, puis de M. Chevreul, qui montra que cet acide devait être un composé nitré. Enfin, ce fut Laurent qui observa la production de cet *acide picrique* ou *carbazotique*, comme on le nommait encore, dans l'action de l'acide azotique sur le phénol, et qui en détermina la constitution exacte.

On prépare l'acide picrique en faisant bouillir le phénol avec l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide hypoazotique; en concentrant la liqueur, l'acide picrique cristallise. Pour purifier le produit, on le dissout dans une solution ammoniacale, et on fait cristalliser le picrate d'ammoniaque. Ce sel est ensuite décomposé par l'acide nitrique; l'acide picrique peu soluble se précipite.

On peut encore obtenir l'acide picrique par l'action de l'acide azotique sur la résine *acaroides*, résine du *xanthorrhœa hastilis*.

L'acide picrique affecte la forme de lamelles brillantes, d'un jaune clair, d'une saveur excessivement amère. Il exige pour se dissoudre 160 fois son poids d'eau froide; il est assez soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa dissolution présente une couleur plus foncée que les cristaux; elle teint en jaune très-stable la peau et les fibres d'origine animale; on l'emploie pour teindre la soie: 1 gramme d'acide picrique suffit pour colorer 1 kilogramme de soie.

L'acide picrique fond à 122°,5. Chauffe-t-on à une température plus élevée, avec beaucoup de précautions et en opérant sur une très-petite quantité de matière, l'acide peut être sublimé; mais, lorsqu'on chauffe un peu brusquement, ce corps détonne violemment.

L'acide picrique forme avec les bases des sels jaunes; comme lui, ils font explosion par la chaleur.

Le picrate de potasse, $C^{12}H^3(AzO^2)^3O, KO$, cristallise en fines aiguilles jaunes; il est très-peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que la 250^e partie de son poids à 15°, et insoluble dans l'alcool. Par suite de la faible solubilité de ce sel, on emploie quelquefois l'acide picrique comme réactif des sels de potasse.

Le picrate de potasse, mélangé à du chlorate de potasse forme une poudre brisante employée pour les torpilles.

Le mélange de picrate d'ammoniaque et de salpêtre constitue la *poudre picrique*, plus puissante que la poudre ordinaire.

En faisant agir sur l'acide picrique des agents réducteurs, on peut remplacer un, deux ou trois équivalents d'acide hypoazotique du phénol trinitré par un, deux ou trois équivalents du composé AzH^2 , qu'on appelle l'*amidogène*. Ainsi le sulfhydrate d'ammoniaque ou encore le mélange de chaux et de sulfate de protoxyde de fer transforme l'acide picrique d'abord en *acide picramique* ou *acide amidophénique binitré*, $C^{12}H^3(AzO^2)^2(AzH^2)O^2$. Un excès de sulfhydrate d'ammoniaque donne l'*acide amidophénique mononitré*, $C^{12}H^3(AzO^2)(AzH^2)^2O^2$. Enfin l'acide iodhydrique ou un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique fournit la *picramine* ou *triamidophénol*, $C^{12}H^3(AzH^2)^3O^2$.

L'acide picramique se présente sous forme d'aiguilles rouge-grenat très-brillantes, qui pulvérisées offrent une coloration rouge-orange. Il est à peine soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Comme l'acide picrique, il teint sans mordant la laine et la soie.

Sous l'influence du cyanure de potassium, l'acide picrique se transforme en *acide isopurpurique*, auquel on attribue la composition $C^{16}H^5Az^5O^{12}$, et qui n'est connu qu'à l'état de sels, car il se

décompose dès qu'on cherche à l'isoler. L'isopurpurate de potasse, auquel on donne naissance dans la préparation précédente, cristallise en lamelles rouge-brun, avec reflets verts; il n'est presque pas soluble dans l'eau; il est plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il détone violemment par le choc. Ses solutions offrent une belle couleur rouge; on l'a utilisé dans la teinture.

Crésylols. $C^{14}H^{10}O^2$.

Les huiles lourdes provenant de la distillation du goudron de houille contiennent en petite quantité un phénol, $C^{14}H^{10}O^2$, qui est au toluène, $C^{14}H^8$, ce qu'est le phénol ordinaire par rapport à la benzine. Ce composé a été découvert par MM. Williamson et Fairlie. Il existe également dans le goudron de bois.

On se procure plus facilement ce phénol en employant la méthode générale précédemment indiquée, qui consiste à chauffer vers 250° l'acide sulfotoluénique, $C^{14}H^8S^2O^6$, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le toluène, avec le double de son poids de potasse caustique en morceaux. Le produit obtenu est repris par l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique, qui détermine la séparation du crésylol.

On obtient ainsi deux composés isomères, l'un solide, sous forme de cristaux blancs, fondant à 34°,5 et bouillant à 202°, l'autre liquide, bouillant entre 190° et 198°.

Les crésylols présentent toutes les propriétés du phénol; sous l'influence du chlore et de l'acide azotique, ils donnent naissance à des produits de substitution analogues.

Le *jaune Victoria* ou *orange d'aniline*, que l'on rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre rouge et qui est employé dans la teinture en jaune est un binitrocrésylate alcalin.

Xylénols. $C^{10}H^{10}O^2$.

En soumettant à l'action de la potasse caustique en fusion l'acide sulfoxylénique, que l'on obtient en traitant le xylène par l'acide sulfurique concentré, on donne naissance, comme précédemment à deux produits isomères: l'un, se présentant sous forme de lames brillantes, d'un aspect nacré, fusible à 75°, bouillant à 213°,5 et l'autre, liquide, bouillant à 211°,5, tous deux jouissant de toutes les propriétés caractéristiques du phénol.

Thymol. $C^{20}H^{14}O^2$.

Ce composé existe dans l'essence de thym. M. Lallemand, à

qui l'on en doit la découverte, l'a extrait en agitant cette essence avec une solution concentrée de soude caustique, puis en décomposant la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique. Le thymol se sépare; on n'a plus alors qu'à le distiller.

Le thymol est un corps solide, cristallisant en tables rhomboidales transparentes, d'une odeur agréable. Il fond à 44° et bout à 230°. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Ses réactions sont analogues à celles du phénol. Comme lui, il forme avec les bases des composés cristallisables; il donne avec le chlore et le brome des produits de substitution; avec l'acide azotique, deux dérivés nitrés: le *thymol binitré*, $C^{20}H^{12}(AzO^+)^2O^2$, et le *thymol trinitré*, $C^{20}H^{11}(AzO^+)^3O^2$.

Naphtols.

Nous avons vu (voy. page 77) que la naphthaline peut former avec l'acide sulfurique plusieurs acides sulfoconjugués: deux acides sulfonaphtaliques, isomères, $C^{20}H^8, S^2O^6$, et l'acide disulfonaphtalique $C^{20}H^8, 2S^2O^6$. Ces composés, chauffés à 250° avec de la potasse en morceaux, suivant la méthode générale de MM. Wurtz et Dusart, fournissent deux *naphtols* isomères, $C^{20}H^8O^2$, et l'*oxynaphtol*, $C^{20}H^8O^4$, qui présentent toutes les principales propriétés du phénol.

Le premier naphtol cristallise en aiguilles blanches, brillantes, fondant à 94°, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse, au contact du chlorure de chaux, se colore en violet intense.

Traité par l'acide sulfurique concentré, il donne de l'acide *sulfonaphtolique*. Cet acide, mélangé à de l'acide nitrique, prend une coloration rouge et bientôt il se sépare du *binitronaphtol* ou *jaune de Martius*, lequel sert à teindre en jaune foncé la soie et la laine.

Le second naphtol, appelé *paranaphtol*, cristallise en lamelles brillantes, fondant à 122°. Sa solution aqueuse prend une coloration jaunâtre avec le chlorure de chaux. Il se combine également avec l'acide sulfurique, mais l'acide azotique agit difficilement sur ce composé.

ALDÉHYDES

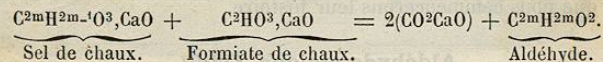
Les *aldéhydes* sont des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui dérivent des alcools par élimination d'hydrogène, et qui, inversement, régénèrent les alcools par fixation d'hydrogène.

Si nous considérons les alcools de la première famille, dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m+2}O^2$, les aldéhydes que nous pourrions en faire dériver auront pour composition $C^{2m}H^{2m}O^2$, tandis que les acides qui leur correspondent seront représentés par $C^{2m}H^{2m}O^4$. Les aldéhydes sont donc intermédiaires entre les alcools et les acides correspondants.

Partant de cette considération, nous aurons deux méthodes générales de préparation de ces composés: ou bien nous oxydons l'alcool, ou bien nous réduisons l'acide correspondant.

Pour oxyder les alcools, on peut faire agir sur ceux-ci l'air atmosphérique, en présence du noir de platine, ou encore on les soumet à l'influence d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse.

Pour préparer une aldéhyde par réduction de l'acide qui lui correspond, on chauffe le sel de chaux que forme cet acide, mélangé bien intimement avec du formiate de chaux:



Cette dernière méthode, due à Piria, permet d'obtenir les aldéhydes dont les alcools sont inconnus, ou dont la préparation offre des difficultés.

Les aldéhydes, en fixant deux équivalents d'hydrogène, régénèrent les alcools qui leur ont donné naissance; on peut obtenir ce résultat en les traitant par l'amalgame de sodium, en présence de l'acide chlorhydrique. Comme la nature nous fournit certaines aldéhydes, on réalisera de la sorte la production des alcools qui leur correspondent.

Les aldéhydes, en fixant deux équivalents d'oxygène, sous l'in-

fluence des agents d'oxydation, donnent naissance aux acides correspondants.

Toutes les aldéhydes, agitées avec une solution saturée de bisulfite de soude, forment avec ce sel des combinaisons définies et cristallisables, peu solubles dans un excès du réactif. L'addition d'un acide ou d'un alcali suffit pour détruire ces combinaisons et mettre les aldéhydes en liberté.

L'ammoniaque s'unit à un grand nombre d'aldéhydes.

L'acide sulfhydrique, en agissant sur les aldéhydes, produit des composés, qui diffèrent de celles-ci en ce que leur oxygène a été remplacé par du soufre.

En faisant réagir sur les aldéhydes du perchlorure de phosphore, celles-ci échangent leur oxygène contre une quantité équivalente de chlore, et deviennent isomères des éthers chlorhydriques monochlorés des alcools correspondants.

Les aldéhydes se polymérisent avec une grande facilité, soit spontanément, soit sous des influences très-faibles. En présence de certains agents, comme l'acide chlorhydrique ou certains métaux, cette condensation se produit avec élimination d'eau.

Comme aux différents alcools, dont nous nous sommes occupés précédemment, correspondent autant d'aldéhydes, nous conserverons pour ces derniers composés la même division en familles qui nous a servi pour l'étude des alcools.

PREMIÈRE FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^2$.

Nous prendrons pour type des aldéhydes de la première famille l'aldéhyde vinique, qui a été la mieux étudiée, et c'est par elle que nous commencerons leur histoire.

Aldéhyde vinique. $C^4H^4O^2$.

Ce composé a été découvert par Dœbereiner en 1821; Liébig l'obtint ensuite à l'état de pureté et en étudia les propriétés caractéristiques.

Préparation. — L'aldéhyde prend naissance lorsqu'on déshydrogène partiellement l'alcool, ce qu'on réalise en soumettant celui-ci à l'influence de réactifs oxydants peu énergiques, comme le mélange d'acide sulfurique étendu et de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse, l'eau de chlore, etc.

Le mode de préparation indiqué par Liébig est le suivant : On

chauffe dans une cornue spacieuse 3 parties d'acide sulfurique, 2 parties d'eau, 2 parties d'alcool et 3 parties de bioxyde de manganèse. Le produit de la distillation, que l'on recueille dans un récipient entouré de glace, est fort complexe : il contient de l'aldéhyde, de l'alcool, de l'eau, de l'éther ordinaire, des éthers acétique et formique, de l'acétal, etc. Pour en retirer l'aldéhyde, on rectifie ce mélange au bain-marie, à une température inférieure à 50°, et on reçoit le liquide qui distille dans de l'éther bien refroidi, dans lequel on fait arriver un courant de gaz ammoniac sec. Dans ces conditions, il se produit une combinaison d'aldéhyde et d'am-

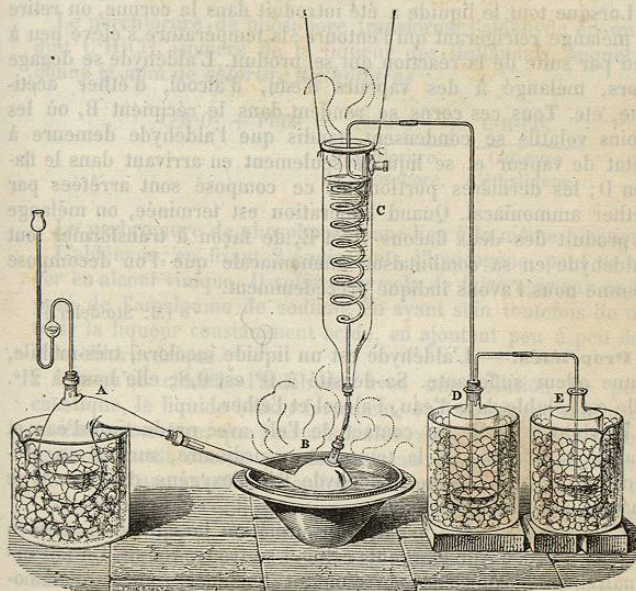


Fig. 14.

moniaque, qui, étant insoluble dans l'éther, se dépose sous forme cristalline. Ces cristaux, après avoir été lavés avec de l'éther, sont décomposés dans une cornue par de l'acide sulfurique étendu. Le liquide qui distille ne renferme plus alors que de l'aldéhyde et de l'eau, dont on se débarrasse en faisant digérer le produit sur du chlorure de calcium fondu, puis le distillant de nouveau au bain-marie, à une température inférieure à 30°.

On peut préparer l'aldéhyde d'une manière plus commode en opérant ainsi : On introduit dans une grande cornue tubulée A

(fig. 14) 150 parties de bichromate de potasse concassé; la cornue est plongée dans un mélange réfrigérant. Par un tube à entonnoir qui s'engage dans la tubulure de la cornue, on fait arriver peu à peu un mélange fait à l'avance de 150 parties d'alcool, 600 parties d'eau et 200 parties d'acide sulfurique. Le col de la cornue s'engage dans un récipient tubulé B, surmonté d'un serpentín C; le récipient B et le serpentín C sont entourés d'eau chauffée à 40 ou 50°. Le serpentín communique par un tube avec un flacon D plongé dans un mélange réfrigérant, puis avec un second E contenant de l'éther anhydre saturé de gaz ammoniac.

Lorsque tout le liquide a été introduit dans la cornue, on retire le mélange réfrigérant qui l'entoure; la température s'élève peu à peu par suite de la réaction qui se produit. L'aldéhyde se dégage alors, mélangé à des vapeurs d'eau, d'alcool, d'éther acétique, etc. Tous ces corps se rendent dans le récipient B, où les moins volatils se condensent, tandis que l'aldéhyde demeure à l'état de vapeur et se liquéfie seulement en arrivant dans le flacon D; les dernières portions de ce composé sont arrêtées par l'éther ammoniacal. Quand l'opération est terminée, on mélange le produit des deux flacons D et E, de façon à transformer tout l'aldéhyde en sa combinaison ammoniacale que l'on décompose comme nous l'avons indiqué précédemment.

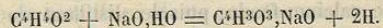
(M. Stœdeler.)

Propriétés. — L'aldéhyde est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur suffocante. Sa densité à 0° est 0,8; elle bout à 21°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'aldéhyde brûle au contact de l'air avec production d'eau et d'acide carbonique. A la température ordinaire, surtout en présence du noir de platine, l'aldéhyde fixe l'oxygène de l'air et se change en acide acétique.

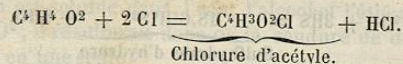
L'aldéhyde subit la même transformation lorsqu'on la met en contact avec l'oxyde d'argent; celui-ci se trouve réduit. On fait ordinairement l'expérience en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque à un mélange d'aldéhyde et d'azotate d'argent; si l'on chauffe légèrement, il vient se former une couche brillante d'argent métallique, adhérente aux parois du ballon qui contient le mélange.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'aldéhyde sur de la soude ou de la chaux sodée, chauffée au rouge, il se dégage de l'hydrogène et en même temps il se forme de l'acétate de soude :

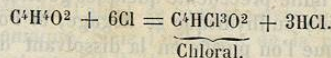


Le chlore, en agissant sur l'aldéhyde, donne naissance à du chlorure d'acétyle, $C^2H^3O^2Cl$, et en même temps à un composé

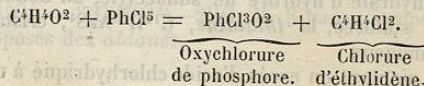
$C^2H^3O^2Cl$, qui peut être considéré comme une combinaison de chlorure d'acétyle avec l'aldéhyde, $C^2H^3O^2Cl$, $C^2H^4O^2$.



Poursuit-on l'action du chlore, on obtient le chloral :



Le perchlorure de phosphore transforme l'aldéhyde en un produit $C^2H^4Cl^2$, isomère de la liqueur des Hollandais, auquel on a donné le nom de chlorure d'éthylidène :



Le perbromure de phosphore donne lieu à la même réaction.

L'aldéhyde, en fixant 2 équivalents d'hydrogène, peut se changer en alcool vinique. Il suffit pour cela de faire agir sur ce composé de l'amalgame de sodium, en ayant soin toutefois de maintenir la liqueur constamment acide, en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on chauffe l'aldéhyde avec une solution de potasse caustique, le liquide brunit fortement, et il se sépare une matière résineuse noirâtre, que l'on a nommée *résine d'aldéhyde*. Ce même produit paraît encore prendre naissance lorsqu'on abandonne à elle-même une solution alcoolique de potasse caustique.

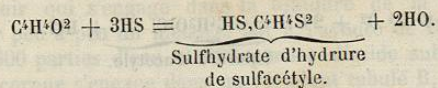
L'ammoniaque s'unit directement à l'aldéhyde en formant l'*aldéhyde-ammoniacale*, $C^2H^4O^2, AzH^3$, belle substance cristallisée en rhomboédres, fusible vers 75°, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, et se conservant assez bien quand elle est sèche.

L'aldéhyde forme avec le bisulfite de soude un composé cristallin, insoluble dans un excès de bisulfite, mais soluble dans l'eau. Il suffit de traiter cette combinaison par une solution de soude pour la détruire et remettre l'aldéhyde en liberté, l'aldéhyde ne s'unissant pas aux sulfites neutres.

Les composés que forme l'aldéhyde avec l'ammoniaque et les bisulfites alcalins sont utilisés pour séparer l'aldéhyde des autres produits avec lesquels elle peut se trouver mélangée.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution aqueuse d'aldéhyde, le liquide se trouble bientôt et laisse

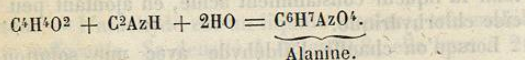
déposer une substance huileuse, d'une odeur infecte, à laquelle on a donné le nom de *sulfhydrate d'hydrure de sulfacétyle* :



Si l'on ajoute à l'huile précédente quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de l'acide sulfhydrique se dégage, et l'on obtient une masse cristalline que l'on purifie en la dissolvant dans l'alcool et en la faisant recristalliser. Ces cristaux sont l'*hydrure de sulfacétyle*, $C^2H^2S^2$; c'est de l'aldéhyde dans laquelle l'oxygène a été remplacé par du soufre.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans la dissolution du sulfhydrate d'hydrure de sulfacétyle, on donne naissance à une base sulfurée, la *thialdine*, $C^{12}H^{13}AzS^4$, cristallisant en prismes volumineux.

Enfin, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à un mélange de 1 partie d'acide cyanhydrique et de 2 parties d'aldéhyde-ammoniacale, sous l'action de la chaleur, il se forme le chlorhydrate d'une base, qui a reçu le nom d'*alanine*. Cette base, qui cristallise sous forme de prismes obliques à base rhombe, a pour formule : $C^6H^7AzO^4$. Sa formation peut s'expliquer ainsi :



Polymères de l'aldéhyde. — L'aldéhyde, en présence d'une petite quantité de différentes substances, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc., se transforme, à la température ordinaire, en un corps solide, fusible à $10^{\circ},5$, bouillant à 124° , qui aurait pour composition $C^{12}H^{12}O^6$. Ce composé, qui résulterait de la soudure de trois molécules d'aldéhyde en une seule, a reçu le nom de *paraldéhyde*.

Si l'on cherche à distiller la paraldéhyde avec quelques gouttes des acides précédents, qui ont déterminé sa formation, elle repasse à l'état d'aldéhyde.

Ces mêmes acides, agissant sur l'aldéhyde à une température inférieure à 0° , la changent en un produit solide et cristallisé, insoluble dans l'eau, qui paraît être un autre polymère de l'aldéhyde; c'est la *métaldéhyde*.

Comme la paraldéhyde, la métaldéhyde se transforme en aldéhyde lorsqu'on la chauffe avec un peu d'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique à basse température, non plus sur l'aldéhyde seule, mais sur un mélange d'aldéhyde et

d'eau, on obtient, comme l'a indiqué M. Wurtz, un produit tellement visqueux à 0° , qu'il ne s'écoule pas lorsqu'on retourne le vase qui le renferme. Ce composé, qui par la chaleur devient liquide, qui est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, a pour formule $C^8H^8O^4$; il résulterait donc de la soudure de deux molécules d'aldéhyde en une seule.

Il a reçu le nom d'*aldol*, pour rappeler qu'il jouit tout à la fois des propriétés d'un aldéhyde et des propriétés d'un alcool.

Comme l'aldéhyde, l'aldol se combine avec le bisulfite de soude et avec l'ammoniaque. Sous l'influence de la chaleur, il se double en eau et en aldéhyde crotonique.

Enfin, en chauffant l'aldéhyde en tubes scellés avec du zinc, on obtient des composés qui peuvent être considérés comme résultant de la soudure de deux ou d'un plus grand nombre d'équivalents d'aldéhyde avec élimination de deux équivalents d'eau. Tel est le corps $C^{12}H^{10}O^4 = 3(C^2H^2O^2) - 2HO$. M. Riban a proposé d'appeler ces composés des *aldanes*.

Aldéhyde méthylique. C^2H^2O .

Ce composé prend naissance lorsqu'on fait passer un mélange de vapeurs d'alcool méthylique et d'air atmosphérique sur des fils de platine chauffés au rouge.

L'aldéhyde méthylique est gazeuse à la température ordinaire; elle présente toutes les propriétés caractéristiques de l'aldéhyde vinique.

Aldéhydes propionique, butyrique, amylique.

Ces différentes aldéhydes peuvent être obtenues en soumettant les alcools correspondants à l'action oxydante du mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

L'*aldéhyde propionique*, $C^6H^6O^2$, est un liquide incolore, très-mobile, bouillant à 46° .

L'*aldéhyde butyrique*, $C^8H^8O^2$, peut être préparée à l'état de pureté en chauffant un mélange à équivalents égaux de butyrate et de formiate de chaux. Elle se produit encore lorsqu'on distille les matières animales, albumine, gélatine, etc., avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu.

C'est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, bouillant entre 70 et 75° . Il est peu soluble dans l'eau.

L'*aldéhyde amylique*, $C^{10}H^{10}O^2$, bout à 110° ; sa densité est $0,82$.

Aldéhydes caproïque et cœnanthylique.

L'aldéhyde caproïque, $C^{12}H^{20}O^2$, s'obtient en distillant un mélange de caproate et de formiate de chaux. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, bouillant à 121° .

L'aldéhyde cœnanthylique, $C^{14}H^{24}O^2$, prend naissance lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'huile de ricin. Le produit, qui distille dans ces conditions est agité avec du carbonate de soude, afin de séparer l'acide cœnanthylique qu'il renferme, puis on le mélange avec une solution saturée de bisulfite de soude. Il se forme alors une combinaison cristallisée d'aldéhyde cœnanthylique et de bisulfite de soude que l'on purifie et que l'on décompose ensuite par un acide.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 156° . Sa densité à 17° est 0,827.

Tous ces composés jouissent de propriétés tout à fait analogues à celles que nous avons décrites en parlant de l'aldéhyde vinique.

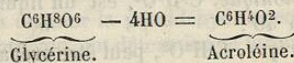
DEUXIÈME FAMILLE.

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

Aldéhyde allylique ou acroléine. $C^6H^8O^2$.

Préparation. — L'aldéhyde allylique peut être obtenue en soumettant à une oxydation ménagée l'alcool allylique C^6H^8O .

Elle se produit encore toutes les fois que l'on chauffe à une température élevée les huiles grasses ou les graisses; c'est à elle qu'est due l'odeur si désagréable qui se dégage dans ce cas. La formation de l'acroléine dans la distillation des corps gras s'explique facilement, car ce composé prend naissance lorsqu'on déshydrate la glycérine.



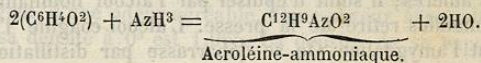
C'est à cette réaction que l'on a généralement recours pour préparer l'aldéhyde allylique : On chauffe dans une grande cornue 1 partie de glycérine avec 2 parties de bisulfate de potasse et 1,5 partie de sable; la cornue communique avec un récipient bien refroidi, dans lequel le liquide distillé se sépare en deux couches. La couche supérieure est formée par l'acroléine; on la décante, on l'agite avec de la litharge pour séparer l'acide acry-

lique qu'elle peut contenir, on la dessèche sur du chlorure de calcium, et enfin on la distille au bain-marie.

Propriétés. — L'aldéhyde allylique est un liquide incolore et très-réfringent, plus léger que l'eau, d'une odeur excessivement irritante, d'une saveur brûlante, bouillant à 52° . Elle se dissout dans 40 parties d'eau; elle est plus soluble dans l'alcool et l'éther.

À l'état de pureté, c'est un corps neutre, mais elle s'acidifie rapidement au contact de l'air. En présence des corps oxydants comme l'acide azotique, l'oxyde d'argent, etc., elle se transforme entièrement et rapidement en acide acrylique. Ajoute-t-on de l'acroléine à une solution d'azotate d'argent, bientôt ce sel laisse déposer l'argent à l'état métallique.

L'acroléine donne avec l'ammoniaque un composé solide de couleur blanche, l'acroléine-ammoniaque, avec élimination d'eau :



Le perchlorure de phosphore la change en bichlorure d'allylène, $C^6H^4Cl^2$.

L'aldéhyde allylique se modifie spontanément avec la plus grande facilité. Conservée quelque temps, même en tubes scellés, elle se transforme en une substance floconneuse blanche, qui paraît être un polymère de l'acroléine.

L'aldéhyde allylique forme des combinaisons définies avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

TROISIÈME FAMILLE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.

Aldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoïle. $C^{14}H^8O^2$.

Préparation. — L'aldéhyde benzoïque constitue la presque totalité de l'essence d'amandes amères du commerce.

Pour préparer industriellement cette essence, on soumet d'abord les amandes concassées à l'action de la presse, afin d'en extraire l'huile fixe qu'elles renferment, puis on fait macérer les tourteaux avec de l'eau; au bout de vingt-quatre heures, cette bouillie est introduite dans un alambic. On procède alors à la distillation, en faisant arriver un courant de vapeur d'eau au centre de la masse; cette vapeur entraîne l'essence, que l'on recueille dans un récipient florentin.