

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

Nous n'avons parlé jusqu'ici que d'alcools monoatomiques, c'est à-dire d'alcools susceptibles de s'unir aux acides monobasiques dans une seule proportion et à équivalents égaux. M. Berthelot, en 1854, a montré qu'il existait des alcools pouvant s'unir aux acides monobasiques suivant plusieurs proportions, pour donner plusieurs composés neutres. Ces alcools ont été nommés, à cause de cette propriété, *alcools polyatomiques*.

Il existe donc entre un alcool polyatomique et un alcool monoatomique des différences comparables à celles que l'on observe entre un acide bibasique, comme l'acide oxalique, et un acide monobasique, comme l'acide acétique. Ainsi, tandis que l'alcool vinique ne peut réagir que sur un équivalent d'acide acétique et par suite ne peut donner naissance qu'à un seul éther acétique, un alcool triatomique, comme la glycérine, pourra s'unir avec un, ou avec deux, ou enfin avec trois équivalents d'acide acétique et former par conséquent trois éthers acétiques.

De même soumis à des influences oxydantes, un alcool triatomique pourra perdre, soit deux, soit quatre, soit six équivalents d'hydrogène, et donner naissance à trois aldéhydes, et en fixant en même temps deux, quatre ou six équivalents d'oxygène, il pourra fournir trois acides différents. En un mot, un alcool triatomique produira trois fois plus de produits dérivés qu'un alcool monoatomique.

M. Berthelot ayant démontré que la glycérine devait être considérée comme un alcool triatomique, l'existence d'alcools diatomiques devenait fort probable. M. Wurtz, en 1856, est parvenu à obtenir ces derniers; et il a donné à ces composés le nom de *glycols*, pour rappeler la double analogie qui les rattache à l'alcool ordinaire d'une part, à la glycérine de l'autre.

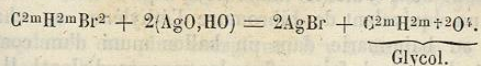
On connaît aujourd'hui six glycols, correspondant aux alcools monoatomiques de la série grasse, et en différant par 2 équivalents d'oxygène en plus :

$C^{2m}H^{2m+2}O^2$	$C^{2m}H^{2m+2}O^4$
$C^2H^6O^2$, alcool vinique.	$C^2H^6O^4$, éthylglycol.
$C^3H^8O^2$, alcool propylique.	$C^3H^8O^4$, propylglycol.
$C^4H^{10}O^2$, alcool butylique.	$C^4H^{10}O^4$, butylglycol.
$C^{10}H^{22}O^2$, alcool amylique.	$C^{10}H^{22}O^4$, amyglycol.
$C^{12}H^{26}O^2$, alcool caproïque ou hexylique.	$C^{12}H^{26}O^4$, hexylglycol.
$C^{16}H^{34}O^2$, alcool caprylique ou octylique.	$C^{16}H^{34}O^4$, octylglycol.

On n'a pas obtenu jusqu'ici le premier terme de cette série, le méthylglycol, $C^2H^4O^4$, mais on connaît plusieurs composés pouvant être regardés comme des éthers de ce glycol, et notamment le corps $C^2H^2I^2$, qui en serait l'éther iodhydrique, et que l'on prépare en chauffant vers 150° , en vases clos, de l'iodeforme avec de l'acide iodhydrique. Mais quand on traite ces éthers par une base hydratée, pour isoler le méthylglycol, celui-ci se décompose en eau et en aldéhyde méthylique, $C^2H^2O^2$.

On ne connaît non plus, jusqu'à présent, aucun glycol correspondant aux alcools de la série aromatique.

Les glycols, dont nous avons donné ci-dessus le tableau, peuvent tous s'obtenir en partant de l'éthylène et de ses homologues supérieurs. Ces carbures, dont la formule générale est $C^{2m}H^{2m}$, ont la propriété, comme on sait, de se combiner avec 2 molécules de brome, pour former la liqueur des Hollandais bromée ou ses homologues, $C^{2m}H^{2m}Br^2$; ces composés, traités par l'oxyde d'argent hydraté, donnent du bromure d'argent et un glycol :

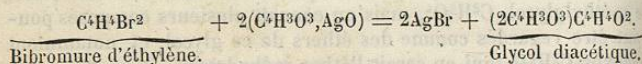


Nous avons vu que Gerhardt a considéré les alcools monoatomiques comme dérivant d'une molécule d'eau $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} O^2$, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène avait été remplacé par un carbure $C^{2m}H^{2m+1}$; de même il a fait dériver les glycols de deux molécules d'eau réunies en une seule, $\begin{matrix} H^2 \\ | \\ H^2 \end{matrix} O^4$, dans lesquelles deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par des carbures $C^{2m}H^{2m}$. Ces carbures, qui ne sont autres que l'éthylène et ses homologues, tiennent ainsi la place de deux molécules d'hydrogène; la diatomicité de ces carbures ne doit point surprendre, puisque, comme nous venons de le rappeler, ils se combinent à 2 équivalents de chlore, de brome, etc., pour former $C^{2m}H^{2m}Cl^2$, $C^{2m}H^{2m}Br^2$, etc. En même temps, les deux autres équivalents d'hydrogène de la double molécule d'eau $\begin{matrix} H^2 \\ | \\ H^2 \end{matrix} O^4$, restant disponibles, et pouvant

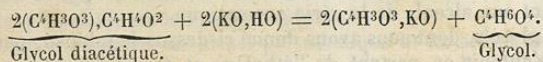
être remplacés par des radicaux simples ou composés, on comprend que les glycols puissent donner deux fois plus de produits dérivés que les alcools monoatomiques.

Ethylglycol ou glycol vinique. $C^4H^6O^4$.

Préparation. — M. Wurtz a obtenu le glycol en faisant réagir le bibromure d'éthylène, ou liqueur des Hollandais bromée, $C^2H^4Br^2$, sur l'acétate d'argent :



Il a obtenu ainsi l'éther diacétique du glycol, ou *glycol diacétique*. Cet éther, traité par la potasse hydratée, se décompose à la manière des éthers composés ordinaires, et donne de l'acétate de potasse et du glycol :



M. Atkinson a montré qu'on peut remplacer, dans la préparation de l'éther diacétique du glycol, l'acétate d'argent par l'acétate de soude en solution alcoolique. Dès lors, le procédé de préparation que l'on suit aujourd'hui est le suivant :

On dissout dans l'alcool faible deux équivalents d'acétate de soude et un équivalent de bibromure d'éthylène; on chauffe le mélange au bain-marie dans un ballon muni d'un condenseur ascendant, de façon à faire refluer les vapeurs d'alcool. Il se produit du bromure de sodium, de l'acétate d'éthyle et du glycol monoacétique.

Quand le dépôt de bromure de sodium cesse d'augmenter, on décante la liqueur; on distille au bain-marie pour chasser l'alcool et l'acétate d'éthyle, puis au bain d'huile en recueillant ce qui passe entre 140° et 250° . Le produit recueilli entre ces limites de température est formé principalement de glycol monoacétique. On décompose cet éther en le chauffant à 100° , pendant quelques heures, avec de l'eau de baryte; on se débarrasse de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre, on évapore au bain-marie pour séparer la plus grande partie de l'acétate de baryte formé, et on en achève la précipitation en reprenant par l'alcool absolu.

La solution alcoolique est alors distillée, d'abord au bain-marie pour chasser l'alcool, puis au bain d'huile pour recueillir le glycol.

qui commence à passer au-dessus de 140° . En rectifiant le produit, on l'obtient à l'état de pureté.

Propriétés. — Le glycol est un liquide incolore, inodore, un peu visqueux, doué d'une saveur sucrée. Sa densité à 0° est 1,125. Il bout à 197° ; sa densité de vapeur est 2,164.

Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool; il est à peine soluble dans l'éther. Il dissout la potasse, les chlorures de sodium et de calcium, le bichlorure de mercure, mais non les sulfates.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de glycol à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elles sont décomposées et donnent les mêmes produits que l'alcool dans ces circonstances.

Si on met du sodium en contact avec le glycol, ce métal disparaît peu à peu et de l'hydrogène se dégage; on obtient ainsi deux produits: le *glycol monosodé*, $C^4H^5NaO^4$ et le *glycol disodé*, $C^4H^4Na^2O^4$.

Action de l'oxygène. — Nous avons vu que l'alcool ordinaire, $C^2H^5O^2$, soumis à l'influence d'agents oxydants, perd d'abord 2 équivalents d'hydrogène et donne l'aldéhyde $C^2H^3O^2$, puis en fixant 2 équivalents d'oxygène, se transforme en acide acétique, $C^2H^3O^4$. Le glycol, $C^2H^4O^2$, dans les mêmes conditions, pourra perdre d'abord 2, puis 4 équivalents d'hydrogène, donnant ainsi :

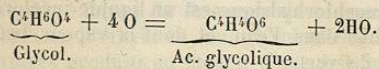
$C^2H^2O^2$, l'aldéhyde glycolique, et $C^2H^2O^4$, le *glyoxal*.

Si l'oxydation est plus énergique, il y a fixation de 2, puis de 4 équivalents d'oxygène, et on obtiendra :

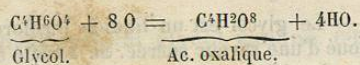
$C^2H^2O^6$, l'acide glycolique, et $C^2H^2O^8$, l'acide oxalique.

Les deux aldéhydes précédentes ne peuvent pas être préparées facilement à l'aide du glycol; la première, l'aldéhyde glycolique, a été obtenue dans la réduction de l'acide oxalique par le zinc, la seconde, le glyoxal, par l'action de l'acide azotique sur l'alcool ordinaire.

L'acide glycolique prend naissance lorsqu'on soumet le glycol étendu d'eau à l'action simultanée de l'air et du noir de platine, par une réaction tout à fait comparable à celle que présente l'alcool ordinaire dans les mêmes circonstances :

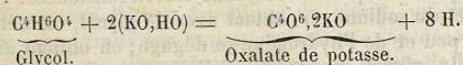


Si on chauffe le glycol avec de l'acide azotique, l'oxydation est plus complète, et l'on obtient de l'acide oxalique :



Lorsqu'on emploie de l'acide azotique étendu, l'action est plus lente, et il se forme en même temps que l'acide oxalique, de l'acide glycolique.

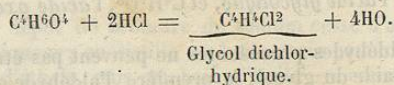
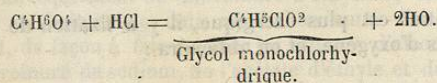
Soumis à l'action de l'hydrate de potasse chauffé à 250°, le glycol perd de l'hydrogène et donne de l'oxalate de potasse, en même temps qu'un peu de glycolate de potasse :



ACTION DES ACIDES SUR LE GLYCOL.

Éthers simples.

Les hydracides peuvent former avec le glycol des éthers simples. Chacun de ces hydracides donnera naissance à deux éthers distincts, suivant que l'on fera agir sur le glycol 1 ou 2 équivalents de l'hydracide, et qu'il y aura par suite élimination de 2 ou de 4 équivalents d'eau. Si nous prenons comme exemple l'action de l'acide chlorhydrique :



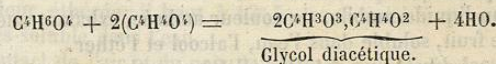
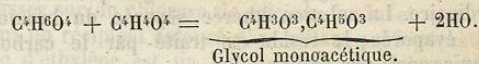
Le *glycol monochlorhydrique* peut s'obtenir en saturant le glycol de gaz chlorhydrique, chauffant le produit au bain-marie en vases scellés pendant vingt-quatre heures, puis saturant de nouveau par l'acide chlorhydrique, chauffant encore en vases clos, et répétant ce traitement jusqu'à ce que la liqueur, au sortir du bain-marie, ait conservé une réaction acide. On le purifie par des distillations fractionnées.

Le glycol monochlorhydrique est un liquide incolore, bouillant à 128°, très-soluble dans l'eau, et dont la vapeur brûle avec une flamme bordée de vert.

Le *glycol dichlorhydrique* n'est autre chose que la liqueur des Hollandais; on l'obtient ordinairement par la combinaison directe du chlore avec l'éthylène. On pourrait encore lui donner naissance en faisant agir le perchlorure de phosphore sur le glycol.

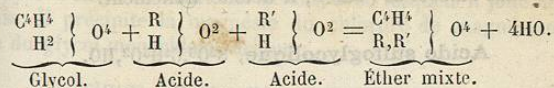
Éthers composés.

Les oxacides monobasiques donnent également chacun avec le glycol deux éthers composés. Prenons pour exemple l'acide acétique, nous aurons :



En outre, on a pu obtenir des éthers composés *mixtes* du glycol, en faisant agir sur cet alcool deux acides différents.

En appelant R et R' les radicaux de ces acides nous pourrions représenter la constitution de ces éthers mixtes par la formule suivante :



On prépare les éthers composés du glycol, soit en faisant réagir les acides sur le glycol, soit par double décomposition, en mettant en présence le bibromure d'éthylène et le sel d'argent dont on veut combiner l'acide avec le glycol.

La potasse décompose ces éthers et met le glycol en liberté.

Nous n'examinerons que quelques-uns de ces éthers composés du glycol.

Glycols acétiques.

Le *glycol monoacétique*, $C^2H^3O^2, C^2H^5O^2$, se produit, comme nous l'avons dit en parlant de la préparation du glycol, lorsqu'on fait agir le bibromure d'éthylène sur une solution alcoolique d'acétate de soude. Il se forme du bromure de sodium, de l'acide acétique, de l'acétate d'éthyle et du glycol monoacétique, que l'on sépare des autres produits au moyen d'une distillation fractionnée.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, bouillant à 182°, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *glycol diacétique*, $2(C^2H^3O^3), C^2H^4O^2$, s'obtient par l'action de l'acétate d'argent sur le bibromure d'éthylène.

C'est un liquide incolore, bouillant à 186°, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Glycols nitriques.

Le *glycol mononitrique* $AzO^3, C^2H^5O^3$, se prépare en faisant agir l'azotate d'argent sur le glycol monobromhydrique dissous dans de l'éther ordinaire. La solution éthérée, séparée du bromure d'argent, est évaporée; le résidu est traité par le carbonate de potasse, puis repris par l'éther.

C'est un liquide mobile, de couleur ambrée, exhalant une légère odeur de fruit, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *glycol dinitrique*, $2 AzO^3, C^2H^4O^2$, prend naissance lorsqu'on verse peu à peu du glycol dans un mélange d'acides sulfurique et azotique monohydratés. Cet éther vient se réunir à la surface du liquide; on le lave avec de l'eau, puis avec du carbonate de soude et on le sèche sur du chlorure de calcium.

C'est un liquide incolore et mobile, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther; il détone facilement.

Acide sulfoglycolique, $S^2O^6, C^2H^5O^3, HO$.

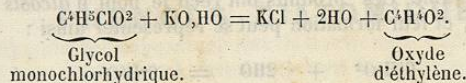
On ne connaît qu'un éther résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le glycol. On l'obtient en chauffant le glycol avec de l'acide sulfurique concentré, équivalent à équivalent. Pour le séparer, on étend d'eau la liqueur, et on la sature par du carbonate de baryte; on filtre, puis on fait cristalliser le sel de baryte qui a pris naissance. Ce sel, repris par l'eau, est décomposé par l'acide sulfurique. On obtient ainsi un acide sulfoconjugué, tout à fait analogue à l'acide sulfovinique, et qui a pour formule $S^2O^6, C^2H^5O^3, HO$; on l'a nommé *acide sulfoglycolique* ou *éthylénosulfurique*.

Oxyde d'éthylène, $C^2H^4O^2$.

L'oxyde d'éthylène est par rapport au glycol ce qu'est l'éther ordinaire par rapport à l'alcool vinique. Le glycol, en sa qualité d'alcool diatomique, devrait pouvoir donner deux produits dérivés, analogues à cet éther, mais jusqu'ici on n'a pu en obtenir qu'un seul. Encore ne peut-on pas le préparer par l'action de l'acide

sulfurique sur le glycol, par une méthode semblable à celle qui nous a servi pour préparer l'éther ordinaire.

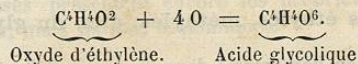
L'oxyde d'éthylène s'obtient en décomposant le glycol monochlorhydrique par une solution concentrée de potasse :



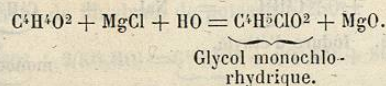
A chaque addition de potasse, l'action est très-vive; il se dégage d'abondantes vapeurs d'oxyde d'éthylène, que l'on dessèche en les faisant passer sur du chlorure de calcium fondu et que l'on condense dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant.

L'oxyde d'éthylène est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée; il bout à 13°,5; sa densité à 0° est 0,894. Il est très-soluble dans l'eau.

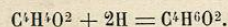
Au contact de l'air et du noir de platine, il s'oxyde rapidement et donne de l'acide glycolique :



L'oxyde d'éthylène s'unit aux acides, avec lesquels il joue le rôle de base. Il précipite la magnésie du chlorure de magnésium et forme du glycol monochlorhydrique :



Il est isomère avec l'aldéhyde vinique. Comme cette dernière, une solution d'oxyde d'éthylène, traitée par l'amalgame de sodium, donne de l'alcool :

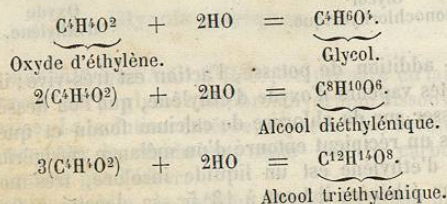


Comme elle aussi, elle se combine avec les bisulfites alcalins. Néanmoins ces deux produits se distinguent bien nettement par les propriétés que nous avons indiquées précédemment.

La réaction que fournit l'oxyde d'éthylène avec l'amalgame de sodium est remarquable, car elle montre que l'on peut passer d'un alcool diatomique à un alcool monoatomique, de même que l'on a pu, à l'aide des carbures, passer d'un alcool monoatomique à un alcool diatomique.

Chauffé avec de l'eau pendant quelques jours dans des tubes

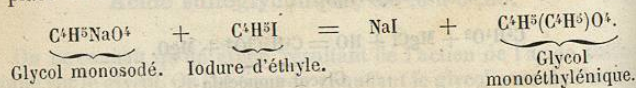
scellés, l'oxyde d'éthylène régénère du glycol en fixant les éléments de l'eau. Mais en même temps il se forme diverses autres combinaisons de cet oxyde avec l'eau, dans lesquelles la molécule d'oxyde d'éthylène paraît avoir subi une condensation de plus en plus considérable. Ces produits ont reçu le nom d'*alcools polyéthyléniques*, et leur formation peut se représenter ainsi :



L'oxyde d'éthylène s'unit aussi directement à l'ammoniaque en formant des bases énergiques.

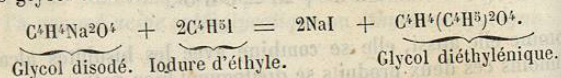
Dérivés éthylés, méthylés, etc., du glycol.

Si l'on chauffe au bain-marie dans un appareil à reflux du glycol monosodé avec de l'iodure d'éthyle, équivalent à équivalent, il se produit de l'iodure de sodium et le radical C^2H^5 vient prendre la place du sodium dans le glycol :



On obtient ainsi le *glycol monoéthylénique*, $\text{C}^2\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}$, liquide incolore, bouillant à 135°.

En remplaçant, dans la réaction précédente, le glycol monosodé par le glycol disodé :



on obtient le *glycol diéthylénique*, $\text{C}^4\text{H}^{10}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}$, liquide incolore bouillant à 123°,5.

On préparerait de même des glycols méthyléniques, propyléniques, etc., en remplaçant, dans l'opération précédente, l'iodure d'éthyle, par les iodures de méthyle, de propyle, etc.

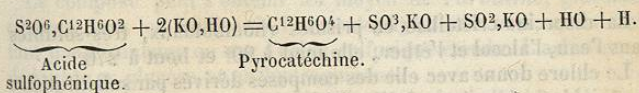
PHENOLS DIATOMIQUES

Nous avons vu (page 152) que les phénols monoatomiques se produisaient lorsqu'on soumettait à l'action de la potasse en fusion les acides sulfoconjugués, résultant du traitement de la benzine ou de ses homologues par l'acide sulfurique.

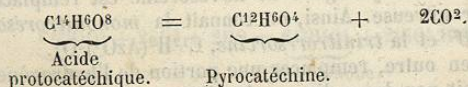
Ces phénols monoatomiques formant eux-mêmes avec l'acide sulfurique des acides sulfoconjugués, on pourra, en traitant également ces derniers par la potasse en fusion, donner naissance à des produits suroxydés, puisqu'ils auront été soumis à une réaction oxydante toute pareille à celle qui change la benzine en phénol. Ces composés présentent encore les propriétés caractéristiques des phénols, mais ils sont diatomiques.

Pyrocatéchine ou oxyphénol, $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^4$.

Ce composé peut être obtenu au moyen de l'acide sulfoconjugué, qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le phénol, en le chauffant avec de l'hydrate de potasse à 250° :



On le prépare encore en soumettant à l'action de la chaleur l'acide protocatéchinique, $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8$, que l'on peut faire dériver de l'acide salicylique :



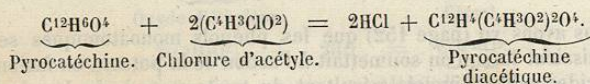
De là le nom de *pyrocatéchine* qui a été donné à ce produit.

On se procure ordinairement la pyrocatéchine en distillant rapidement le cachou dans une cornue. On évapore à basse température le produit de la distillation; on filtre pour séparer une résine, puis on laisse refroidir. La pyrocatéchine cristallise; on l'exprime entre des papiers buvards.

C'est un corps cristallisant en lames blanches et brillantes, d'une saveur amère. Il fond à 111° et bout à 240°; sa vapeur est irritante. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est neutre au papier de tournesol.

Il forme avec les bases des composés peu stables et qui s'altèrent rapidement en absorbant l'oxygène de l'air.

Avec le chlorure d'acétyle, il donne de la pyrocatéchine diacétique, éther comparable à ceux que fournit le glycol :

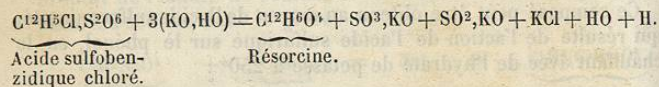


Isomères de la pyrocatéchine. — On connaît deux isomères de la pyrocatéchine, la *résorcine* et l'*hydroquinone*.

Résorcine, $C^{12}H^6O^4$.

On peut préparer la résorcine en traitant par la potasse le galbanum et quelques autres gommés-résines.

Elle prend encore naissance lorsqu'on soumet à l'action de la potasse, chauffée à 250°, l'acide sulfobenzidique chloré, $C^{12}H^3Cl, S^2O^6$:



La résorcine cristallise en prismes rhomboïdaux, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle fond à 99° et bout à 270°.

Le chlore donne avec elle des composés dérivés par substitution : la *trichlororésorcine*, $C^{12}H^3Cl^3O^4$, et la *pentachlororésorcine*, $C^{12}HCl^5O^4$. Le brome se comporte de même.

Avec l'acide azotique, elle donne des produits dans lesquels une certaine quantité d'hydrogène de la résorcine est remplacée par de la vapeur nitreuse. Ainsi, on connaît la *mononitrorésorcine*, $C^{12}H^3(AzO^2)O^4$ et la *trinitrorésorcine*, $C^{12}H^3(AzO^2)_3O^4$.

On a pu, en outre, remplacer une portion de l'hydrogène de la résorcine, soit par des radicaux alcooliques comme l'éthyle C^2H^5 , soit par des radicaux d'acides comme l'acétyle $C^2H^3O^2$.

L'acide sulfurique se combine avec la résorcine et forme un acide sulfoconjugué.

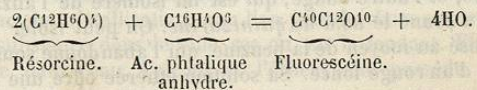
La résorcine est très-analogue à l'orcine, qui peut être considérée comme son homologue supérieur.

Une solution ammoniacale de résorcine, évaporée à sec, laisse

un résidu d'une belle couleur bleue, soluble dans l'eau et que les acides font virer au rouge.

Si on ajoute à une solution de résorcine, soit du perchlorure de fer, soit du chlorure de chaux, on fait naître de suite une coloration violette.

En chauffant à 195° de la résorcine avec de l'acide phtalique anhydre, on obtient une matière colorante, à laquelle on a donné le nom de *fluorescéine* :



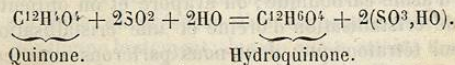
La fluorescéine cristallise dans l'alcool en petits cristaux brun-foncé réunis en croûtes; précipitée par les acides de sa solution dans la potasse, elle se présente sous forme d'une poudre rouge-brûlée. Elle se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur rouge, qui offre, même lorsqu'elle est très-étendue, une fluorescence verte magnifique. La fluorescéine teint sans mordant la soie et la laine en un beau jaune.

Une solution alcaline de fluorescéine, traitée par la poudre de zinc, est convertie en *fluorescine* incolore, qui, sous l'influence des agents oxydants, régénère la fluorescéine.

Hydroquinone, $C^{12}H^6O^4$.

Ce composé peut s'obtenir au moyen de l'*arbutine*, glucoside contenu dans les feuilles de l'*arctostaphylos uva ursi*, en la traitant par l'émulsine ou par l'acide sulfurique étendu. L'arbutine se dédouble en glucose et en hydroquinone.

On le prépare encore par la distillation sèche de l'acide quinique, $C^{14}H^{12}O^{12}$, ou par l'action des agents réducteurs sur la quinone, $C^{12}H^2O^4$, par exemple, en dirigeant un courant d'acide sulfureux sur de la quinone mise en suspension dans l'eau chaude :



En évaporant à une douce chaleur, l'hydroquinone cristallise.

Ce corps cristallise en prismes à six pans, incolores, d'une saveur douceâtre, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 177° et peut être sublimé. Mais, sous l'influence d'une haute température, il se dédouble en quinone et hydrogène.

Traité par les agents oxydants, comme le chlore, l'acide hypo-

chloreux, l'acide azotique, il se change encore en quinone. Au début de cette réaction, il se forme un composé de quinone et d'hydroquinone, $C^{12}H^8O^4(C^{12}H^8O^4)$, désigné sous le nom d'*hydroquinone verte*, lequel se précipite en belles aiguilles vertes, douées de reflets métalliques.

Lorsqu'on chauffe entre 130° et 140° l'hydroquinone avec de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique concentré, on obtient deux produits : l'un incolore, qui a la même composition que la fluorescéine, et l'autre rouge, qui est un isomère de l'alizarine et auquel on a donné le nom de *quinizarine*. On peut isoler ce dernier composé au moyen de la benzine, qui l'abandonne sous forme d'aiguilles d'un rouge foncé. Sa solution éthérée offre une fluorescence jaune-vert.

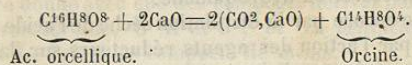
La quinizarine fond vers 193° ; elle se sublime en cristaux plumeux. Ses solutions dans les alcalis sont bleues. Elle teint le coton mordancé de la même manière que l'alizarine.

L'hydroquinone, par ses propriétés chimiques, se différencie complètement des deux isomères dont nous avons parlé précédemment.

Orcine, $C^{14}H^8O^4$.

L'orcine résulte de la décomposition de certains principes immédiats, tels que l'érythrine, l'acide lécanorique, contenus dans les lichens des genres lecanora, roccella, etc.

Pour la préparer, on traite ces lichens par un lait de chaux, dans des marmites closes et susceptibles d'être chauffées jusqu'à 150° . Il se forme d'abord de l'acide orcellique, $C^{16}H^8O^8$, lequel, sous l'influence de l'excès de chaux, se dédouble en acide carbonique et en orcine :

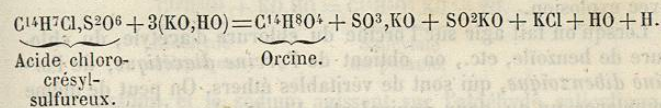


On filtre alors le produit sur des toiles; on sépare la chaux par un courant d'acide carbonique; on évapore et on obtient successivement une cristallisation d'orcine et une cristallisation d'érythrite, alcool tétratomique, dont nous parlerons ultérieurement.

L'orcine ainsi préparée est rougeâtre et impure; on la fait recristalliser dans l'eau, par évaporation lente.

Récemment, MM. Vogt et Henninger ont pu réaliser la synthèse de l'orcine, à l'aide du procédé général qui permet de produire les phénols en partant des carbures correspondants. Le toluène, $C^{14}H^8$, traité par le chlore, donne un premier produit de substitution, $C^{14}H^7Cl$, lequel, mélangé à de l'acide sulfurique concentré,

engendre un acide sulfoconjugué, l'acide *chlorocrésylsulfureux*, $C^{14}H^7Cl, S^2O^6$. Cet acide, soumis à l'action de l'hydrate de potasse chauffé à 250° , donne de l'orcine :



L'orcine cristallise en prismes droits à base rhombe, contenant de l'eau de cristallisation, que l'on peut lui faire perdre en plaçant cette substance dans le vide sec ou en la fondant. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle possède une saveur sucrée, mais désagréable.

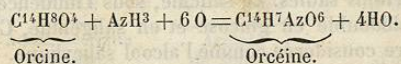
L'orcine deshydratée fond au-dessus de 100° et distille vers 290° sans décomposition.

L'orcine peut être conservée à l'abri de l'air et de la lumière sans qu'elle s'altère; mais, sous l'influence de ces agents, elle prend une teinte rouge.

Sa dissolution précipite le sous-acétate de plomb et le perchlore de fer.

Elle s'unit aux bases, telles que la potasse et la soude, comme le font en général les phénols; elle décompose même les carbonates alcalins sous l'influence de la chaleur.

L'orcine, soumise à l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque, se colore en violet et se change en un composé azoté, $C^{14}H^7AzO^6$, connu sous le nom d'*orcéine* :



L'orcéine est une matière colorante incristallisable, peu soluble dans l'eau, précipitable par l'addition d'un sel neutre, et fort soluble dans l'alcool. Elle se colore en rouge par les acides et en violet-bleuâtre par les alcalis.

C'est le principe colorant du *turnesol* que l'on obtient en faisant agir sur les lichens tinctoriaux l'air et l'ammoniaque, ou l'urine putréfiée, en présence d'un carbonate alcalin. La coloration se développe lentement; lorsqu'elle a atteint toute son intensité, on ajoute du carbonate de chaux et l'on confectionne les *pains de turnesol*.

Le chlore donne avec l'orcine des produits de substitution; on connaît l'*orcine trichlorée*, $C^{14}H^3Cl^3O^4$, et l'*orcine pentachlorée*, $C^{14}H^3Cl^5O^4$.

Le brome et l'iode se comportent de même.

L'acide azotique transforme l'orcine en *orcine trinitrique*,

$C^{14}H^5(AzO^1)^3O^4$, composé cristallisant en longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide, présentant la plus grande analogie avec l'acide picrique, et comme lui, se décomposant par la chaleur avec explosion.

Lorsqu'on fait agir sur l'orcine du chlorure d'acétyle, du chlorure de benzoïle, etc., on obtient de l'*orcine diacétique*, de l'*orcine dibenzoïque*, qui sont de véritables éthers. On peut de même remplacer un ou deux équivalents d'hydrogène de l'orcine par des radicaux alcooliques, tels que l'éthyle, le méthyle, etc. On aura ainsi : l'*éthylorcine*, $C^{14}H^7(C^2H^5)O^4$, et la *diéthylorcine*, $C^{14}H^9(C^2H^5)^2O^4$, etc.

Aldéhyde salicylique ou hydrure de salicycle, $C^{14}H^6O^4$.

Ce composé peut être rattaché aux phénols précédents, car, comme les phénols, il joue le rôle d'un acide faible : il forme des sels avec les alcalis et les oxydes métalliques et il décompose les carbonates avec effervescence. D'autre part, comme les aldéhydes, il donne des combinaisons cristallisées avec les bisulfites alcalins. C'est donc un corps à fonction mixte, tout à la fois phénol et aldéhyde.

L'aldéhyde salicylique, qui est isomère avec l'acide benzoïque, constitue la portion principale de l'essence de reine-des-prés (*spiræa ulmaria*).

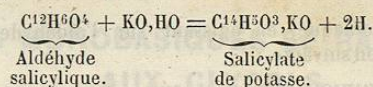
On la prépare au moyen de la salicine, glucoside contenu dans l'écorce de certains saules. La salicine, sous l'influence des acides étendus, se dédouble en glucose et en saligénine, $C^{14}H^8O^4$, laquelle peut être considérée comme l'alcool salicylique.

Pour obtenir l'aldéhyde salicylique, il suffit de soumettre la salicine à l'action du mélange oxydant de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu. A cet effet, on dissout dans 8 parties d'eau 1 partie de salicine et 1 partie de bichromate de potasse, puis on ajoute 1 1/2 partie d'acide sulfurique et 4 parties d'eau, mélangées d'avance. On distille avec beaucoup de lenteur; dans le récipient, il vient se réunir un produit oléagineux, qu'il est facile de séparer de l'eau surnageante, et que l'on purifie en le rectifiant.

L'aldéhyde salicylique est un liquide huileux, neutre, de couleur ambrée, mais se colore en rouge au contact de l'air; il est très-réfringent et possède une odeur aromatique agréable. Sa densité à 13° est 1,173; il cristallise à basse température et bout à 196°.

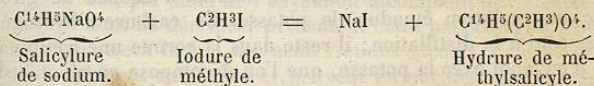
L'aldéhyde salicylique est un peu soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Sa solution se colore en jaune par la potasse et en violet intense par le perchlorure de fer.

Les agents oxydants transforment l'aldéhyde salicylique en acide salicylique. C'est ce que l'on obtient encore en la soumettant à l'action de l'hydrate de potasse chauffé vers 250° :



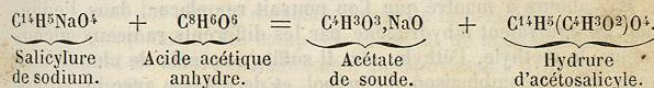
Le potassium et le sodium agissent sur l'aldéhyde salicylique sous l'influence d'une douce chaleur : un des équivalents d'hydrogène de ce dernier composé est remplacé par un équivalent de métal alcalin, et il se forme un produit $C^{14}H^5KO^4$ ou $C^{14}H^5NaO^4$, que l'on désigne sous le nom de *salicylure* de potassium ou de sodium.

M. Perkin, en faisant réagir sur du salicylure de sodium de l'iode de méthyle, de l'iode d'éthyle, etc., a remplacé dans l'aldéhyde salicylique un équivalent d'hydrogène par un équivalent de méthyle, d'éthyle, etc. :

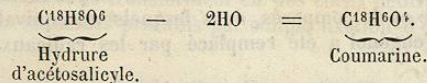


On obtient ainsi l'*hydrure de méthylsalicycle*, l'*hydrure d'éthylsalicycle*, etc.

On peut encore substituer au sodium, dans le salicylure de sodium, le radical acétyle; il suffit pour cela de traiter le salicylure de sodium par l'acide acétique anhydre :



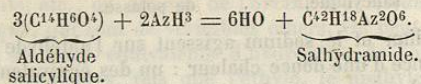
Il se forme de l'*hydrure d'acétosalicycle*, qui, sous l'influence d'un excès d'acide acétique anhydre, peut perdre de l'eau et se changer en *coumarine* :



Ainsi, par la réaction de l'acide acétique anhydre sur le salicylure de sodium, on donne naissance à la coumarine, principe cristallisable et aromatique de la fève de Tonka. Ce corps fond à 67°, bout à 290° et possède une odeur agréable; il est peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de fines aiguilles. Il se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'éther.

Le chlore transforme l'aldéhyde salicylique en *hydrure de chlorosalicyle*, $C^{14}H^3ClO^4$; le brome agit de même. Ces produits sont cristallisables. Avec l'acide azotique, on obtient le composé $C^{14}H^3(AzO^4)O^4$.

Enfin, l'ammoniaque, en agissant sur l'aldéhyde salicylique, donne la réaction suivante :



Eugénol, $C^{20}H^{12}O^4$.

On peut encore rattacher aux phénols diatomiques une substance huileuse, nommée *eugénol*, qui, mélangée à un carbure d'hydrogène, isomère de l'essence de térébenthine, constitue l'essence de girofle.

Pour isoler l'eugénol, il suffit de distiller l'essence de girofle avec une solution étendue de potasse. Ce carbure d'hydrogène passe seul à la distillation; il reste dans la cornue une combinaison d'eugénol avec la potasse, que l'on décompose en ajoutant un acide minéral, de l'acide chlorhydrique, par exemple.

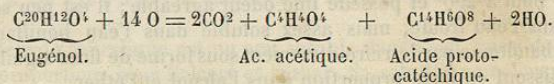
L'eugénol est une huile incolore, douée d'une forte odeur de girofle, bouillant vers 253° . Sa densité est 1,079.

Il rougit le tournesol, et forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et la baryte des combinaisons définies, cristallisant facilement. De là le nom d'*acide eugénique* donné autrefois à ce composé.

M. Cahours a montré que l'on pouvait remplacer, dans l'eugénol, un équivalent d'hydrogène par les différents radicaux alcooliques, le méthyle, l'éthyle, etc. Il suffit pour cela de chauffer en vases clos la combinaison d'eugénol et de potasse avec les éthers méthylodhydrique, éthylodhydrique, etc.

De même, en faisant réagir en tubes scellés, sur l'eugénol les chlorures des radicaux d'acides, tels que les chlorures de benzoïle, de cumyle, etc. M. Cahours a constaté la production d'acide chlorhydrique et de composés, dans lesquels un équivalent d'hydrogène de l'eugénol a été remplacé par les radicaux benzoïle, cumyle, etc.

L'eugénol versé goutte à goutte dans l'hydrate de potasse en fusion donne naissance aux acides carbonique, acétique et protocatéchique, qui se combinent avec la potasse, conformément à la réaction suivante :



ACIDES MONOBASIQUES SE RATTACHANT AUX GLYCOLS.

Nous avons vu que le glycol, $C^2H^4O^2$, peut donner par oxydation deux acides, suivant que cette oxydation est plus ou moins complète : l'un, l'*acide glycolique*, $C^2H^2O^6$, qui est monobasique, et l'autre, l'*acide oxalique*, $C^2H^2O^8$, qui est bibasique. Il en sera de même pour les différents glycols. Nous parlerons d'abord des acides monobasiques qui résultent de l'oxydation de ces glycols.

Ces acides, par suite de l'oxydation incomplète des alcools diatomiques dont ils dérivent, présentent cette particularité caractéristique d'être à la fois des acides et des alcools. Comme acides, ils se combinent aux bases et peuvent former des éthers avec les différents alcools. Comme alcools, ils peuvent, sous l'influence des acides chlorhydrique et bromhydrique, donner des composés chlorés et bromés avec élimination de deux équivalents d'eau, et ces derniers composés seront en même temps des éthers et des acides, identiques avec les produits que nous avons obtenus en faisant agir le chlore et le brome sur les acides résultant de l'oxydation des alcools monoatomiques de la première famille.

Réciproquement, les composés résultant de la substitution d'un équivalent de chlore ou de brome à un équivalent d'hydrogène dans les acides du groupe acétique, traités par la potasse caustique ou l'oxyde d'argent, peuvent donner les acides dont nous allons nous occuper.

Ces acides, soumis à l'action de la chaleur, perdent deux équivalents d'eau et se transforment en des corps neutres qui peuvent régénérer les acides primitifs par simple fixation d'eau.

Acide glycolique, $C^2H^2O^6$.

Cet acide se produit dans l'oxydation du glycol, par exemple, lorsqu'on met le glycol étendu d'eau au contact de l'air, en présence de la mousse de platine :

