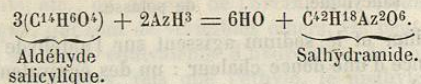


Le chlore transforme l'aldéhyde salicylique en *hydrure de chlorosalicyle*, $C^{14}H^3ClO^4$; le brome agit de même. Ces produits sont cristallisables. Avec l'acide azotique, on obtient le composé $C^{14}H^3(AzO^4)O^4$.

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.

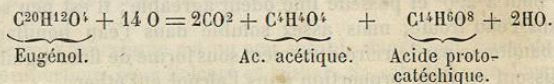
L'eugénol est une huile incolore, douée d'une forte odeur de girofle, bouillant vers 253° . Sa densité est 1,079.

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*, $C^2H^4O^6$, 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.

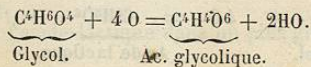
Ces acides, par suite de l'oxydation incomplète des alcools diatomiques dont ils dérivent, présentent cette particularité caractéristique d'être à la fois des acides et des alcools. Comme acides, ils se combinent aux bases et peuvent former des éthers avec les différents alcools. Comme alcools, ils peuvent, 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.

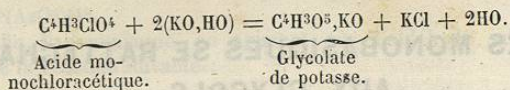
Ces acides, soumis à l'action de la chaleur, perdent deux équivalents d'eau et se transforment en des corps neutres qui peuvent régénérer les acides primitifs par simple fixation d'eau.

Acide glycolique, $C^2H^4O^6$.

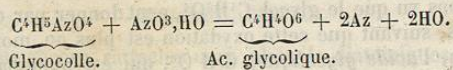
Cet acide se produit dans l'oxydation du glycol, par exemple, lorsqu'on met le glycol étendu d'eau au contact de l'air, en présence de la mousse de platine :



Il se forme lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'acide monochloracétique avec une solution de potasse en excès :



L'acide glycolique prend encore naissance lorsqu'on décompose une solution aqueuse de glycolle par l'acide azoteux :



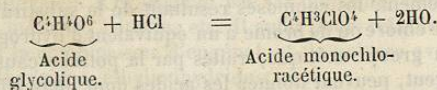
Enfin, en chauffant l'acide oxalique avec du zinc, on peut réduire cet acide et le transformer en acide glycolique.

L'acide glycolique cristallise difficilement. Ses cristaux sont déliquescents et fondent à 79°; ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les glycolates sont solubles. Le glycolate de chaux est soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool; il se dépose en croûtes mamelonnées.

L'acide glycolique forme des éthers neutres avec les différents alcools : on connaît le *glycolate d'éthyle*, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5, \text{C}^2\text{H}^5\text{O}$; le *glycolate de méthyle*, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, etc.

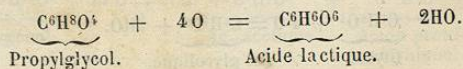
Traité par l'acide chlorhydrique, il donne l'acide monochloracétique :



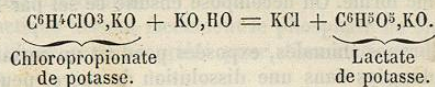
Acide lactique, $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$.

L'acide lactique a été découvert par Scheele dans le petit-lait. On le rencontre également dans presque tous les sucres végétaux altérés, par exemple, dans le jus aigre des betteraves et de la choucroute.

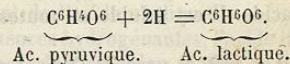
Différents modes de production. — L'acide lactique peut être obtenu par l'oxydation lente du propylglycol :



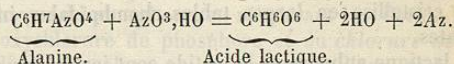
ou encore par l'action de la potasse sur l'acide chloropropionique :



Il se forme également par l'hydrogénation de l'acide pyruvique, $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^6$; il suffit pour cela de traiter par le zinc une solution de cet acide :



Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur l'*alanine*, composé azoté que nous avons obtenu en faisant arriver un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique, on produit encore de l'acide lactique :



Pour préparer l'acide lactique, on utilise la propriété que présentent les matières sucrées de se transformer en cet acide sous l'influence d'un ferment spécial.

Cette transformation se produit toujours dans le lait que l'on abandonne au contact de l'air. Le lait tient en dissolution une matière sucrée, le *lactose* ou *sucre de lait*, et un composé azoté de nature albumineuse, la *caséine*. Le lait étant exposé à l'air, le lactose se change peu à peu en acide lactique, et le liquide devient franchement acide. A ce moment la transformation s'arrête, mais si on sature par une base l'acide lactique à mesure qu'il se produit, on pourra convertir en cet acide, non-seulement tout le sucre contenu dans le lait, mais encore le sucre qu'on y aurait ajouté d'avance.

En se basant sur ces observations, MM. Boutron et Frémy ont donné le mode de préparation suivant de l'acide lactique :

On mélange 10 parties de sucre ou de glucose, 100 parties d'eau, 1 partie de fromage blanc et 10 parties de carbonate de chaux en poudre. On abandonne le tout à une température de 30 à 35°, en agitant souvent. Au bout d'une dizaine de jours, tout est transformé en une épaisse bouillie de lactate de chaux qu'on étend d'eau; on porte à l'ébullition et on filtre. La solution évaporée à consistance sirupeuse laisse déposer du lactate de chaux, qu'on décompose par l'acide oxalique.

Pour obtenir l'acide lactique dans un plus grand état de pureté,

on peut le saturer par le carbonate de zinc et faire cristalliser le lactate de zinc formé. On décompose ensuite ce sel par l'acide sulfhydrique.

Des membranes animales, exposées pendant un certain temps à l'air, puis plongées dans une dissolution de sucre, peuvent changer rapidement tout le sucre en acide lactique. (M. Frémy.)

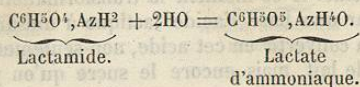
Propriétés. — L'acide lactique est un liquide sirupeux incolore ou légèrement jaunâtre, incristallisable, inodore, doué d'une saveur franchement acide. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool.

Chauffé entre 130 et 140°, il perd de l'eau et se change en *acide lactique anhydre*, $C^{12}H^{10}O^{10}$. A une température plus élevée, vers 250°, de l'eau se dégage encore et l'on trouve dans le col de la cornue où l'on a chauffé l'acide lactique un corps neutre, le *lactide*, qui a pour formule $C^6H^4O^3$. On purifie facilement cette substance, en la comprimant dans du papier à filtre et la dissolvant dans l'alcool; elle cristallise en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

L'acide lactique anhydre et le lactide sont insolubles dans l'eau, mais, au contact de ce liquide, ils se changent peu à peu en acide lactique ordinaire. Cette transformation a lieu immédiatement sous l'influence des bases.

Le lactide a offert le premier exemple d'une substance neutre se changeant, par une simple hydratation, en un acide énergétique.

Le lactide absorbe le gaz ammoniac et donne une substance facilement cristallisable, qui est la *lactamide* $C^6H^5O^4, AzH^2$. En absorbant deux équivalents d'eau, la lactamide se change en lactate d'ammoniaque.



Le lactide n'est pas le seul produit de la décomposition de l'acide lactique par la chaleur; il est accompagné d'une substance liquide d'une odeur pénétrante, qui est à l'acide lactique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique. Ce liquide, qui a été appelé *lactone*, a pour composition $C^{10}H^8O^4$.

L'acide lactique ne précipite ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acétate de potasse, il se dégage de l'acide acétique.

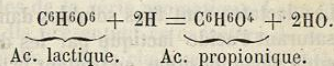
Quand on chauffe l'acide lactique ou un lactate avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un abondant dégagement d'oxyde de carbone pur; en même temps la liqueur prend une coloration

brune. Ajoute-t-on de l'eau, il se précipite une matière noire dont la nature n'est pas connue.

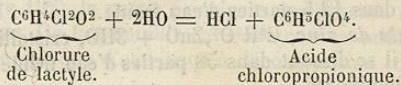
L'acide lactique dissout facilement le phosphate de chaux: on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre certains calculs de la vessie.

Les agents oxydants changent l'acide lactique en acides acétique, formique et oxalique. Ainsi, traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, l'acide lactique se transforme en acides acétique et formique. Avec de l'acide azotique concentré, on obtient de l'acide oxalique.

Soumis à des influences hydrogénantes, l'acide lactique se change en acide propionique; c'est ce qu'on réalise en chauffant cet acide en vases clos, à 130°, avec de l'acide iodhydrique:



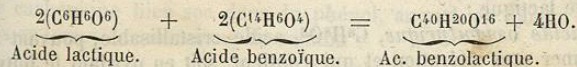
Le perchlorure de phosphore, en réagissant sur l'acide lactique, donne de l'oxychlorure de phosphore et du *chlorure de lactyle*, $C^6H^4Cl^2O^2$, liquide incolore, qui, au contact de l'eau, se décompose en acide chlorhydrique et en acide chloropropionique:



Cet acide chloropropionique, de son côté, traité par l'oxyde d'argent forme du chlorure d'argent et du lactate d'argent.

On peut remplacer l'un des équivalents d'hydrogène de l'acide lactique par un équivalent d'un radical alcoolique, et donner naissance ainsi à des éthers qui sont encore des acides. On connaît l'*acide éthyllactique* et l'*acide méthyllactique*.

En chauffant l'acide lactique avec de l'acide benzoïque vers 200°, il se dégage de l'eau et l'on obtient un nouvel acide facilement cristallisable, auquel on a donné le nom d'*acide benzolactique*:

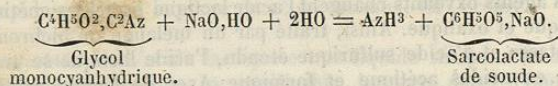


Bouilli avec de l'eau, cet acide régénère lentement les acides lactique et benzoïque.

Acide sarcolactique. — Berzélius et Liébig ont constaté dans les liquides qui baignent les fibres musculaires, ainsi que dans le

sang et dans l'urine, la présence d'un acide isomère de l'acide lactique, que l'on a nommé *acide sarcolactique*.

D'après M. Wislicenus, cet acide peut être obtenu synthétiquement en traitant par de la soude l'éther monocyanhydrique du glycol :



L'acide sarcolactique, chauffé vers 130°, perd de l'eau et se change en un anhydride, dont l'hydratation reproduit l'acide lactique ordinaire.

Lactates. — Les lactates sont tous solubles dans l'eau. On les prépare, soit en saturant l'acide lactique par les différents carbonates, soit par double décomposition, en traitant le lactate de chaux par les sulfates solubles.

Le *lactate de chaux*, $C^6H^5O^5, CaO + 5HO$, cristallise en petites aiguilles blanches offrant l'apparence de mamelons opaques. Il se dissout dans l'alcool et dans 9,5 parties d'eau froide.

Le *sarcolactate de chaux*, $C^6H^5O^5, CaO + 4HO$, est soluble seulement dans 12,5 parties d'eau froide.

Le *lactate de zinc*, $C^6H^5O^5, ZnO + 3HO$, cristallise en lamelles brillantes; il se dissout dans 58 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante.

Le *sarcolactate de zinc*, $C^6H^5O^5, ZnO + 2HO$, se dissout dans 5,7 parties d'eau froide et dans 2,9 parties d'eau bouillante.

Le *lactate de fer*, $C^6H^5O^5, FeO + 3HO$, se dissout dans 48 parties d'eau froide et dans 12 parties d'eau bouillante. Il est employé en pharmacie; on le prépare ordinairement en décomposant le lactate de chaux par le sulfate de protoxyde de fer, filtrant et précipitant la solution par l'alcool.

Nous ne ferons qu'indiquer deux autres acides, homologues de l'acide lactique :

L'*acide oxybutyrique*, $C^8H^8O^6$, acide cristallisable, pouvant se sublimer sans altération et qui s'obtient, soit en oxydant le butylglycol par l'acide azotique étendu (M. Wurtz), soit en traitant par l'oxyde d'argent l'acide butyrique monobromé. (MM. Friedel et Machuca.)

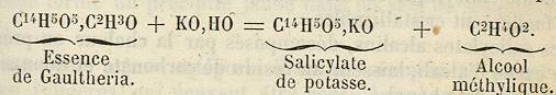
L'*acide leucique*, $C^{12}H^{12}O^6$, cristallisant en aiguilles incolores, fusibles à 73°, se sublimant vers 100°, qui a été obtenu par M. Strecker en faisant agir l'acide azoteux sur la leucine.

MM. Franckland et Duppa ont préparé cet acide en remplaçant dans l'acide oxalique deux équivalents d'oxygène par deux équivalents du radical éthyle; il suffit pour cela de chauffer en vases clos de l'éther oxalique avec de l'éther iodhydrique et du zinc : il se forme de l'éther leucique d'où on retire l'acide leucique en le décomposant par une solution de potasse.

A la suite de l'acide lactique, on peut ranger un certain nombre d'acides dont les propriétés sont analogues à celles que celui-ci nous a offertes. Seulement, tandis que l'acide lactique et ses homologues peuvent se rattacher, comme nous l'avons vu, aux acides de la série grasse, ceux dont nous allons nous occuper correspondent aux acides de la série aromatique. Leur formule générale est $C^{2m}H^{2m-8}O^6$. Ils présentent ce caractère de se dédoubler sous l'influence des alcalis et de la chaleur en acide carbonique et en un phénol.

Acide salicylique, $C^{14}H^{10}O^6$.

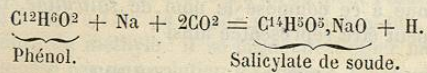
Préparation. — On peut préparer l'acide salicylique au moyen de l'éther méthylsalicylique, qui constitue, comme nous l'avons indiqué déjà (page 132), la partie principale de l'essence de *Gaultheria procumbens*. On fait bouillir dans une cornue cette essence avec de la potasse étendue d'eau jusqu'à décomposition complète :



On sature ensuite la liqueur avec de l'acide chlorhydrique; l'acide salicylique se précipite. On le lave à l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau bouillante et on le fait cristalliser.

Cet acide se forme encore lorsqu'on traite l'indigo par de l'hydrate de potasse en fusion.

M. Kolbe a indiqué un mode de préparation très-remarquable de l'acide salicylique, qui consiste à faire arriver un courant de gaz acide carbonique bien sec dans du phénol, auquel on ajoute de temps en temps des morceaux de sodium :



On prépare aujourd'hui industriellement l'acide salicylique en utilisant la réaction précédente; on fait arriver un courant d'acide carbonique sec dans des cornues en fer contenant un mélange de

phénol et d'hydrate de soude ou de chaux, et chauffées entre 185 et 200°. Lorsque l'opération est terminée, on reprend la masse par l'eau et on décompose le salicylate formé par l'acide chlorhydrique.

Dans cette réaction, en même temps que l'acide salicylique, il se produit toujours un isomère, l'*acide paroxybenzoïque*.

Pour purifier l'acide salicylique ainsi obtenu, on le distille en le chauffant dans un bain de parafine maintenu à 170°.

Propriétés. — L'acide salicylique cristallise en longues aiguilles aplaties et incolores, appartenant au système rhombique. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond vers 159°. Élève-t-on davantage la température et lentement, il se sublime; mais, si on le chauffe brusquement, il se double en phénol et en acide carbonique.

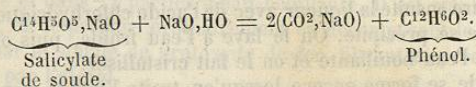
La solution aqueuse d'acide salicylique colore en violet intense les sels de sesquioxyde de fer.

Le chlore donne avec cet acide des produits de substitution : l'*acide monochlorosalicylique*, $C^{14}H^9ClO^6$, et l'*acide bichlorosalicylique*, $C^{14}H^7Cl^2O^6$. Le brome et l'iode agissent de même.

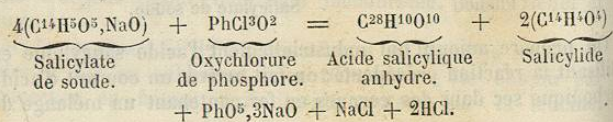
L'acide monobromosalicylique, traité par la potasse, se change en *acide oxysalicylique*, $C^{14}H^9O^8$, lequel donne avec le brome un produit de substitution analogue, $C^{14}H^7BrO^8$. Celui-ci, sous l'influence de la potasse, donne de l'*acide gallique*, $C^{14}H^9O^{10}$.

L'acide salicylique est monobasique; il forme avec les bases des sels facilement cristallisables.

Les salicylates alcalins, décomposés par la chaleur en présence d'un excès d'alcali, laissent un résidu de carbonate et donnent à la distillation du phénol :



Le salicylate de soude sec, traité par l'oxychlorure de phosphore, donne naissance à de l'acide salicylique anhydre, $C^{28}H^{10}O^{10}$, ainsi qu'à un produit neutre, $C^{14}H^9O^4$, qui ne diffère de l'acide salicylique que par deux équivalents d'eau en moins, et qui par suite est à cet acide ce que le lactide est à l'acide lactique. On a, par analogie donné à ce composé le nom de *salicylide*. La réaction précédente peut être représentée ainsi :



L'acide salicylique possède les propriétés antiseptiques du phénol; comme lui, c'est un caustique léger, et comme il n'a pas son odeur, il le remplace aujourd'hui dans beaucoup d'applications.

Ainsi pour le pansement des blessures, on emploie de l'eau contenant $\frac{1}{300}$ d'acide salicylique, ou de la ouate contenant 10 pour 100 de cet acide. Il est également donné comme fébrifuge à la dose de 4 à 6 grammes. A cette même dose, le salicylate de soude est employé dans le traitement de la goutte.

A la dose de quelques millièmes il entrave la plupart des fermentations; ainsi, ajouté à du vin à la dose de $\frac{2}{1000}$, il empêche toute fermentation secondaire.

On connaît deux isomères de l'acide salicylique :

1° L'*acide oxybenzoïque*, que l'on peut obtenir en traitant par l'hydrate de potasse en fusion, soit l'acide sulfobenzoïque, $C^{14}H^6O^3, S^2O^6$, soit l'acide benzoïque monochloré, $C^{14}H^5ClO^2$. C'est un acide cristallisable, très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible vers 190°, qui se double, lorsqu'on le chauffe brusquement, en acide carbonique et en phénol. Il se distingue de l'acide salicylique en ce que sa solution aqueuse ne colore pas en violet les sels de sesquioxyde de fer.

2° L'*acide paroxybenzoïque*, qui prend naissance lorsqu'on soumet l'acide anisique, $C^{16}H^8O^6$, à l'action de la potasse caustique en fusion. Cet acide cristallise facilement, fond vers 208°; sa solution aqueuse forme un précipité jaune dans les sels de sesquioxyde de fer.

Dans cette même catégorie d'acides viennent se placer trois acides isomères, qui peuvent être considérés comme des dérivés méthylés des acides précédents; ce sont les acides *anisique*, *méthylsalicylique* et *vanillique*, répondant tous trois à la formule $C^{16}H^8O^6$.

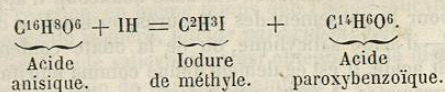
Acide anisique, $C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^2(C^2H^2)O^6$.

Cet acide a été découvert par M. Cahours en oxydant, au moyen de l'acide azotique étendu, les essences d'anis, de badiane et de fenouil.

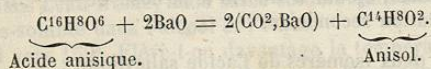
L'acide anisique n'est autre chose que de l'acide méthylparoxybenzoïque; ce qui le prouve, c'est qu'on peut l'obtenir en chauffant en vase clos à 130° de l'acide paroxybenzoïque, de la potasse et de l'iodure de méthyle : il se forme de l'éther méthylanisique, qui, décomposé par une solution de potasse, donne de l'anisate de potasse.

L'acide anisique cristallise en longues aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 175° et bout à 275°.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique à 100° en vase clos, il se décompose en éther méthylodhydrique et en acide paroxybenzoïque :



Chauffé avec de la baryte, l'acide anisique se dédouble en acide carbonique et en anisol ou phénate de méthyle :



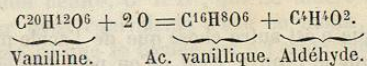
Acide méthylsalicylique, $C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^6(C^2H^2)O^6$.

Cet acide a été obtenu par M. Graebe en chauffant vers 110° en vase clos deux parties d'éther méthyl-iodhydrique, 1 partie d'éther méthyl-salicylique et 1/2 partie de potasse caustique dissoute dans l'alcool. Il se produit dans ces conditions de l'éther diméthylsalicylique, lequel, traité par une solution de potasse, donne du méthylsalicylate de potasse, qu'on décompose par un acide.

L'acide méthylsalicylique, facilement cristallisable, est peu soluble dans l'eau. Chauffé brusquement au delà de 200°, il se dédouble en acide carbonique et en anisol.

Acide vanillique, $C^{16}O^8H^6$.

Cet acide, que l'on rencontre sous forme de petites aiguilles blanches sur les gousses de vanille, a été préparé dans ces derniers temps par MM. Tiemann et Haarmann en oxydant, au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu la vanilline, $C^{20}H^{12}O^6$, composé qui résulte du dédoublement d'un glucoside, la *coniférine*, contenu dans le cambium des conifères :



Nous citerons encore les acides suivants, qui sont homologues de l'acide salicylique :

L'acide *phlorétique*, $C^{18}H^{10}O^6$, qui s'obtient en faisant bouillir la phlorétine avec une dissolution de potasse, et qui chauffé avec de la baryte, se dédouble en acide carbonique et en un homologue du phénol.

L'acide *thymotique*, $C^{22}H^{14}O^6$, qui se forme lorsqu'on fait agir l'acide carbonique sur le thymol en présence du sodium. C'est un acide cristallisant en fines aiguilles, fusible à 120° et peu soluble dans l'eau; néanmoins sa solution aqueuse colore en bleu les sels de sesquioxyde de fer. Chauffé avec de la baryte, l'acide thymotique se dédouble en acide carbonique et en thymol.