

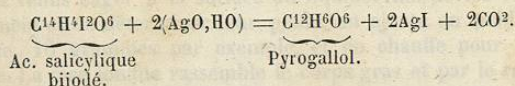
PHÉNOLS TRIATOMIQUES

Nous avons fait suivre l'étude des alcools monoatomiques et diatomiques de celles des phénols monoatomiques et diatomiques; de même, à la suite de la glycérine, nous placerons les phénols triatomiques.

Ces composés, comme la plupart des phénols, se préparent au moyen d'acides qui en diffèrent par les éléments de l'acide carbonique.

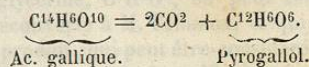
Pyrogallol ou acide pyrogallique, $C^{12}H^6O^6$.

Le pyrogallol prend naissance lorsqu'on traite l'acide salicylique biiodé par l'oxyde d'argent humide :



Or, comme l'acide salicylique peut être obtenu en combinant l'acide carbonique avec le phénol, il en résulte que l'on peut ainsi faire dériver le pyrogallol du phénol.

On prépare ordinairement le pyrogallol par la distillation sèche de l'acide gallique, $C^{14}H^6O^{10}$, qui, vers 210° , se dédouble en acide carbonique et en acide pyrogallique :



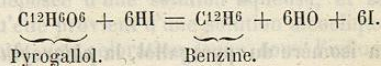
Pour que l'opération marche bien, il faut mélanger l'acide gallique avec le double de son poids de pierre ponce pulvérisée; on introduit ce mélange dans une cornue tubulée que l'on chauffe au bain de sable et dans laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique sec. Les vapeurs de pyrogallol sont entraînées ainsi au fur et à mesure qu'elles se forment et vont se condenser dans le col de la cornue. L'acide pyrogallique obtenu représente environ le tiers de l'acide gallique employé.

Le pyrogallol peut encore être produit par la sublimation de l'extrait aqueux de noix de galle, en opérant comme nous l'avons indiqué pour la préparation de l'acide benzoïque au moyen du benjoin.

Le pyrogallol se présente sous la forme de lamelles ou d'aiguilles blanches. Il a une saveur amère; il fond à 115° et se sublime vers 210° . Il se dissout dans 2,5 parties d'eau; il est également très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le pyrogallol, chauffé brusquement vers 250° , perd de l'eau et laisse pour résidu un corps noir, de nature ulmique, auquel on a donné le nom d'*acide métagallique*.

Chauffé en vase clos à 280° avec 20 parties d'acide iodhydrique saturé, l'acide pyrogallique donne de la benzine :



La solution aqueuse de pyrogallol absorbe lentement l'oxygène de l'air en se colorant. En présence d'un alcali, l'absorption de l'oxygène est excessivement rapide, et la liqueur prend une coloration brune intense. En se fondant sur cette propriété, on se sert aujourd'hui d'un mélange d'acide pyrogallique et de potasse pour absorber l'oxygène dans les analyses d'air ou des différents mélanges gazeux.

Le brome donne avec le pyrogallol un dérivé par substitution représenté par la formule $C^{12}H^3Br^3O^6$, et qui est cristallisable.

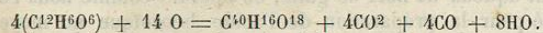
Bien que le pyrogallol soit un corps neutre, comme le phénol ordinaire, il peut s'unir aux alcalis; seulement, sous l'influence de ceux-ci, il s'altère très-rapidement, même à l'abri du contact de l'air. Lorsqu'on le fait bouillir avec une solution concentrée de potasse, il se forme du carbonate, de l'acétate et de l'oxalate de potasse.

Une solution d'acide pyrogallique, lorsqu'on y verse peu à peu un lait de chaux, se colore en rouge-pourpre, mais la teinte passe bientôt au brun; avec la baryte, on obtient une coloration brune, puis noire.

Les sels de protoxyde de fer colorent l'acide pyrogallique en bleu, et les sels de sesquioxyde de fer en rouge.

En oxydant le pyrogallol au moyen du permanganate de potasse, M. Aimé Girard a obtenu un produit peu soluble dans l'eau, mais se dissolvant facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine, et se sublimant vers 200° en aiguilles brillantes d'un rouge grenat, assez analogues aux cristaux d'alizarine. La formation de ce com-

posé, qui a reçu le nom de *purpurogalline*, peut être représentée ainsi :



Pyrogallol.

Purpurogalline.

L'acide pyrogallique réduit les sels d'or et les sels d'argent, ainsi que les solutions alcalines de bioxyde de cuivre.

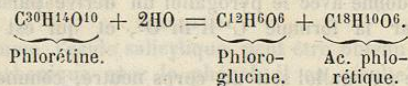
Il est employé en photographie pour développer les images en achevant la réduction des sels d'argent qui a été commencée par la lumière.

On s'en sert aussi pour teindre les cheveux.

Phloroglucine, $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^6$.

On connaît un isomère du pyrogallol, la *phloroglucine*, qui se produit dans le dédoublement de différents corps dérivés des glucosides ou des gommés-résines.

C'est ainsi que la phlorizine, glucoside contenu dans l'écorce des racines de pommier, de poirier, de prunier et de cerisier, bouillie avec de l'acide sulfurique très-étendu, se dédouble en glucose et en *phlorétine*, $\text{C}^{30}\text{H}^{14}\text{O}^{10}$, et la phlorétine, sous l'influence de la potasse en fusion, se dédouble à son tour en phloroglucine et en acide phlorétique :



De même l'*acide morintannique*, poudre jaune cristallisée qui constitue la matière colorante du bois jaune, donne de la phloroglucine lorsqu'on le soumet à l'action de la potasse en fusion.

La phloroglucine cristallise sous forme de gros prismes rhomboïdaux incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, doués d'une saveur sucrée.

Par ses réactions, cette substance se rapproche beaucoup de l'orcine. Les composés qu'elle forme avec les alcalis et en particulier avec l'ammoniaque se colorent rapidement à l'air.

Elle donne avec l'acide azotique un composé nitré, $\text{C}^{12}\text{H}^3(\text{AzO}')\text{O}^6$ que l'on obtient sous forme de lamelles de couleur orange.

Sous l'influence de l'acide azoteux, elle se transforme en une substance, $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{10}$, appelée *phloréine*, de couleur vert doré lorsqu'elle est à l'état solide, et, qui en solution dans les alcalis, présente une coloration rouge-pourpre (M. Benedikt).

Santonine, $\text{C}^{30}\text{H}^{18}\text{O}^6$.

La santonine se retire du *semen-contra* (bourgeons floraux de divers *artemisia*). On fait bouillir 1 partie en poids de semen-contra avec 3 parties d'eau et $\frac{6}{100}$ de chaux éteinte; on filtre à travers une toile, on fait bouillir de nouveau avec de l'eau, on concentre de façon à réduire au tiers environ du volume primitif, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se sépare une matière résineuse que l'on enlève, et la santonine cristallise ensuite. Les cristaux obtenus sont lavés avec une petite quantité d'une solution ammoniacale, puis avec de l'eau, enfin on les redissout dans l'alcool bouillant; par refroidissement la santonine cristallise.

La santonine se présente sous forme de lamelles nacrées lorsqu'elle s'est déposée d'une solution aqueuse, et sous forme de prismes lorsqu'elle provient d'une solution alcoolique. Ces cristaux prennent bientôt une coloration jaune sous l'influence de la lumière.

Elle fond à 170°. Elle est peu soluble dans l'eau froide qui n'en dissout que la 300^e partie de son poids; elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Elle est à peu près dépourvue de saveur.

La santonine est employée comme vermifuge.

C'est un corps neutre, mais néanmoins elle se combine avec les alcalis. Sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, elle prend une coloration rouge, mais qui dure peu.

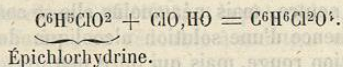
Elle se dissout dans l'acide sulfurique en donnant un liquide rouge. L'acide azotique la dissout également à chaud et finit par la transformer en acide succinique.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

M. Berthelot, se fondant sur l'existence des alcools monoatomiques, diatomiques et triatomiques, a pensé qu'il pouvait en exister d'autres doués d'une atomicité encore plus élevée. L'expérience est venue pleinement confirmer cette manière de voir. Nous allons examiner rapidement quelques-uns de ces alcools polyatomiques.

Propylphycite, $C^6H^8O^8$.

La propylphycite a été obtenue par M. Carius au moyen de l'épichlorhydrine (voy. p. 261), en faisant agir sur ce composé une solution d'acide hypochloreux :



Le produit $C^6H^8Cl^2O^4$, peut être considéré comme l'éther dichlorhydrique de l'alcool $C^6H^8O^8$, dont nous nous occupons. S'il en est ainsi, ayant cet éther, il suffira de le saponifier pour obtenir l'alcool, ce qu'on réalise en le chauffant au bain-marie avec de l'eau et un excès d'hydrate de baryte. Le liquide, débarrassé du chlorure de baryum qui s'est formé, et soumis à l'évaporation, abandonne la propylphycite sous forme d'une masse incolore, gommeuse, incristallisable, absorbant rapidement l'humidité de l'air.

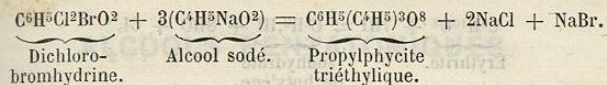
Une solution de propylphycite dissout facilement les hydrates de chaux et de baryte, ainsi que l'oxyde de plomb. Le composé qu'elle forme avec l'oxyde de plomb a pour formule $C^6H^8Pb^2O^8$.

Oxydée au moyen de l'acide azotique étendu, la propylphycite se change en un acide incristallisable, l'acide propylphycitique, $C^6H^6O^{10}$, présentant avec cet alcool une relation de composition tout à fait analogue à celle qui existe entre l'acide acétique et l'alcool vinique.

On connaît l'éther dichlorhydrique et l'éther trichlorhydrique de la propylphycite.

Si l'on fait agir de l'alcool sodé sur la dichlorobromhydrine,

$C^6H^5Cl^2BrO^2$, on donnera naissance à de la *propylphycite triéthyl-lique* :



En traitant ce composé par du sodium, on remplace par ce métal son dernier équivalent d'hydrogène remplaçable, et l'on obtient C^6H^5Na (C^2H^5) $^3O^8$, lequel sous l'action de l'iode d'éthyle, donnera de l'iode de sodium et de la *propylphycite tétréthyl-lique* $C^6H^4(C^2H^5)^4O^8$, liquide incolore, bouillant vers 150°.

On a pu se procurer également l'éther tétracétique de cet alcool, $4C^2H^3O^2, C^6H^4O^4$.

Érythrite ou phycite, $C^8H^{10}O^8$.

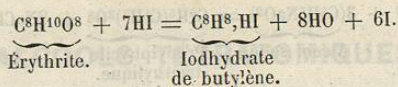
L'érythrite a été découverte en 1849 par M. Stenhouse dans les lichens tinctoriaux; postérieurement, M. Lamy l'a rencontrée dans une variété d'algue, le *protococcus vulgaris*. M. Berthelot d'abord, puis M. de Luynes reprirent l'étude de ce composé et établirent d'une manière indubitable son rôle d'alcool tétratomique.

Pour préparer l'érythrite, on traite à froid par un lait de chaux un certain lichen, le *roccella montagnei*, on filtre, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique, qui précipite un composé nommé *érythrine*, et que l'on considère comme un éther diorsellique de l'érythrite. On recueille ce précipité et on le décompose en le chauffant à 150° en vase clos avec de la chaux éteinte. L'érythrine donne d'abord de l'érythrite et de l'acide orsellique, mais celui-ci se dédouble à son tour en *orcine* et en acide carbonique. Par suite, si l'on filtre la liqueur tiède, celle-ci retiendra en solution l'érythrite et l'orcine; par refroidissement, cette dernière substance cristallise d'abord. On concentre les eaux mères, qui laissent déposer alors un mélange de ces deux substances; ce mélange est traité par l'éther qui dissout l'orcine et laisse l'érythrite. On reprend celle-ci par l'eau bouillante, à laquelle on ajoute $\frac{1}{3}$ de son volume d'alcool, et on fait cristalliser de nouveau.

L'érythrite cristallise en prismes à base carrée, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle a une saveur faiblement sucrée elle fond à 120°.

Elle absorbe l'oxygène sous l'influence du noir de platine en formant un acide, $C^8H^8O^{10}$ appelée *acide érythroglucique*.

Chauffée avec une solution saturée d'acide iodhydrique, elle donne de l'iodhydrate de butylène, C^8H^9I :



Elle s'unit aux acides dans les mêmes circonstances que la glycérine, pour former des éthers, avec cette différence qu'en sa qualité d'alcool tétratomique, elle peut donner avec un même acide monobasique quatre éthers différents.

Lorsqu'on chauffe à 100° en vase clos pendant cent heures de l'érythrite avec 12 à 15 fois son poids d'acide chlorhydrique, on obtient une substance cristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible vers 145° et pouvant être sublimée à une température plus élevée. Ce composé qui a pour formule $C^8H^7Cl^2O^8$, est l'éther dichlorhydrique de l'érythrite (M. de Luynes).

L'érythrite se dissout dans l'acide azotique monohydraté; si l'on ajoute à cette dissolution de l'acide sulfurique, il se sépare un produit insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, qui, par l'évaporation, l'abandonne sous forme de cristaux. Ce produit, qui détone par le choc, a pour formule $4AzO^5, C^8H^6O^8$; c'est l'éther tétranitrique de l'érythrite (M. Stenhouse).

Enfin, nous avons vu que l'érythrine, qui sert à préparer l'érythrite, est considéré comme l'éther diorcellique de cet alcool.

ALCOOLS PENTATOMIQUES

Pinite, $C^{12}H^{20}O^{10}$.

La pinite, qui a été découverte par M. Berthelot, est un principe naturel, sécrété par le *pinus lambertiana*, arbre qui croit en Californie. Pour l'isoler, on traite par l'eau chaude certaines concrétions de cet arbre, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

La pinite cristallise en formant des petits mamelons demi-sphériques et radiés. Elle possède une saveur aussi sucrée que le sucre ordinaire; elle est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière de $58^\circ,6$.

Mise au contact de la levûre de bière, elle ne fermente pas.

Elle n'est altérée ni par les alcalis, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique dilué, même à 100° . Elle précipite l'acétate de plomb ammoniacal.

Chauffée à 200° en vase clos avec des acides organiques, elle forme des éthers.

Quercite, $C^{12}H^{20}O^{10}$.

La quercite, qui a la même composition que la pinite, est un principe sucré contenu dans le gland de chêne.

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, très-solubles dans l'eau, et très-peu dans l'alcool. Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière de $33^\circ,5$.

Elle fond à 225° et se décompose vers 300° .

Elle n'est altérée ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique à froid, ni par les alcalis à 100° . Mise en présence de la levûre de bière, elle ne fermente pas.

Chauffée avec les acides stéarique ou benzoïque entre 200 et 250° , elle fournit des éthers neutres correspondants.

Soumise à l'influence d'un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, elle donne un éther nitrique, solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et détonant par le choc.

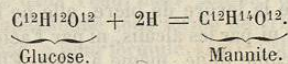
ALCOOLS HEXATOMIQUES

Mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$.

La mannite a été découverte par Proust en 1806 dans la manne, produit d'exsudation fourni par diverses espèces de frênes du midi de l'Europe, notamment le *fraxinus ornus* et le *fraxinus rotundifolia*.

Depuis on l'a rencontrée dans un grand nombre de végétaux, dans les champignons, les algues, le céleri, etc.

La mannite peut être obtenue en hydrogénant le glucose ou le sucre interverti; il suffit pour cela de traiter ces matières sucrées par l'eau et l'amalgame de sodium :

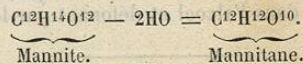


C'est sans doute par suite d'une réaction de ce genre que la mannite prend naissance dans la fermentation visqueuse du sucre ordinaire.

Pour préparer la mannite, on dissout la manne dans la moitié de son poids d'eau chaude, on y ajoute de l'albumine et on porte à l'ébullition afin de coaguler cette dernière; la liqueur filtrée se prend en une masse de cristaux par le refroidissement. On les presse entre des substances absorbantes; on les imbibe d'une petite quantité d'eau froide et on les comprime de nouveau. Enfin on les redissout dans de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté du noir animal, on filtre et on laisse cristalliser.

La mannite cristallise en prismes rhomboïdaux droits, très-déliés et doués d'un éclat soyeux. Sa saveur est faiblement sucrée. Elle se dissout à 18° dans 6,5 fois son poids d'eau; elle est soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther.

Elle fond entre 160 et 165°, en donnant un liquide incolore qui cristallise par refroidissement. A 200°, elle perd de l'eau et se change partiellement en un produit $C^{12}H^{12}O^{10}$, appelé *mannitane* :

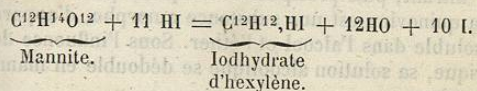


La mannitane, en fixant les éléments de l'eau, régénère de la mannite.

En présence du noir de platine, la mannite absorbe l'oxygène de l'air et se change d'abord en *aldéhyde mannitique* ou *mannitose*, isomère du glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, puis en *acide mannitique*, $C^{12}H^{12}O^{14}$; acide monobasique, incristallisable.

L'acide nitrique étendu transforme la mannite en *acide saccharique*, $C^{12}H^{10}O^{16}$, acide bibasique; si on prolonge l'action de l'acide, on obtient de l'acide oxalique.

Lorsqu'on chauffe la mannite avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, elle se change en *iodhydrate d'hexylène* :



La mannite forme des combinaisons définies avec la chaux, la baryte et l'oxyde de plomb. Chauffée avec de l'hydrate de potasse, elle donne un mélange de formiate, d'acétate et de propionate de potasse, avec dégagement d'hydrogène.

Avec les acides, la mannite produit des éthers. Plusieurs de ces composés présentent cette particularité qu'ils renferment 2 équivalents d'eau en moins de ceux qu'ils devraient contenir d'après leur mode de formation : ce sont donc des éthers de la mannitane et non des éthers de la mannite. En effet, saponifiés, ils reproduisent la mannitane. Il existe donc deux séries distinctes d'éthers : la série des éthers mannitiques, produits conformément aux règles générales de formation de ces composés, et la série des éthers mannitiques, qui peuvent être considérés comme les anhydrides des précédents.

Lorsqu'on chauffe à 100° en vase clos pendant plusieurs heures de la mannite avec une solution d'acide chlorhydrique, on obtient une substance neutre, cristallisable, soluble dans l'eau; c'est l'*éther dichlorhydrique* de la mannite, $C^{12}H^{12}Cl^2O^8$. L'eau bouillante la décompose en acide chlorhydrique et en éther monochlorhydrique de la mannitane.

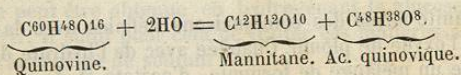
On obtient d'une manière analogue l'éther dibromhydrique. En dissolvant peu à peu 1 partie de mannite dans un mélange de 4,5 parties d'acide azotique monohydraté et de 10 parties d'acide sulfurique, si, au bout d'un quart d'heure, on étend d'une grande quantité d'eau, on recueille un produit insoluble dans l'eau, que l'on purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther. On obtient ainsi l'*éther hexanitrique* de la mannite, $6AzO^5$, $C^{12}H^8O^6$, qui se présente sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses,

fusibles à 70°, et qui détone sous l'influence d'un choc ou de la chaleur.

On prépare les éthers acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., de la mannite, en chauffant cette substance en vase clos vers 200° avec ces différents acides.

Lorsqu'on dissout à froid la mannite dans l'acide sulfurique concentré, on obtient des éthers acides, *acide mannitodisulfurique* et l'*acide mannitotrisulfurique*, analogues à l'acide sulfovinique.

On considère comme un éther de la mannite la *quinovine* ou *amer quinique*, $C^{60}H^{48}O^{16}$, principe naturel extrait des quinquinas. On l'obtient en faisant bouillir l'écorce de *quina nova* avec un lait de chaux, filtrant, puis précipitant la liqueur par l'acide chlorhydrique. La quinovine est une substance amorphe, d'apparence résineuse, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, sa solution alcoolique se dédouble en mannitane et acide quinovique :



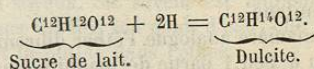
Ce même principe paraît se former aussi par le dédoublement de la *caïncine*, extraite de diverses espèces de rubiacées, et par le dédoublement de la *saponine*, principe qui existe dans plusieurs espèces d'œillets, la *saponaria officinalis*, le *polygala officinalis*, etc.

Dulcité, $C^{12}H^{14}O^{12}$.

La dulcité, isomère de la mannite, s'extrait d'une manne provenant de Madagascar. Il suffit de dissoudre cette manne dans l'eau bouillante et d'abandonner la liqueur au refroidissement; la dulcité cristallise.

Elle a été retirée aussi du *melampyrum nemorosum*.

On donne naissance à de la dulcité lorsqu'on traite par l'ammalgam de sodium une solution de sucre de lait :



La dulcité cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Elle est assez soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool. Sa saveur est faiblement sucrée.

Elle fond à 182°. Vers 200°, elle se change en *dulcitane*, $C^{12}H^{12}O^{10}$ en perdant 2 équivalents d'eau.

La dulcité, traitée par l'acide azotique, donne de l'*acide mucique*, $C^{12}H^{10}O^{16}$, tandis que la mannite, dans les mêmes circonstances, produit un acide isomère, l'acide saccharique.

La dulcité et la dulcitane forment avec les acides des éthers, comme la mannite et la mannitane.

Ainsi, la dulcité, au contact d'un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, produit un éther hexanitrique, composé détonant, isomère de l'éther correspondant de la mannite.