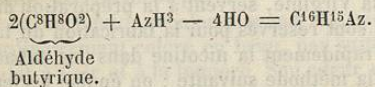


Alcalis des ombellifères.

Conine ou Conicine, $C^{16}H^{15}Az$.

La conine s'extrait de la grande ciguë. On distille les fruits écrasés de cette plante avec une solution de soude; le produit distillé est saturé par l'acide sulfurique, puis évaporé à consistance sirupeuse. On reprend par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le sulfate de conine; on chasse le dissolvant et on décompose ce sel dans une cornue par une solution de soude. La conine distille avec de l'eau que l'on sépare; on dessèche le produit et on le redistille dans une atmosphère d'hydrogène.

Dans ces derniers temps, M. Hugo Schiff a obtenu un alcali isomère de la conine par la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde butyrique :



La base ainsi obtenue diffère de la conine naturelle par quelques propriétés; ainsi elle est dépourvue de pouvoir rotatoire.

La conine est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur désagréable; sa densité est 0,89. Elle bout vers 212° . Elle se dissout dans 100 parties d'eau; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se résinifie à l'air.

Sous l'influence des agents oxydants, elle donne une certaine quantité d'acide butyrique.

La conine est un poison violent: $0^{\text{gr}}, 10$ de cette base suffit pour produire la paralysie et déterminer la mort par asphyxie.

Parmi les alcalis naturels nous citerons encore :

La *pipéridine*, $C^{10}H^{14}Az$, base liquide, bouillant à 106° , résultant du dédoublement du *pipérin*, principe cristallisable que l'on retire de diverses espèces de poivres.

La *vératrine*, $C^{64}H^{52}Az^2O^{16}$, substance cristallisable, insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther, que l'on rencontre dans l'ellébore blanc.

La *théobromine*, $C^{14}H^8Az^4O^4$, base cristallisable, très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui se trouve dans le cacao. Pour la préparer, on précipite par l'acétate de plomb l'extrait aqueux de cacao; la liqueur filtrée est évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool bouillant.

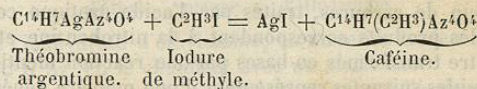
La *cafféine* ou *théine*, $A^{16}H^{10}Az^4O^4 + 2HO$, qui existe dans le café, le thé, et quelques autres plantes. On peut l'obtenir en

épuisant par l'alcool un mélange de 10 parties de café en poudre et de 2 parties de chaux éteinte. On chasse l'alcool par évaporation, puis on reprend par l'eau, qui sépare une huile insoluble; la liqueur aqueuse concentrée fournit la cafféine.

La cafféine se présente sous forme de belles aiguilles brillantes et légères; elle fond à 178° , puis se sublime; elle se dissout assez bien dans l'eau et dans l'alcool. Chauffée avec une solution concentrée de potasse, elle dégage de la méthylamine.

Lorsqu'on chauffe la cafféine avec de l'acide chlorhydrique étendu et du chlorate de potasse, on obtient de l'*alloxane*, ainsi qu'une autre substance douée des mêmes propriétés caractéristiques, tachant la peau en rouge et se colorant en rouge intense sous l'influence de l'ammoniaque. (Voir plus loin le chapitre consacré à l'*acide urique*.) La cafféine semble par suite appartenir au groupe des dérivés uriques.

La cafféine est l'homologue de la théobromine; elle ne diffère de cette dernière substance que par C^2H^2 . Or, on a pu passer de la théobromine à la cafféine en remplaçant 1 équivalent d'hydrogène de la première base par le radical méthyle, ce qu'on a réalisé en chauffant dans des tubes scellés de l'iodure de méthyle avec de la théobromine argentique :



BASES ORGANIQUES ARTIFICIELLES

Les alcoïdes naturels n'ont pu jusqu'ici être reproduits, sauf la conine dont on a obtenu récemment un isomère, ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus; mais on est parvenu à préparer artificiellement un grand nombre de composés, doués de propriétés basiques, comme les précédents, pour la plupart analogues à l'ammoniaque, à l'aide de méthodes générales que nous allons exposer.

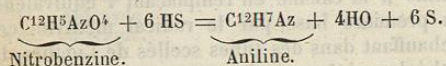
Les premières bases artificielles connues ont été produites en chauffant seules ou le plus souvent avec de l'hydrate de potasse différentes substances azotées naturelles. C'est ainsi que Fristche, en 1826, a obtenu l'aniline, $C^{12}H^7Az$, en distillant un mélange d'indigo et de potasse caustique. De même Gerhardt prépara la quinoléine, $C^{18}H^7Az$, comme nous l'avons vu, en chauffant avec de la

potasse plusieurs alcaloïdes naturels, tels que la quinine, la cinchonine, la strychnine.

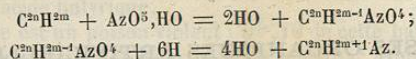
Mais ce mode de production ne pouvait donner aucun indice sur la constitution véritable de ces composés.

En 1842, Zinin montra comment, à l'aide d'un grand nombre de carbures d'hydrogène, on pouvait obtenir des bases non oxygénées correspondantes.

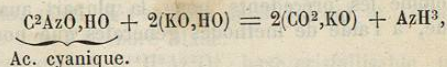
Lorsqu'on soumet la benzine, $C^{12}H^6$, par exemple, à l'action de l'acide azotique monohydraté, 1 équivalent d'hydrogène du carbure est brûlé par l'oxygène de l'acide azotique, et le composé AzO^2 se fixe à la place de l'hydrogène enlevé. On obtient ainsi la nitrobenzine, $C^{12}H^5(AzO^4)$. Ce composé, traité par des réducteurs hydrogénés, perd tout son oxygène, fixe 2 équivalents d'hydrogène et se transforme alors en une base connue sous le nom d'aniline. Zinin préparait cette base en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la nitrobenzine dissoute dans l'alcool. Il y avait production d'aniline, d'eau et précipitation de soufre :



Beaucoup de carbures, traités par l'acide azotique concentré, donnent des produits correspondant à la nitrobenzine et susceptibles d'être transformés en bases par une réaction identique. Les deux formules suivantes représentent d'une manière générale cette transformation d'un carbure en base volatile :

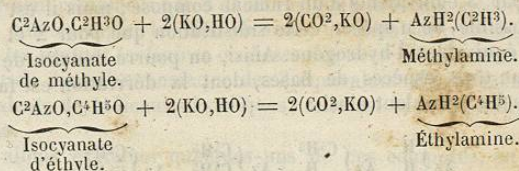


En 1849, M. Wurtz indiqua une nouvelle réaction générale qui permet d'obtenir un nombre assez considérable de bases organiques. De même qu'en faisant agir la potasse sur l'acide cyanique, on obtient du carbonate de potasse et de l'ammoniaque :



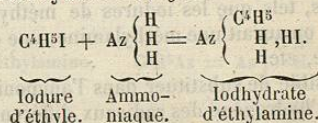
lorsqu'on traite par la potasse les éthers isocyaniques des différents alcools, méthylique, éthylique, propylique, etc., on donne naissance à du carbonate de potasse et à des composés basiques, présentant avec l'ammoniaque les mêmes relations de composition qui existent entre l'acide cyanique et les éthers isocyaniques corres-

pondants : 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent des différents radicaux méthyle, éthyle, etc.



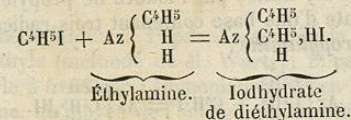
Les réactions précédentes établissaient un lien étroit entre ces nouvelles bases et l'ammoniaque et permettaient de fixer leur constitution. Mais cette dernière fut mise complètement en évidence lorsque M. Hofmann fit connaître, en 1850, un procédé plus général, à l'aide duquel on pouvait obtenir non seulement les bases précédentes, mais encore un grand nombre d'autres composés analogues.

Si l'on fait réagir l'éther éthyl-iodhydrique sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque, les éléments de ces corps s'unissent, et l'on obtient de l'iodhydrate d'éthylamine :

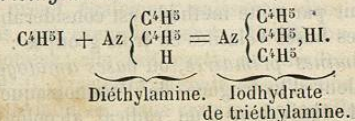


Ayant l'iodhydrate d'éthylamine, on en retire facilement l'éthylamine, C^4H^5Az , en le chauffant avec un alcali fixe.

En soumettant de nouveau cette éthylamine à l'action de l'éther iodhydrique, on obtient l'iodhydrate d'une nouvelle base, la diéthylamine, par une simple addition des éléments des deux composés :

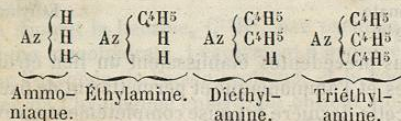


Cet iodhydrate, traité par la potasse, donne la diéthylamine, $C^8H^{12}Az$. Cette nouvelle base, mise en présence de l'iodure d'éthyle, se comporte encore comme les deux précédentes : les éléments des deux corps s'unissent, et il se produit l'iodhydrate d'une troisième base, la triéthylamine :



d'où l'on retire facilement la triéthylamine, $C^{12}H^{15}Az$.

Ces faits s'interprètent facilement de la manière suivante : l'ammoniaque contient 3 équivalents d'hydrogène, que l'on peut remplacer par 3 équivalents d'un radical composé; mais il est également possible de n'opérer cette substitution que pour 2 et même pour 1 équivalent d'hydrogène. Ainsi, on pourra déduire de l'ammoniaque trois espèces de bases, dont la dérivation est facile à saisir en les formulant ainsi :

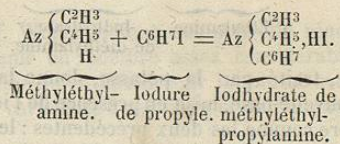


Pour rappeler cette constitution, on a donné à ces bases le nom d'*ammoniaques composées* ou d'*amines*.

Nous avons supposé dans les opérations précédentes que l'on employait l'éther éthyl-iodhydrique, nous obtiendrions des résultats tout à fait analogues en remplaçant cet éther par les autres éthers homologues, tels que les iodures de méthyle, de propyle, d'amyle, etc. Ainsi on aurait une méthylamine, une diméthylamine, une triméthylamine, etc.

Il est même possible de substituer dans l'ammoniaque aux différents équivalents d'hydrogène des radicaux différents. C'est ce qui arrive, par exemple, si l'on fait réagir de l'iodure de méthyle sur l'éthylamine. On obtient une ammoniaque dont la composition est représentée par la formule $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \right.$; c'est la *méthyléthylamine*.

Celle-ci, à son tour, traitée par l'iodure de propyle, par exemple, donne l'iodhydrate d'une base contenant trois radicaux différents, la *méthyléthylpropylamine* :



Il résulte de là que le nombre des bases qu'il est actuellement possible d'obtenir par cette méthode est considérable.

On a classé ces bases volatiles en trois groupes :

On appelle *amines primaires*, ou *bases amidogénées*, celles où un seul équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque ordinaire est remplacé par 1 équivalent d'un radical alcoolique; telles sont l'éthylamine, la méthylamine, etc.

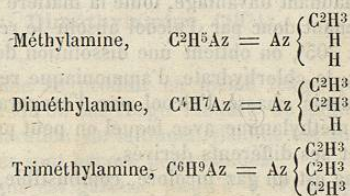
Les *amines secondaires* ou *bases imidogénées* sont celles qui dérivent de l'ammoniaque, dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par 2 équivalents de radicaux alcooliques, comme, par exemple, le diéthylamine, la méthyléthylamine, etc.

Enfin les *amines tertiaires* ou *bases nitrilées* résulteraient de la substitution dans l'ammoniaque des 3 équivalents d'hydrogène par 3 équivalents de radicaux alcooliques; telle est la méthyléthylpropylamine.

Nous allons examiner quelques-uns de ces composés, en commençant par ceux qui se rattachent à la série grasse.

Méthylamines.

Les méthylamines peuvent être considérées comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution de un, deux ou trois équivalents du radical méthyle C^2H^3 à un ou plusieurs équivalents d'hydrogène. Ces bases sont donc représentées par les formules suivantes :

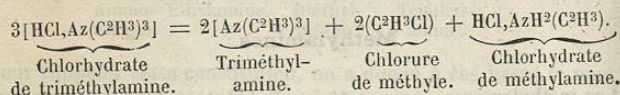


Méthylamine, $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}$.

On prépare la méthylamine : 1° par l'action de la potasse sur l'isocyanate de méthyle (méthode de M. Wurtz); 2° par l'action de l'azotate de méthyle à froid sur l'ammoniaque; 3° en hydrogénant l'acide cyanhydrique, au moyen de l'amalgame de sodium que l'on fait agir sur une solution alcoolique de cet acide (M. Mendius); 4° en chauffant en tubes scellés l'iodure de méthyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque (méthode de M. Hofmann). Dans ce cas, on obtient en même temps des iodhydrates des trois méthylamines, dont la séparation présente de grandes difficultés.

La méthylamine prend également naissance dans un grand nombre de réactions, par exemple dans la distillation de la morphine avec de la potasse; elle fait partie de l'huile animale de Dippel. En 1873, M. C. Vincent a signalé sa présence, ainsi que celle des autres méthylamines, dans certains échantillons d'esprit de bois brut. Mais de tous les procédés de préparation de ce pro-

duit, le plus simple et celui qui donne sûrement la méthylamine seule, sans mélange des autres méthylamines, est celui que vient de faire connaître M. Vincent, et qui consiste à chauffer jusqu'à 305° environ le chlorhydrate de triméthylamine qu'on obtient maintenant industriellement, comme nous le verrons plus loin. Ce sel se décompose en donnant de 260 à 285° un mélange gazeux formé de chlorure de méthyle et de triméthylamine libre, tandis qu'il reste dans la cornue un mélange de chlorhydrates de mono et de triméthylamine non décomposé. L'équation suivante rend compte de cette réaction :



Si on continue à chauffer jusqu'à 305°, le mélange qui se dégage contient de l'ammoniaque et la cornue renferme un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de méthylamine. En chauffant davantage, toute la matière se sublimerait vers 325°. Reprenant donc par l'alcool absolu le résidu que contient la cornue à 305°, on obtient une dissolution de chlorhydrate de méthylamine; le chlorhydrate d'ammoniaque reste à l'état insoluble. Après avoir chassé l'alcool par l'évaporation, on a le chlorhydrate de méthylamine avec lequel on peut préparer la méthylamine pure et ses différents dérivés.

La méthylamine est un gaz incolore, combustible, fortement alcalin, condensable à quelques degrés au-dessous de zéro en un liquide incolore et très-mobile. Son odeur rappelle celle de l'ammoniaque et celle de la marée. Elle est très-soluble dans l'eau : un volume d'eau à 12° dissout environ 1150 volumes de méthylamine. On obtient ainsi un liquide alcalin qui brûle à l'approche d'un corps en ignition avec une flamme très-pâle. Les produits de la combustion sont de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote. Lorsque l'air est en quantité insuffisante et que la combustion est incomplète, il se forme une certaine proportion d'acide cyanhydrique, facile à reconnaître à son odeur.

La solution aqueuse de méthylamine perd par l'ébullition tout le gaz qu'elle renferme. Cette dissolution présente presque toutes les propriétés caractéristiques de l'ammoniaque, cependant elle agit sur les solutions des sels métalliques d'une façon quelquefois différente; c'est ainsi qu'elle précipite en blanc les sels de cadmium sans redissoudre le précipité; qu'elle précipite les sels de cobalt et de nickel également sans redissoudre le précipité. L'acétate de plomb n'est pas précipité par elle, mais l'azotate de

plomb l'est au contraire d'une façon complète; les sels de mercure au maximum sont précipités en blanc, les sels de mercure au minimum en noir. Les sels d'argent sont précipités en gris et le précipité est soluble dans un excès de réactif. Le chlorure d'argent est soluble dans la méthylamine. Les sels d'alumine donnent également un précipité soluble dans un excès de réactif. Enfin la méthylamine se distingue surtout en ce qu'elle ne précipite pas le protochlorure de molybdène et qu'elle donne avec le bichlorure de molybdène un précipité rouge insoluble dans un excès de réactif.

Le bichlorure de platine donne avec la méthylamine un chlorure double jaune orangé beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid et cristallisant facilement; il a pour formule $\text{HCl, C}^2\text{H}^3\text{Az, PtCl}^2$.

Le chlorhydrate de méthylamine est déliquescent; il cristallise en belles tables.

Le sulfate de méthylamine est incristallisable et insoluble dans l'alcool.

Diméthylamine, $\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}$.

La diméthylamine se produit en même temps que les autres méthylamines, lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur l'ammoniaque. La séparation de la diméthylamine est longue et difficile; ses propriétés sont encore peu connues.

La diméthylamine est gazeuse jusqu'à + 8°, température à laquelle elle se condense en un liquide incolore, très-mobile, fortement alcalin.

Triméthylamine, $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}$.

La triméthylamine, découverte par M. Hofmann, se forme en même temps que les deux autres méthylamines par l'action de l'iodure de méthyle sur l'ammoniaque.

La triméthylamine existe dans la saumure de hareng et dans certains végétaux, le seigle ergoté, le *chenopodium vulgare*, etc. Elle se produit dans la décomposition par la chaleur, sous l'influence de la potasse, de la narcotine et de la codéine; elle est dans ce cas accompagnée de son isomère, la propylamine.

M. C. Vincent a tout récemment constaté la présence en abondance de la triméthylamine dans les produits de la calcination de la vinasse, résidu de la distillation des mélasses de betteraves, et il est parvenu à obtenir cette base à l'état de pureté, ainsi que la

plupart de ses sels et dérivés. Voici comment industriellement on extrait ce composé.

Si on calcine dans un appareil distillatoire les vinasses concentrées, on obtient comme résidu tous les sels de potasse et de soude de la betterave, mélangés de charbon, tandis qu'il se dégage un mélange de gaz et de vapeurs fort complexe. Le liquide qui se condense dans le récipient, de couleur jaune ambré et contenant des goudrons en suspension, est fortement alcalin; il renferme de l'ammoniaque et de la triméthylamine, surtout à l'état de carbonate, de sulfhydrate et de cyanhydrate, en outre de l'alcool méthylique, du cyanure et du sulfure de méthyle, enfin une petite quantité des six premiers acides de la série grasse à l'état de sels ammoniacaux. Ce liquide brut étant saturé par l'acide sulfurique, on met en liberté les acides carbonique, sulfhydrique, cyanhydrique et les acides de la série grasse; en le soumettant à la distillation, on recueille un premier produit renfermant l'alcool méthylique, le cyanure et le sulfure de méthyle et qui sert à préparer cet alcool à l'état de pureté. Quant à la solution saline qui est restée dans la cornue, on la concentre et on l'abandonne au refroidissement; elle laisse déposer alors la presque totalité du sulfate d'ammoniaque. L'eau-mère sirupeuse est incristallisable, bien qu'elle marque 30° Baumé et qu'elle renferme 8 à 9 pour 100 d'azote; elle est formée de sulfate de triméthylamine, contenant une petite quantité de sulfate d'ammoniaque.

Pour débarrasser complètement la triméthylamine de l'ammoniaque avec laquelle elle est mélangée, on transforme les sulfates de ces bases en chlorhydrates, ce que l'on obtient en les décomposant par la chaux hydratée et en recueillant les gaz alcalins qui en résultent dans de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation complète. On élimine la petite quantité d'acide sulfurique que contient toujours l'acide chlorhydrique du commerce, en précipitant la liqueur par une quantité convenable de chlorure de baryum. Enfin on concentre le produit jusqu'à ce que sa température d'ébullition ait atteint 145°. Par refroidissement, la totalité du chlorhydrate d'ammoniaque se dépose sous forme de cristaux. L'eau mère ne renferme plus que du chlorhydrate de triméthylamine, lequel, décomposé par un alcali, fournit la base à l'état de pureté.

La vinasse provenant du travail de 100 kilogrammes de mélasse produit environ 2 kilogr. de sulfate d'ammoniaque cristallisé et 1^k,870 de sulfate de triméthylamine brut, renfermant 0^k,630 à 0^k,709 de triméthylamine réelle. Comme on le voit, en raison de la quantité énorme de mélasse qu'on soumet chaque jour à la distillation, le traitement de la vinasse de betteraves est la source de beaucoup la plus abondante de la triméthylamine.

La triméthylamine est gazeuse jusqu'à + 8°; elle brûle avec une flamme jaune plus éclairante que celle de la méthylamine; elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sa dissolution se comporte avec les sels métalliques d'une manière généralement différente de celle de l'ammoniaque et de la méthylamine.

Cette dissolution donne avec les sels d'alumine un précipité gélatineux soluble dans un excès de réactif; avec les sels de protoxyde de fer, un précipité blanc sale insoluble dans un excès; avec les sels de sesquioxyde de fer, un précipité brun insoluble dans un excès; avec les sels de sesquioxyde de chrome, un précipité gris insoluble dans un excès; avec les sels de protoxyde de manganèse, un précipité blanc insoluble dans un excès; avec les sels de cobalt, un précipité bleu-gris insoluble dans un excès; avec les sels de nickel, un précipité vert-pomme insoluble dans un excès; avec les sels de zinc, un précipité blanc insoluble dans un excès; avec les sels de protoxyde d'étain, un précipité blanc insoluble dans un excès; avec les sels de bioxyde d'étain, un précipité blanc soluble dans un excès; avec les sels de plomb, un précipité blanc insoluble dans un excès, sauf l'acétate neutre de plomb qui n'est pas précipité par la triméthylamine; avec les sels de bioxyde de cuivre, un précipité bleu-clair insoluble dans un excès; avec les sels de protoxyde de mercure, un précipité noir insoluble dans un excès; avec les sels de bioxyde de mercure, un précipité jaune insoluble dans un excès, mais devenant jaune très-pâle; avec les sels d'argent, un précipité gris-foncé soluble dans un grand excès de réactif; le chlorure d'argent est complètement insoluble dans la triméthylamine; avec le perchlorure d'or, on obtient un précipité jaune-clair soluble dans un excès de réactif; avec le bichlorure de platine, un précipité jaune de chlorure double.

Les sels de triméthylamine sont déliquescents, et répandent une forte odeur de marée lorsqu'on les frotte entre les doigts.

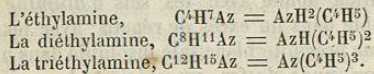
Le chlorhydrate cristallise en longs prismes incolores, très-déliquescents et très-solubles dans l'alcool. Il donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate de triméthylamine d'un beau rouge orangé, cristallisant en octaèdres, beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid; ces cristaux ont pour formule $\text{HCl}, \text{Az} (\text{C}^2\text{H}^3)^3, \text{PtCl}_2$.

Le sulfate est cristallin, extrêmement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il forme avec le sulfate d'alumine un alun cristallisant en octaèdres.

L'acétate est incristallisable; c'est un liquide huileux, présentant l'odeur de certains poissons salés.

Éthylamines.

On connaît trois éthylamines correspondant aux trois bases dont nous venons de parler. Ainsi on a :



L'éthylamine se prépare par des procédés entièrement analogues à ceux qui permettent d'obtenir la méthylamine.

C'est un liquide incolore, très-mobile, fortement alcalin et inflammable, bouillant à 18°,5. Sa densité à 8° est 0,696. Son odeur est tout à fait analogue à celle de l'ammoniaque.

Elle agit comme l'ammoniaque sur la plupart des solutions métalliques; cependant elle précipite les sels de nickel sans pouvoir redissoudre le précipité; d'autre part elle précipite les sels d'alumine et le précipité se dissout dans un excès d'éthylamine.

Elle déplace l'ammoniaque de ses sels par évaporation.

Le sulfate d'éthylamine est déliquescent et soluble dans l'alcool absolu. Le chlorhydrate est également déliquescent et soluble dans l'alcool; il forme un sel double avec le bichlorure de platine.

La diéthylamine est liquide, inflammable, très-soluble dans l'eau; elle bout à 57° et forme avec l'acide chlorhydrique un composé cristallisable.

triéthylamine est liquide et bout à 91°. Son chlorhydrate cristallise facilement.

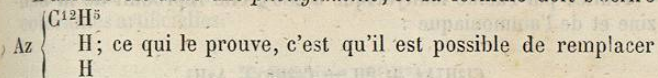
Les autres bases homologues, telles que la propylamine, $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}$, la butylamine, $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}$, l'amylamine, $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Az}$, etc., sont moins connues. Leurs propriétés sont d'ailleurs semblables à celles des alcalis précédents et on les obtient par les mêmes procédés.

Bases se rattachant à la série aromatique.

Aniline, $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{Az}$.

L'aniline, dont nous avons déjà parlé précédemment, est une ammoniaque composée, entièrement comparable à la méthylamine ou à l'éthylamine; elle peut être considérée comme de l'ammoniaque dans laquelle l'un des équivalents d'hydrogène a été remplacé par le radical phényle, C^{12}H^5 .

L'aniline est donc une phénylamine, et sa formule doit s'écrire



deux des équivalents d'hydrogène qu'elle renferme par deux équivalents de radicaux composés, comme le méthyle, l'éthyle, etc., ainsi que nous le verrons bientôt.

L'aniline, découverte en 1826 dans les produits de la distillation sèche de l'indigo, a été ensuite retirée par Runge des goudrons de houille. Pour l'en extraire, on agite avec de l'acide sulfurique les huiles obtenues par la distillation de ces goudrons; l'acide se combine avec l'aniline ainsi qu'avec les autres bases qui l'accompagnent. Par le repos, l'acide se sépare des carbures non attaqués, et vient former une couche qu'il est facile de séparer. La liqueur acide ainsi recueillie est sursaturée par de la chaux et soumise à la distillation, qui fournit l'aniline et quelques autres bases homologues.

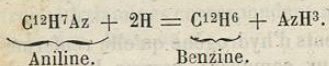
Aujourd'hui, la plus grande partie de l'aniline employée dans l'industrie est obtenue par le procédé de Zinin, qui consiste à faire agir des agents réducteurs sur la nitrobenzine. Tout d'abord le réducteur employé était l'acide sulfhydrique, mais on lui a substitué un mélange de limaille de fer et d'acide acétique, indiqué par M. Béchamp. On introduit dans de grandes cornues en fonte tubulées, 125 kilogrammes de nitrobenzine, 10 kilogrammes d'acide acétique à 8°, 60 kilogrammes d'eau et 30 kilogrammes de limaille de fonte; à l'aide d'un agitateur mécanique on remue constamment les matières. Lorsque la limaille est à peu près dissoute, on en ajoute de la nouvelle par petites proportions, jusqu'à ce que l'on en ait introduit 180 kilog. L'opération dure douze heures. Par suite de l'élévation de température due à la réaction, de l'acide acétique distille constamment; aussi doit-on, toutes les heures, reverser dans la cornue le liquide qui a distillé. Quand l'opération est terminée, on ajoute un excès de chaux pour saturer l'excès d'acide et pour mettre en liberté l'aniline combinée à l'acide acétique, puis on chauffe la cornue; il passe dans le récipient un mélange d'eau et d'aniline.

L'aniline est un liquide huileux, incolore lorsqu'il vient d'être préparé, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre. Sa densité est 1,031. Elle bout à 184°,8. Elle se colore rapidement en jaune, puis en brun.

Elle est très-peu soluble dans l'eau, mais se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. C'est une substance toxique.

Elle forme avec les acides des sels facilement cristallisables. Elle déplace de leurs dissolutions salines l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer et l'alumine.

Traitée par l'acide iodhydrique à 280°, elle reproduit de la benzine et de l'ammoniaque :

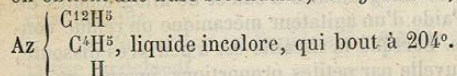


L'aniline forme des dérivés chlorés et bromés, doués comme elle de propriétés alcalines; tels sont : la *chloraniline*, $C^{12}H^6ClAz$, la *bromaniline*, $C^{12}H^6BrAz$, la *bichloraniline*, $C^{12}H^5Cl^2Az$ et la *bibromaniline*, $C^{12}H^5Br^2Az$. On obtient ces composés en distillant avec de la potasse les *isatines* chlorées ou bromées, qui résultent de l'action du chlore ou du brome sur l'indigo en présence de l'eau.

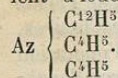
Lorsqu'on fait agir directement le chlore ou le brome sur l'aniline, trois équivalents d'hydrogène de cette substance sont remplacés par trois équivalents de chlore ou de brome, mais les produits cristallisables ainsi obtenus ne jouissent plus de propriétés basiques.

En faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine, $C^{12}H^4(AzO^2)^2$, on donne naissance à une nouvelle base cristallisable, la *nitraniline*, $C^{12}H^5(AzO^2)Az$, qui ne diffère de l'aniline que par la substitution d'un équivalent d'acide hypoazotique à un équivalent d'hydrogène.

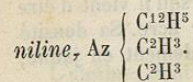
Si on chauffe en vase clos de l'aniline avec de l'iodure d'éthyle, on obtient une base secondaire, l'*éthylaniline*, ou *éthylphénylamine*,



Chauffant de nouveau l'éthylaniline avec un nouvel équivalent d'iodure d'éthyle, on donne naissance à la *diéthylaniline*,



En remplaçant l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, on obtiendrait de même la *méthylaniline*, $Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^2H^3, \text{ et la } \textit{diméthylaniline}, \\ H \end{cases}$

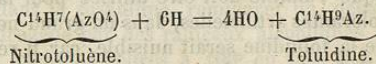


L'aniline se reconnaît aux caractères suivants : Une goutte de cette base, au contact du chlorure de chaux, produit une coloration violette intense. On obtient une coloration bleue en ajoutant à de l'aniline du bichromate de potasse en poudre, puis quelques gouttes d'acide sulfurique.

L'aniline est employée pour la préparation de plusieurs matières colorantes artificielles.

Toluidine, $C^{14}H^9Az$.

La toluidine, découverte par MM. Hofmann et Muspratt se rencontre, comme l'aniline, dans les goudrons provenant de la distillation de la houille. On peut l'obtenir artificiellement par un procédé tout à fait analogue à celui qui sert à préparer l'aniline, c'est-à-dire en soumettant le nitrotoluène à l'action réductrice du mélange de fer et d'acide acétique :



La toluidine dont la formule doit s'écrire $Az \begin{cases} C^{14}H^7 \\ H, \text{ est une} \\ H \end{cases}$

base volatile et cristallisable. Elle se dépose d'une solution alcoolique sous forme de larges feuillets, fusibles à 40° et bouillant à 198°. Elle est très-peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, etc.

Traitée par le chlorure de chaux, elle ne donne pas de coloration violette.

Chauffée avec les iodures d'éthyle ou de méthyle, elle donne naissance à des bases secondaires, comme nous l'avons indiqué pour l'aniline.

On connaît une base isomère de la toluidine, mais incristallisable, bouillant à 202°, à laquelle M. Rosenstiehl a donné le nom de *pseudotoluidine*. On l'obtient d'ordinaire en même temps que la toluidine lorsqu'on soumet à une action réductrice le nitrotoluène brut. Cela tient à ce que ce nitrotoluène est lui-même un mélange de deux corps isomères qui se produisent simultanément, l'un solide et cristallisable et l'autre liquide, le composé solide fournissant par réduction la toluidine et le composé liquide la pseudotoluidine.

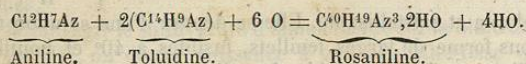
Il est un caractère qui permet de distinguer facilement ces deux bases : l'oxalate de toluidine est insoluble dans l'éther, tandis que l'oxalate de pseudotoluidine est soluble dans ce liquide.

La pseudotoluidine est chassée de ses combinaisons salines par la toluidine.

Rosaniline. — Matières colorantes artificielles.

L'aniline commerciale, qu'elle ait été extraite directement des

huiles provenant de la distillation des goudrons de houille, ou qu'elle ait été préparée au moyen de la benzine, contient toujours dans des proportions très-importantes ses homologues supérieurs, surtout la toluidine et la pseudo-toluidine. La séparation de ces bases présente en effet de grandes difficultés et ne peut être obtenue par des distillations fractionnées. MM. Depouilly ont observé que lorsqu'on distille un mélange de ces deux composés, le thermomètre reste stationnaire une première fois vers 187° et une seconde vers 192°; le produit qui passe dans le premier cas est un mélange de 2 équivalents d'aniline et de 1 équivalent de toluidine, et le second renferme 2 équivalents de toluidine pour 1 d'aniline. D'ailleurs, lorsque l'aniline doit être utilisée pour la préparation des matières colorantes artificielles, dans un grand nombre de cas, la séparation de la toluidine serait nuisible, car il résulte d'expériences de M. Hofmann que la *rosaniline*, la plus importante de ces matières colorantes, se forme par l'union de deux molécules de toluidine et d'une molécule d'aniline avec perte d'hydrogène :



Cette réaction se produit lorsqu'on soumet le mélange des deux bases à la plupart des actions oxydantes.

Industriellement, l'oxydation est produite aujourd'hui à l'aide de l'acide arsenique qui devient acide arsénieux. On mélange 10 parties d'aniline du commerce avec 17 parties d'une solution d'acide arsenique contenant 72 p. 100 d'acide anhydre et on chauffe ce mélange vers 200° pendant 8 à 10 heures. On reprend ensuite la matière par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, puis on fait bouillir. On forme ainsi du chlorhydrate de rosaniline, que l'on précipite en ajoutant à la liqueur une quantité de sel marin suffisante pour la saturer. On recueille le chlorhydrate de rosaline qui est insoluble dans une solution saturée de chlorure de sodium, on le lave avec une petite quantité d'eau froide, enfin on le dissout dans l'eau bouillante et on le fait cristalliser.

Pour obtenir la rosaniline elle-même, il faut décomposer par un alcali la solution bouillante du chlorhydrate de cette base; pendant le refroidissement de la liqueur, la rosaniline se sépare sous forme de cristaux.

La rosaniline pure est incolore, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Au contact de l'air, elle prend rapidement une coloration rouge.

Les sels de rosaniline cristallisent facilement. Leurs cristaux présentent les reflets vert-doré des ailes de cantharides; ils donnent des solutions d'un beau rouge, couleur complémentaire de

celle des cristaux. Ces solutions teignent immédiatement en rouge la soie ou la laine.

Le chlorhydrate de rosaniline, $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Az}^3 \cdot \text{HCl}$, est connu sous le nom de *fuchsine*, ou encore de *rouge d'aniline*, *rouge de Magenta*, *rouge Solférino*.

La rosaniline peut former avec l'acide chlorhydrique deux autres composés : $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Az}^3 \cdot 2\text{HCl}$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Az}^3 \cdot 3\text{HCl}$, mais ces derniers sont plus difficiles à préparer et plus altérables.

Si à la solution acidulée de chlorhydrate de rosaniline on ajoute du zinc, le liquide se décolore; on a donné naissance au chlorhydrate d'une nouvelle base, la *leucaniline*, $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{Az}^3$, dont les sels sont incolores.

On peut, dans la rosaniline, remplacer un, deux ou trois équivalents d'hydrogène par des radicaux alcooliques. Ainsi en chauffant pendant quelques heures à 100° en vase clos un mélange de chlorhydrate de rosaniline, d'iodure d'éthyle et d'alcool, le produit prend une belle coloration violette; il s'est formé de la *triéthylrosaniline*, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Az}^3$. Cette base est connue dans le commerce sous le nom de *violet Hofmann*.

En remplaçant l'iodure d'éthyle dans la préparation précédente par l'iodure de méthyle, on obtient la *triméthylrosaniline*, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{Az}^3$, dont les solutions offrent des couleurs plus pures et plus vives que celles de la triéthylrosaniline.

Lorsqu'on chauffe à 190° le chlorhydrate de rosaniline avec de l'aniline, on obtient de nouvelles bases dans lesquelles le radical phényle C^6H^5 , remplace un certain nombre d'équivalents d'hydrogène de la rosaniline. La *triphenylrosaniline*, $\text{C}^{10}\text{H}^{10}(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{Az}^3 \cdot 2\text{HO}$, forme des sels qui fournissent des couleurs bleues, tandis que les produits de substitution formés par remplacement de un ou deux atomes d'hydrogène par un ou deux atomes de phényle, par conséquent, les sels de mono et de diphenylrosaniline donnent des couleurs violet-rouge ou violet-bleu.

Xylidine, $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Az}$ — Cumidine, $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Az}$.

Le xylène, $\text{C}^{10}\text{H}^{10}$, et le cumène, $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$, traités par l'acide azotique fumant, donnent du nitroxylène et du nitrocumène, lesquels, soumis à l'action des agents réducteurs, notamment de l'acétate de protoxyde de fer, fournissent deux bases, la xylidine et la cumidine, homologues de l'aniline et douées de propriétés semblables.

La xylidine est une huile presque incolore lorsqu'elle vient d'être préparée, mais se colorant promptement en violet au contact de

l'air. Elle bout à 215°; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

La cumidine est une huile jaunâtre, dont la couleur devient brune lorsqu'elle a subi quelque temps le contact de l'air; elle cristallise vers — 10° et bout à 225°. Elle est un peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther.

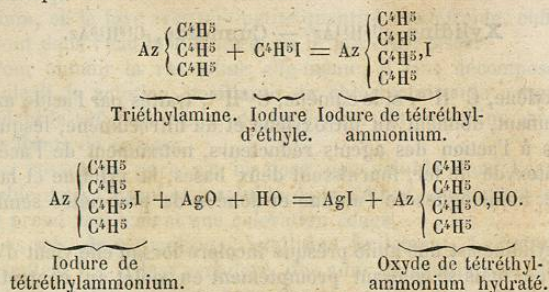
Ces deux bases ne donnent pas la réaction caractéristique de l'aniline, qui se colore en violet au contact du chlorure de chaux.

BASES CORRESPONDANT A L'OXYDE HYPOTHÉTIQUE D'AMMONIUM

Nous avons vu que M. Hofmann, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque, avait obtenu l'éthylamine, que cette éthylamine, chauffée de nouveau avec l'iodure d'éthyle, s'était transformée en diéthylamine, et qu'enfin un troisième traitement de la diéthylamine par le même éther avait fourni la triéthylamine, ces amines pouvant être considérées comme résultant de la substitution du radical éthyle, C²H⁵, à la place d'un, de deux ou des trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque.

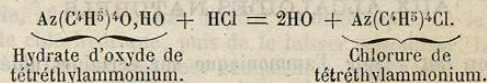
M. Hofmann eut la pensée de traiter de même par l'iodure d'éthyle la triéthylamine; il obtint dans ce cas encore une combinaison des deux corps, mais le produit formé n'est plus l'iodhydrate d'une base volatile comparable aux précédentes. En effet il n'est pas décomposé par la potasse, comme les trois iodhydrates résultant des réactions précédentes. Pour en séparer l'iode, il faut avoir recours à l'oxyde d'argent; on obtient une base oxygénée, qui, par sa composition peut être rattachée au composé hypothétique, AzH³O,HO, l'hydrate d'oxyde d'ammonium, et à laquelle on a donné par suite le nom d'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.

Les réactions dont nous venons de parler peuvent être représentées par les formules suivantes :

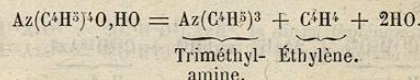


L'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium présente l'aspect de l'hydrate de potasse et se comporte comme cet alcali. Il est solide, fond sous l'influence de la chaleur et peut être coulé en plaques. C'est une base fixe, déliquescente, très-soluble dans l'eau, caustique comme la potasse, attirant l'acide carbonique de l'air. En solution concentrée, elle saponifie les corps gras et décompose l'éther oxalique en acide oxalique et alcool : les amines dont nous nous sommes occupés précédemment donneraient dans ces conditions une oxamide et de l'alcool. Elle chasse l'ammoniaque de ses sels, même à froid.

En s'unissant aux acides, elle perd les éléments de l'eau, comme l'hydrate de potasse :



Soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose en donnant de la triéthylamine, de l'éthylène et de l'eau :



L'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium, chauffé avec de l'iodure d'éthyle, décompose cet éther, comme le ferait de la potasse, c'est-à-dire en formant de l'alcool et un iodure de tétréthylammonium. Il n'y a pas fixation d'un nouvel équivalent d'éthyle; donc cette base représente le terme de la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque.

Si, dans la préparation de l'iodure de tétréthylammonium, nous remplaçons l'éthylamine par la méthylamine et l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, nous obtiendrons de la même façon l'iodure de tétraméthylammonium, Az(C²H³)⁴I.

Ce composé s'obtient plus simplement en versant goutte à goutte de l'iodure de méthyle dans la dissolution aqueuse saturée de triméthylamine. Une vive réaction se produit et l'iodure de tétraméthylammonium se dépose sous forme cristalline. Cet iodure, traité par l'oxyde d'argent, donne l'hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium, Az(C²H³)⁴O,HO, doué de propriétés entièrement semblables à celles de son homologue éthylique.

Les bases dont nous parlons ne contiennent pas nécessairement