

CHAPITRE V

ALCOOLS ACÉTYLIQUES (SÉRIE $C^{2n}H^{2n}O^2 \dots C^nH^{2n}O$). — ALCOOL ACÉTYLIQUE.

ALCOOL ALLYLIQUE, ETC.

ALCOOLS CAMPHÉNIQUES (SÉRIE $C^{2n}H^{2n-2}O^2 \dots C^nH^{2n-2}O$). — BORNÉOL.

ALCOOLS BENZÉNIQUES (SÉRIE $C^{2n}H^{2n-6}O^2 \dots C^nH^{2n-6}O$). — ALCOOL BENZYLIQUE.

ALCOOLS CINNAMIQUES ($C^{2n}H^{2n-8}O^2 \dots C^nH^{2n-8}O$).

1423. Alcools de diverses séries. — A côté des alcools de la série grasse qui ont pour formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, il existe d'autres alcools susceptibles de reproduire toutes les réactions essentielles des premiers, mais appartenant à d'autres séries représentées par les formules générales $C^{2n}H^{2n}O^2$, ou $C^{2n}H^{2n-2}O^2$, ou $C^{2n}H^{2n-6}O^2$, etc.

ALCOOLS ACÉTYLIQUES $C^{2n}H^{2n}O^2 \dots C^nH^{2n-4}OH$.

Alcool acétylique $C^4H^4O^2$. Alcool allylique $C^6H^6O^2$. Alcool mentholique $C^{10}H^{10}O^2$.

1424. Alcool acétylique ($C^4H^4O^2 \dots C^2H^5OH$). — Pour obtenir cet alcool, on fait absorber de l'acétylène par l'acide sulfurique (il faut 3,000 secousses pour faire absorber 1 litre de gaz par 30^{cc} d'acide sulfurique) et on décompose ensuite l'acide acétylsulfurique $C^4H^2(H^2O^2, S^2 O^6)$ formé, par 300^{cc} à 400^{cc} d'eau à la température de l'ébullition. L'acide sulfurique est régénéré, et il se dégage de l'alcool acétylique.

C'est un liquide incolore, d'une odeur forte et irritante; ses éthers n'ont pas été étudiés.

1425. Alcool allylique ($C^6H^6O^2 \dots C^5H^5OH$). — Cet alcool a été découvert par MM. Cahours et Hoffmann. MM. Tollens et Henninger le préparent en chauffant dans une cornue 4 parties de glycérine $C^6H^8O^6$ avec une partie d'acide oxalique cristallisé; il se dégage d'abord de l'acide carbonique, et il se produit de la *monoformine* $C^6H^6O^4$ ($C^2H^2O^4$) et de la *diformine* $C^6H^4O^2$ ($C^2H^2O^4$)². Si l'on continue à chauffer, sans rien ajouter, la monoformine et la diformine se décomposent entre 190° et 260° et il distille de l'eau, de l'acide carbonique et de l'alcool allylique. En rectifiant sur du carbonate de potasse, puis sur la potasse solide, on obtient l'alcool allylique pur.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur d'ail; il bout à 91° et se solidifie à — 51°. Les corps oxydants le transforment en *aldéhyde allylique* $C^6H^4O^2$ (**1533**), puis en *acide acrylique* $C^6H^4O^4$ (**1664**).

1426. Iodure d'allyle ou éther allyliodhydrique ($C^6H^4, HI \dots C^5H^5, I$). Ce composé a été obtenu par MM. Berthelot et de Luca, en chauffant dans une cornue l'iodure de phosphore $Ph^{21}I_4$ avec la glycérine. $4C^6H^8O^6 + Ph^{21}I_4 = 2(C^6H^6, HI) + 2(C^6H^6O^4, PhO^5HO) + 2H^2O^2 + 2I$.

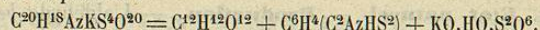
C'est un liquide doué d'une odeur irritante. Sa densité à 16° est 1,789; il bout à 101°. Traité par le mercure et l'acide chlorhydrique, il donne du *propylène* C^3H^6 . Traité par le sodium, il donne le *diallyle* $C^{12}H^{10}$.

1427. Oxyde d'allyle ou éther allylique $C^6H^4(C^6H^6O^2) \dots (C^5H^5)^2O$. — C'est un liquide incolore d'une odeur d'ail, et qui bout à 86°. Il existe, en petite quantité, dans l'essence d'ail; on peut le préparer en faisant agir l'éther allyliodhydrique sur l'alcool allylique sodé.

1428. Sulfure d'allyle ou éther allylique sulfuré ($C^{12}H^{10}S^2 \dots (C^5H^5)^2S$). — Cet éther constitue la presque totalité de l'essence d'ail; c'est une huile jaune, plus légère que l'eau et qui bout à 140°; on distille l'ail avec de l'eau; 1 kilog. d'ail donne 2^{cc} à 2^{cc},5 d'essence. On l'obtient artificiellement en faisant réagir l'iodure d'allyle sur une solution alcoolique de *sulfure de sodium*.

1429. Mercaptan allylique $C^6H^6S^2 \dots C^5H^5, SH$. — En traitant l'iodure d'allyle par une solution alcoolique de *sulfhydrate de sulfure de potassium*, on obtient l'alcool allylique sulfuré ou *mercaptan allylique*.

1430. Sulfocyanure d'allyle ou éther allylsulfocyanhydrique ($C^6H^4, HC^2AzS^2 \dots C^5H^5, CAzS$). On l'obtient en distillant de la graine de moutarde noire préalablement pilée et humectée d'eau. Cette essence ne préexiste pas dans la graine de moutarde, mais elle s'y développe, sous l'influence de l'eau, par l'action d'un principe azoté, la *myrosine*, sur le *myronate de potasse*, qu'elle dédouble en *glucose*, *essence de moutarde* et *bisulfate de potasse*:



On peut la préparer artificiellement en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le *sulfocyanure de potassium*.

C'est un liquide incolore, d'une odeur piquante, qui provoque les larmes. Mis en contact avec la peau, il produit une inflammation. C'est le principe actif des sinapismes. Sa densité est 1,01. Il bout à 148°.

1431. Alcool mentholique ou menthol $C^{10}H^{10}O^2 \dots C^{10}H^{10}, OH$. — C'est un corps solide cristallisé en prismes transparents. Il fond à 36°,5 et bout à 213°. Il est dextrogyre. Il constitue la partie qui se solidifie quand on refroidit de l'essence de menthe poivrée. Cet alcool, traité par le chlorure de zinc, donne le *menthène* $C^{20}H^{18}$, liquide bouillant à 165°.

M. Arth a préparé plusieurs éthers du menthol: *benzoate*, *succinate orthophosphate de menthyle*. Il a obtenu par oxydation au moyen du permanganate de potasse un *acide oxymenthylrique* $C^{20}H^{18}O^6$.

ALCOOLS CAMPHÉNIQUES $C^{2n}H^{2n-2}O^2 \dots C^nH^{2n-5}OH$.

On connaît deux alcools appartenant à cette série: l'alcool *propargylique* C^6H^4, H^2O^2 et l'alcool *campholique* ou *bornéol* $C^{20}H^{16}, H^2O^2$.

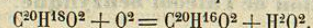
1432. Alcool propargylique $C^6H^4O^2 \dots C^5H^5OH$. — Il s'obtient en lavant par la potasse HBr à l'alcool allylique *monobromé*. On sature ensuite l'excès de potasse par l'acide carbonique, et on distille (M. Henry). C'est un liquide de densité 0,963 à 21° et bouillant à 115°.

1433. Bornéol ou alcool campholique $C^{20}H^{18}O^2 \dots C^{10}H^{17}OH$. — On l'extrait à Bornéo et à Sumatra du *Driobalanops aromatica*; il y est mélangé au carbure correspondant, le *bornène* $C^{20}H^{16}$. On l'obtient en petits cristaux incolores, d'une odeur de camphre et de poivre; il a une saveur brûlante; il fond à 198° et bout à 220°. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Sa solution alcoolique est *dextrogyre*.

L'essence de valériane contient également un bornéol *dextrogyre*; on a trouvé un bornéol *levogyre* dans l'huile de garance.

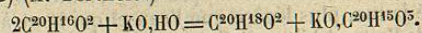
Le bornéol forme, avec les acides, des éthers composés.

Les corps oxydants, comme l'acide azotique, par exemple, lui enlèvent de l'hydrogène et le transforment en *camphre* ou *aldéhyde campholique*:



Réciproquement, le *camphre* $C^{20}H^{16}O^2$, chauffé dix heures à 180° avec

une solution alcoolique de potasse, donne le *bornéol* et du *camphate de potasse* (1626) (M. Berthelot):



On obtient du *bornéol sodé* en même temps que du *camphre sodé*, en faisant réagir du sodium sur le camphre dissous dans le toluène $2C^{20}H^{16}O^2 + 2Na = C^{20}H^{16}NaO^2 + C^{20}H^{17}NaO^2$; ce bornéol sodé est décomposé par l'eau en *bornéol* et soude (M. Baubigny).

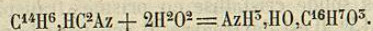
Le cyanogène en réagissant sur le bornéol sodé, donne du *bornéol cyané* et un *éther carbonique du bornéol* (M. Haller).

Le bornéol chauffé avec HCl à 100° donne l'éther *bornéol-chlorhydrique* $C^{20}H^{16}.HCl$. Cet éther chauffé à 180° en tube scellé avec un excès de potasse alcoolique, donne le *bornéol-camphène* $C^{20}H^{16}$ (M. Riban).

ALCOOLS BENZÉNIQUES $C^{2n}H^{2n-6}O^2 \dots C^7H^7.OH$.

Alc. benzylique $C^{14}H^{10}O^2$. Alc. toluïque $C^{16}H^{10}O^2$. Alc. cuminique $C^{20}H^{14}O^2$.

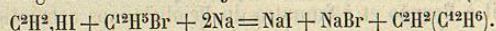
1434. Etat naturel. — **Production.** — L'aldéhyde *benzylique* constitue la partie principale de l'essence d'amandes amères (1535). L'aldéhyde *cuminique* forme l'essence de cumin que l'on obtient en distillant les graines de cumin avec de l'eau. Ces aldéhydes, traitées par une solution alcoolique de potasse, ont fourni, l'une l'alcool *benzylique*, l'autre l'alcool *cuminique*. L'acide *toluïque* $C^{16}H^6O^4$ a été obtenu en traitant, par une solution de potasse, le *cyanure de benzyle* ou éther *benzylcyanhydrique*:



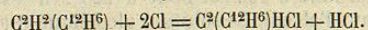
L'acide une fois produit, on a chauffé le toluate de chaux avec du formiate de chaux, ce qui a donné l'aldéhyde $C^{16}H^8O^2$, et ce dernier, traité par une solution alcoolique de potasse, a donné l'alcool correspondant $C^{16}H^8(H^2O^2)$ (M. Cannizaro).

1435. Alcool benzylique $C^{14}H^{10}O^2 \dots C^7H^7.OH$. — L'alcool benzylique se comporte comme de l'alcool méthylique $C^2H^2(H^2O^2)$ dans lequel 4 vol. d'hydrogène auraient été remplacés par 4 vol. de benzine $C^{12}H^6:C^2(C^{12}H^6)(H^2O^2)$. Les propriétés du moule, du type chimique, n'ont pas été altérées par la substitution de $C^{12}H^6$ à H^2 ; l'alcool benzylique, par ses réactions et par celles de ses dérivés, appartient à la *série grasse*; il reproduit les caractères essentiels de l'alcool méthylique.

MM. Fittig et Tollens ont produit la substitution de 4 vol. de benzine à 4 vol. d'hydrogène dans le *méthane* C^2H^4 , en faisant réagir le sodium sur un mélange d'*iodure de méthyle* et de *benzine bromée* (1350).



Ce composé (*méthylbenzine* ou *toluène*), traité à l'ébullition par le chlore, donne le *chlorure de benzyle* ou éther *benzylchlorhydrique*.



Le *chlorure de benzyle* ou éther *benzylchlorhydrique* obtenu par synthèse, traité par une solution alcoolique d'*acétate de potasse*, donne du chlorure de potassium et de l'*acétate de benzyle*, éther *benzylacétique* qui, saponifié par une solution aqueuse de potasse, fournit l'alcool *benzylique*.

1436. Préparation de l'alcool benzylique. — On prépare ordi-

1. Alcool méthylique $C^2H^2.OH$, alcool benzylique $C^2H^2.C^{12}H^6.OH$.

nairement l'alcool benzylique en mélangeant 1 vol. d'essence d'amandes amères avec 1 vol. d'alcool absolu et 6 vol. d'une solution alcoolique de potasse saturée; on agite le mélange, il s'échauffe, puis, au bout de quelques minutes, le benzoate de potasse cristallise; on distille pour chasser l'alcool: on reprend par l'eau pour dissoudre le benzoate, et on épuise le résidu par l'éther, qui dissout l'alcool *benzylique*. On obtient ainsi une huile brune que l'on rectifie sur la potasse solide.

C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur faible et agréable; sa densité est 1,065; il bout à 207°.

Avec l'acide chlorhydrique, il donne le *chlorure de benzyle* $C^{14}H^6.HCl$, liquide bouillant à 175°. Ce corps traité par le sodium donne le *dibenzyle* $C^{28}H^{14}$ solide fondant à 52° et bouillant à 284°.

Chauffé à 120° avec l'acide borique fondu et pulvérisé, il donne l'*oxyde de benzyle*, éther *benzylique* $C^{14}H^6(C^{14}H^6O^2)$, liquide, huileux, à reflets bleus.

L'alcool benzylique, oxydé par l'acide azotique étendu, donne l'*aldéhyde* $C^{14}H^{10}O^2$; par l'acide chromique, il fournit l'*acide benzoïque* $C^{14}H^6O^4$.

ALCOOLS CINNAMÉNIQUES $(C^{2n}H^{2n-8}O^2 \dots C^9H^9.OH)$.

ALCOOL CINNAMIQUE $C^{18}H^{10}O^2$. — CHOLESTÉRINE $C^{26}H^{44}O^2$.

1437. Alcool cinnamique ou styrone $(C^{18}H^{10}O^2 = C^9H^9.OH)$. — Il a été obtenu par M. Simon, en 1859, en distillant la *styracine* (*cinnamate de cinnamyle* ou éther *cinnamylcinnamique*) avec une solution de potasse. Cette saponification donne de l'alcool *cinnamique* qui distille avec l'eau, et il reste du *cinnamate de potasse*.

L'alcool cinnamique est solide; il fond à 55° et bout à 262°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. En s'oxydant au contact de l'air, il donne l'*aldéhyde cinnamique*.

CINNAMATE DE CINNAMYLE OU ÉTHER CINNAMYL CINNAMIQUE OU STYRACINE. $(C^{18}H^8.C^{18}H^8O^4 \dots C^9H^9.C^9H^9O^2)$. — Il existe, mêlé avec du *cinnamène* et de l'*acide cinnamique* libre, dans le *styrax liquide*, il existe également dans le *baume du Pérou* (1316). Pour le séparer, on distille d'abord le *styrax* avec de l'eau qui enlève l'acide cinnamique libre; on lave à l'alcool froid, puis on dissout dans l'alcool bouillant. La *styracine* ou éther *cinnamylcinnamique* cristallise par refroidissement. Elle est blanche, fusible à 44°.

1438. Alcool cholestérique ou cholestérine $C^{26}H^{44}O^2 \dots C^{26}H^{43}.OH$. Parmi les produits de la désassimilation de la matière nerveuse (cerveau, nerfs), on trouve la *cholestérine*, qui, déversée dans le sang, en est excrétée par le foie¹. Elle constitue presque exclusivement les *calculs biliaires*. Elle a été découverte par M. Chevreul. Pour l'obtenir, on pulvérise les calculs biliaires, et on traite cette poudre par l'alcool bouillant, additionné d'un peu de potasse pour dissoudre les matières grasses. La cholestérine cristallise par refroidissement. C'est une matière blanche, cristallisée en lamelles brillantes. M. Berthelot a montré que c'est un alcool monoatomique. Elle fond à 137° et se sublime à 350°. Elle est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

1. Elle passe alors dans la bile et de là dans l'intestin grêle, pour être excrétée avec les matières fécales. M. Austin Flint a constaté que le sang qui se rend au cerveau par l'artère carotide ne contient pas sensiblement de cholestérine, tandis que le sang qui sort du cerveau en contient des quantités notables. Le sang qui arrive au foie par la veine porte et par l'artère hépatique, contient de la cholestérine; celui qui sort par la veine hépatique n'en contient plus. Dans les maladies qui arrêtent la sécrétion du foie, la cholestérine s'accumule dans le sang ainsi que dans la matière cérébrale et amène la mort.

CHAPITRE VI

ALCOOLS POLYATOMIQUES
ALCOOLS DIATOMIQUES : GLYCOLS, ÉTHERS DU GLYCOL. — OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

1439. Alcools polyatomiques. — Le mémorable travail de Dumas et Péligot sur l'esprit de bois avait généralisé en 1835 le sens du mot alcool. Une nouvelle extension lui a été donnée en 1854 par M. Berthelot.

Les alcools antérieurement connus, comme l'alcool ordinaire $C^2H^4(H^2O^2)$, contiennent H^2O^2 susceptibles d'être remplacés par 1 équivalent d'acide monobasique comme l'acide acétique ($C^2H^4O^4$). M. Berthelot a établi que dans la glycérine $C^3H^8O^6$ on peut remplacer trois fois H^2O^2 par $C^2H^4O^4$ et que ce corps dont la formule peut s'écrire : $C^3H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$ donne :

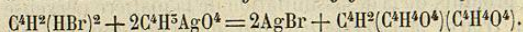
Monoacétine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^2H^4O^4)$
Diacétine.	$C^8H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^4)(C^2H^4O^4)$
Triacétine.	$C^{10}H^2(C^2H^4O^4)(C^2H^4O^4)(C^2H^4O^4)$

La glycérine peut jouer trois fois le rôle d'alcool ; elle donne trois éthers acétiques. Cet alcool a été appelé, à cause de cette propriété, *alcool triatomique*, et les premiers ont reçu le nom d'*alcools monoatomiques*.

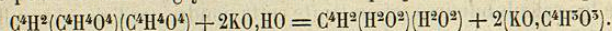
La découverte d'un *alcool triatomique*, la glycérine, jouant 3 fois le rôle d'alcool monoatomique, faisait présumer l'existence d'*alcools diatomiques*, susceptibles de jouer 2 fois le rôle d'alcool monoatomique. Wurtz a, en effet, démontré, en 1856, qu'il existe des alcools diatomiques, intermédiaires entre les alcools monoatomiques et la glycérine ; il les a nommés, pour rappeler ce double voisinage, des *glycols*.

GLYCOL OU ÉTHYLGLYCOL $C^2H^2(H^2O^2)^2 \dots C^2H^2(OH)^2$.

1440. Préparation. — Wurtz a obtenu le glycol en faisant réagir le *bromure d'éthylène* $C^2H^2Br^2 = C^2H^2(HBr)^2$ sur l'acétate d'argent ; il a obtenu ainsi le *diacétate d'éthylène* ou *glycol diacétique* :



Ce diacétate est un éther composé qu'il suffit de saponifier par la potasse pour obtenir le glycol en même temps que de l'acétate de potasse :



M. Atkinson a substitué à l'acétate d'argent, l'acétate de soude en solution alcoolique faible.

MM. Hüfner et Zeller préparent le glycol en chauffant à l'ébullition, dans un bal on muni d'un réfrigérant ascendant, 1 équiv. de bromure d'éthylène (188^{gr}) avec 2 équiv. de carbonate de potasse (158^{gr}) et 1 litre d'eau. On maintient le liquide en ébullition jusqu'à ce que la couche de bromure d'éthylène ait disparu, en donnant du *bromure de potassium* et du *glycol*. On concentre au bain-marie, on ajoute de l'alcool absolu pour précipiter le bromure de potassium ; la liqueur filtrée est soumise à la distillation : il passe d'abord de l'alcool, puis de l'eau, et enfin du glycol quand la température a dépassé 150°. On le recueille à part et on le rectifie.

1441. Propriétés physiques. — Le glycol est un liquide incolore, inodore, d'une saveur sucrée. Sa densité à 0° est 1,129. Solidifié par refroidissement, il fond à 11°,5. Il bout à 197°,5. Il se mêle en toute proportion avec l'eau et l'alcool ; il est très peu soluble dans l'éther. Il dissout la potasse, le sel marin et le bichlorure de mercure, mais il ne dissout pas les sulfates.

1442. Propriétés chimiques. — CHALEUR. — Les vapeurs de glycol, en passant dans un tube chauffé au rouge, donnent les mêmes produits que les vapeurs d'alcool.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Nous savons que l'alcool ordinaire $C^2H^6O^2$ donne l'aldéhyde $C^2H^4O^2$ au contact des corps dont l'action oxydante est faible. Le glycol doit donner deux aldéhydes : l'*aldéhyde glycolique* $C^2H^2(H^2O^2)(O^2)$ et ensuite le *glyoxal* $C^2H^2(O^2)(O^2)$ ¹.

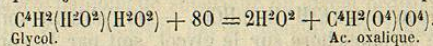
Le premier de ces corps est, d'après cela, une *aldéhyde*, et c'est encore un *alcool monoatomique*, puisqu'il contient encore H^2O^2 resté intact : c'est donc un *composé à fonction mixte* ², un *aldéhyde-alcool*.

Une oxydation plus énergique conduira à des produits acides, comme avec l'alcool ordinaire. Si, par exemple, on expose du glycol étendu d'eau au contact de l'air et du noir de platine, 4 équiv. d'oxygène interviennent comme dans le cas de l'alcool ordinaire, et on obtient de l'*acide glycolique* par une réaction semblable à celle qui donne l'acide acétique $C^2H^2(H^2O^2) + 4O = H^2O^2 + C^2H^4O^4$. $C^2H^2(H^2O^2)^2 + 4O = H^2O^2 + C^2H^2(H^2O^2)(O^4)$.
Alcool. Ac. acétique. Glycol. Ac. glycolique.

L'acide glycolique, résultant de la substitution de 4 volumes d'oxygène à 4 volumes de vapeur d'eau, est un *acide monobasique*, et, en même temps, il est encore *alcool monoatomique* : c'est donc un composé à *fonction mixte*, un *acide alcool* (1685).

L'oxydation lente du glycol donne en même temps que l'acide glycolique $C^2H^2(H^2O^2)(O^4)$ de l'*acide glyoxylique* ou *oxyglycolique* $C^2H^2(O^2)(O^4)$, aldéhyde et acide monobasique ; c'est un *aldéhyde-acide*.

On a une oxydation plus complète (intervention nouvelle de 4 volumes d'oxygène remplaçant 4 volumes de vapeur d'eau), quand on chauffe du glycol avec de l'acide azotique étendu : on obtient l'*acide oxalique*, acide bibasique qui peut jouer 2 fois le rôle d'acide monobasique (1675).



L'hydrate de potasse, en fusion à 259°, transforme également le glycol en acide oxalique.

Le glycol pur, mis au contact du noir de platine dans un petit têt de terre, et plongé dans un flacon plein d'oxygène, brûle avec flamme $C^2H^6O^4 + 10O = 3H^2O^2 + 2C^2O^4$ en dégageant 283^c,5 [M. Louguinine).

SODIUM. — Le glycol donne avec le sodium un *glycol monosodé* $C^2H^3NaO^4$ et un *glycol disodé* $C^2H^4Na^2O^4$.

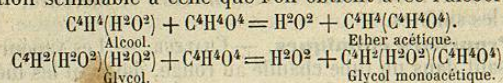
Ces glycols sodés, traités par l'iodeure d'éthyle, donnent le *glycol monoéthylrique* $C^2H^4O^4$ et le *glycol diéthylrique* $C^2H^4O^4$.

1. Ces deux aldéhydes n'ont pas encore été obtenus à l'aide du glycol ; le premier a été obtenu dans la réduction de l'acide oxalique par le zinc ; le second par l'action de l'acide azotique sur l'alcool ordinaire.

2. Le nom de composé à fonction mixte est nouveau, mais le fait qu'il représente est très ancien. Le *sulfate acide de potasse* est à la fois un *sulfate*, c'est-à-dire un sel, et un *acide monobasique*, puisqu'il peut encore saturer un nouvel équivalent de base : c'est donc un *composé à fonction mixte*. L'acide *éthylsulfurique* est aussi un composé à fonction mixte, car c'est un éther et un acide monobasique.

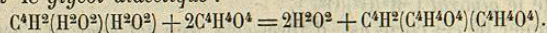
1443. Éthers composés du glycol. — Pour obtenir les éthers du glycol, on peut opérer par double décomposition entre l'iode d'éthylène et un sel d'argent, ou chauffer le glycol avec l'acide à étherifier.

Un équivalent d'acide acétique, en réagissant sur le glycol, donne une réaction semblable à celle que l'on obtient avec l'alcool ordinaire :



Le glycol monoacétique présente les propriétés d'un éther composé, et celles d'un alcool monoatomique, c'est un alcool-éther.

GLYCOL DIACÉTIQUE. — 2 équiv. d'acide acétique réagissant sur le glycol donnent le glycol diacétique :

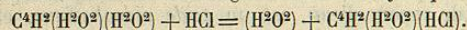


On obtient des résultats analogues avec les autres acides monobasiques.

On emploie un mélange de deux acides monobasiques quand on veut obtenir des éthers contenant pour 1 équiv. de glycol, 1 équiv. de chaque acide. Ces éthers composés, traités par la potasse ou la baryte, se saponifient comme les éthers composés de l'alcool ordinaire; ils donnent des sels, et le glycol se trouve régénéré.

1444. Action des hydracides. Éthers simples. — Les hydracides peuvent former avec le glycol des éthers simples.

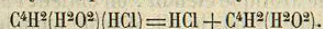
GLYCOL MONOCHLORHYDRIQUE. — On l'obtient en chauffant, en vase clos, le glycol préalablement saturé de gaz acide chlorhydrique.



On peut encore obtenir cet éther par la combinaison de l'éthylène avec l'acide hypochloreux (M. Carius) : $\text{C}^2\text{H}^4 + \text{ClO}, \text{HO} = \text{C}^2\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)(\text{HCl})$.

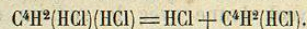
Ce composé est un alcool-éther; il est à la fois un éther simple et un alcool monoatomique; il est liquide et bout à 138°.

OXIDE D'ÉTHYLÈNE. — La potasse agissant sur le glycol monochlorhydrique enlève un équivalent d'acide chlorhydrique, et il se dégage un composé, l'oxyde d'éthylène, produit de déshydratation du glycol (**1445**) :



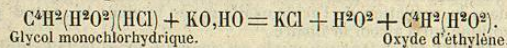
GLYCOL DICHLORHYDRIQUE $\text{C}^2\text{H}^2(\text{HCl})(\text{HCl})$. — On l'obtient soit par l'action du perchlorure de phosphore sur le glycol, soit par la combinaison directe du chlore et du gaz éthylène. Ce glycol dichlorhydrique liquide bouillant à 82°,5 n'est autre chose que la liqueur des Hollandais (**453**).

En faisant réagir la potasse en solution alcoolique sur le glycol dichlorhydrique, on enlève un équiv. d'acide chlorhydrique, et il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme verte sur les bords : c'est l'éthylène chloré :



1445. Oxyde d'éthylène ou éther glycolique ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 \dots \text{C}^2\text{H}^4\text{O}$).

— Ce corps qui est isomère de l'aldéhyde éthylrique, se prépare en décomposant dans un ballon le glycol monochlorhydrique par une solution concentrée de potasse :

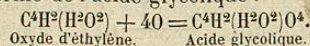


A chaque addition de potasse, il y a effervescence et dégagement de vapeurs d'oxyde d'éthylène qui se dessèchent en passant sur du chlorure de calcium fondu, et vont se condenser dans un récipient entouré

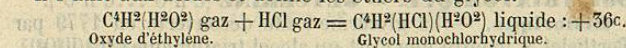
d'un mélange réfrigérant. On achève la réaction en chauffant un peu. Si la température est supérieure à 130°,5, on peut le recueillir à l'état gazeux sur le mercure.

1446. Propriétés. — Liquide incolore doué d'une odeur éthérée; sa densité à 0° est 0,8945; il bout à 15°,5. Il est très soluble dans l'eau, avec laquelle il se combine lentement pour reformer du glycol.

C'est un composé incomplet. Il absorbe l'oxygène sous l'influence du noir de platine et forme de l'acide glycolique :

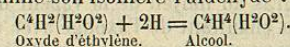


Il s'unit aux acides et donne les éthers du glycol.



Il précipite la magnésie du chlorure de magnésium et donne du glycol monochlorhydrique.

Une dissolution d'oxyde d'éthylène traitée par l'amalgame de sodium donne de l'alcool comme son isomère l'aldéhyde :



Cette réaction importante montre que l'on peut passer d'un alcool diatomique à un alcool monoatomique, comme on a pu, par les carbures, passer d'un alcool monoatomique à un alcool diatomique (**1297**. Note).

1447. Homologues du glycol. — Les glycols qui appartiennent à la série $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n+2}\text{O}^2$ sont :

	Point d'ébullition.		Point d'ébullition.
Le glycol.	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^4 \dots \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$ 197°,5	L'amyglycol.	$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4 \dots \text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2$ 177°
Le propylglycol.	$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^4 \dots \text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$ 216°	L'hexylglycol.	$\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^4 \dots \text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$ 207°
Le butylglycol.	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^4 \dots \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2$ 185°	L'octylglycol.	$\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^4 \dots \text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}^2$ 275°

Wurtz préparait ces glycols en traitant le bromure correspondant par l'acétate d'argent.

Plusieurs de ces composés sont seulement des isoglycols.

Le glycol ordinaire ou éthylglycol est deux fois alcool primaire.

Le propylglycol homologue supérieur du glycol ordinaire et deux fois alcool primaire a été obtenu par M. Reboul; on l'obtient en faisant réagir l'acétate de potasse sur le bromure de triméthylène, et saponifiant ensuite par la potasse, l'éther composé obtenu. Il bout à 216°.

Le propylglycol obtenu par Wurtz est un isopropylglycol, une fois alcool primaire et une fois alcool secondaire; c'est un liquide sucré, qui bout à 188°.

On connaît trois butylglycols dont l'un est une fois alcool tertiaire.

- Propylglycol normal $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{H}$.
- Isopropylglycol $\text{C}^3\text{H}^7-\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{H}$.
- Butylglycol normal α $\text{C}^4\text{H}^9-\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{H}-\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{H}$.
- Butylglycol normal β $\text{C}^4\text{H}^9-\text{C}^4\text{H}^9-\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{H}-\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{H}$.
- Isobutylglycol $\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^9 \\ \text{C}^4\text{H}^9 \end{array} > \text{C}^4\text{H}^9-\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^2\text{H}$.