

droits, doués d'un éclat soyeux. Elle fond de 160 à 165° et ne se solidifie que vers 140°. Elle se dissout dans 6,5 d'eau froide; elle est soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther. Elle a un faible pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -0,15$ (G. Bouchardat).

A 200°, elle perd 2 équiv. d'eau et se change en *mannitane* $C^{12}H^{12}O^{10}$

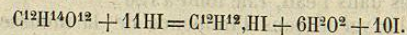
MANNITOSE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^5(O^2) \dots C^6H^{12}O^8$. Sous l'influence de l'air et du noir de platine, la mannite absorbe de l'oxygène et fournit d'abord l'*aldéhyde mannitique* ou *mannitose* isomère du glucose, et qui est à la fois aldéhyde et alcool pentatomique.

ACIDE MANNITIQUE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^5(O^4) \dots C^6O^{12}O^7$. — Une oxydation prolongée donne l'acide *mannitique* acide monobasique et alcool pentatomique.

ACIDE SACCHARIQUE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^4(O^4)(O^4) \dots C^6H^{10}O^8$. — L'acide nitrique étendu transforme la mannite en *acide saccharique*, acide bibasique et alcool tétratomique, déliquescent, très soluble dans l'alcool. Si l'acide est concentré, on obtient l'acide oxalique.

On ne connaît pas encore les autres aldéhydes et les autres acides qui peuvent dériver de la mannite.

Chauffée avec l'acide iodhydrique concentré, elle se réduit et donne de l'iodhydrate d'hexylène :



Chauffée avec les acides en tubes scellés, la mannite et la manitane donne des *éthers*. Ces éthers sont doués de pouvoir rotatoire.

1497. Mannite hexanitrique $C^{12}H^2(HO, AzO^3)^6 \dots C^6H^8(AzO^3)^6$. — Cet éther se prépare en dissolvant peu à peu 10^{gr} de mannite dans un mélange de 45^{gr} d'acide nitrique concentré et de 100^{gr} d'acide sulfurique :

On laisse en contact pendant un quart d'heure, puis on verse le mélange dans une grande quantité d'eau. La nitromannite se précipite; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther; elle constitue des aiguilles soyeuses fusibles à 70°. La nitromannite détone par la chaleur; elle détone également avec grande violence par le choc.

1498. Dulcité $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^6 \dots C^6H^8(OH)^6$. — La dulcité s'extrait d'une manne provenant de Madagascar. Il suffit de dissoudre cette manne dans l'eau bouillante; elle cristallise par refroidissement en prismes rhomboïdaux obliques. La dulcité a été retirée aussi du *melampyrum nemorosum*. On l'obtient par l'action de l'eau et de l'amalgame de sodium sur la galactose, et sur le sucre de lait. Sa densité est 1,47. Elle fond à 182°.

Chauffée vers 200°, elle perd 2 équiv. d'eau et se change en *dulcitane*.

ACIDE MUCIQUE $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^4(O^4)(O^4) \dots C^6H^{10}O^8$. — La dulcité, sous l'influence de l'acide nitrique, donne de l'acide *mucique*, isomère de l'acide *saccharique*, que donne la mannite dans les mêmes conditions. L'acide mucique est une poudre cristalline peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool.

La *dulcité* et la *dulcitane* forment avec les acides des éthers composés, comme la *mannite* et la *mannitane*. La dulcité monochlorhydrique donne avec l'ammoniaque la *dulcitamine* $C^{12}H^{22}(H^{2}O)^3(AzH^3)$, qui est à la fois une monamine primaire et un alcool pentatomique (M. G. Bouchardat).

1499. Persécite. — Le fruit de l'avocatier (*laurus persea*) contient un isomère de la dulcité et de la mannite, la *persécite* fusible à 184°, très soluble dans l'eau chaude, dénuée de pouvoir rotatoire, ne subissant pas la fermentation alcoolique, et donnant avec l'acide azotique bouillant, de l'acide oxalique, sans acide mucique (MM. Müntz et V. Marcano).

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS. — PHÉNOLS MONOATOMIQUES. — ACIDE PHÉNIQUE. — ACIDE PICRIQUE. — CRÉSOLS. — NAPHTOL. — PHÉNOLS DIATOMIQUES. — PYROCATÉCHINE. — RÉSORCINE. — HYDROQUINONE. — ORCINE. — PHÉNOLS TRIATOMIQUES. — PYROGALLOLS. — PHLOROGLUCINE. — PHÉNOLS A FONCTION MIXTE : SALIGÉNINE. — ALCOOL ANISIQUE. — EUGÉNOL. — ALCOOL VANILLIQUE.

1500. Fonction des phénols. — Les phénols sont des corps ayant une fonction spéciale, intermédiaire entre celle des alcools et celle des acides. En effet, ils se rattachent aux alcools par la propriété de former avec les acides des éthers neutres, et avec l'ammoniaque une ammoniacque composée; ils s'en distinguent en ce qu'ils donnent lieu à des phénomènes de substitution avec le chlore, le brome et l'iode. Avec l'acide azotique, ils donnent des dérivés nitrés, ayant les propriétés des acides, au lieu de donner un éther nitrique neutre. Par oxydation, les phénols ne donnent pas d'acide correspondant. On connaît des phénols *monoatomiques*, *diatomiques* et *triatomiques*.

PHÉNOLS MONOATOMIQUES DE LA FORMULE $C^2H^{2n-6}O^2$.

Phénols.	Ébullition.	Phénols.	Ébullition.
Phénol.	$C^6H^6O^2 \dots C^6H^5OH$ 186°	Xylénol. $C^8H^{10}O^2 \dots C^8H^9OH$	213°,5
Crésol.	$C^8H^8O^2 \dots C^8H^7OH$ 195°	Cuménol. $C^9H^{12}O^2 \dots C^9H^{11}OH$	

1501. Phénol ou acide phénique. ($C^6H^6O^2 \dots C^6H^5OH$). — Ce corps diffère de la benzine $C^6H^4(H^2)$ par la substitution de H^2O^2 à H^2 comme l'alcool méthylique $C^2H^2(H^2O^2)$ diffère du méthane $C^2H^2(H^2)$. Il a été découvert dans le goudron de houille par Runge, qui l'appelait *acide carbolique*, parce qu'il se combine avec les bases. Laurent montra qu'il se comporte comme un alcool : avec les acides, il donne des éthers composés, et avec l'ammoniaque il donne une amine, l'*aniline*.

EXTRACTION. — Le phénol s'extrait des huiles du goudron qui passent entre 150° et 200° (1323 note). On débarrasse d'abord ces huiles des alcaloïdes par l'acide sulfurique, puis on les traite par la soude concentrée, dans des chaudières munies d'agitateur, et chauffées par la vapeur. La solution ainsi obtenue, traitée par un acide, donne le phénol, qui se sépare en liquide huileux. On le lave, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium, et on le rectifie.

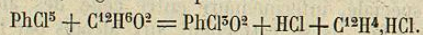
Le liquide refroidi à -10° donne des cristaux que l'on égoutte.

SYNTHÈSE. — On peut obtenir le phénol à l'aide de la benzine qui, chauffée avec de l'acide sulfurique monohydraté et en excès à 110°, donne l'acide *phénylsulfureux* (1323). On sature la liqueur par la baryte, qui précipite l'excès d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et donne du *phénylsulfite de baryte* soluble. On ajoute ensuite du sulfate de potasse qui donne un nouveau précipité de sulfate de baryte, en transformant le *phénylsulfite de baryte* en *phénylsulfite de potasse*. Le *phénylsulfite de potasse*, fondu avec 5 fois son poids de potasse ou d'un mélange de potasse et de soude, donne du sulfite de potasse et du *phénol potassé* $C^6H^4(KHO^2)$. On reprend la masse par l'eau; on y ajoute de l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de potassium et le phénol se sépare.

Ce procédé de préparation du phénol, en partant de la benzine, est applicable aux homologues de la benzine : il constitue une méthode générale, découverte à la fois par MM. Dusart, Wurtz et Kékulé.

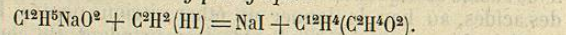
PROPRIÉTÉS. — Le phénol cristallise en aiguilles incolores fusibles à 55°. Il a une saveur brûlante. Sa densité est 2,06. Il bout à 180°; il brûle avec une flamme fuligineuse¹. Il se dissout dans 20 p. d'eau. Il est neutre au papier de tournesol. Il n'a pas d'action sur les carbonates alcalins. Ses sels sont peu stables, sauf le phénate de potasse. Chauffés à l'ébullition, ils redonnent le phénol et la base. Le chlore en agissant, sur le phénol, donne des produits de substitution qui sont des acides.

1502. Éthers. — Le perchlorure de phosphore donne avec le phénol l'éther phénylchlorhydrique $C^{12}H^4(HCl)$ composé très stable qui, saponifié par la soude à 300°, régénère le phénol :



Le chlorure d'acétyle donne avec le phénol un éther phénylacétique $C^{12}H^4(C^2H^4O^2)$, analogue à l'éther éthylacétique.

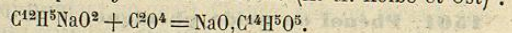
L'iodure de méthyle, en agissant sur le phénate de soude, donne le méthylphénol ou éther mixte méthylphénylique :



L'acide nitrique donne avec le phénol des produits de substitution appelés acides *nitro-*, *binitro-*, *trinitrophénique* (**1505**).

L'acide sulfurique donne les acides *ortho-*, *méto-* et *paraphénolsulfureux*.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — Un courant de gaz acide carbonique, passant dans du phénol sodé chauffé, donne, suivant la température, du *salicylate de soude* ou du *paroxybenzoate de soude* (M. M. Kolbe et Ost) :



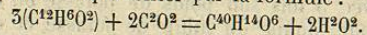
ACTION DU PERCHLORURE DE CARBONE. — Le perchlorure de carbone chauffé, en tube scellé, avec le phénol en solution alcaline, donne à la fois de l'acide *salicylique* et son isomère l'acide *paroxybenzoïque*.

ACTION DU CHLOROFORME. — En remplaçant le perchlorure de carbone par le chloroforme, on obtient les aldéhydes qui correspondent à ces deux acides (Reimer et Tiemann); cette réaction donne des résultats analogues avec les divers phénols monoatomiques.

ACTION DE L'ACIDE PHTALIQUE. — L'acide phtalique anhydre $C^{14}H^4O^6$, chauffé avec du phénol et de l'acide sulfurique, donne l'éther phénol phtalique $(C^{12}H^4)C^{16}H^6O^8$ et son isomère la *phtaléine du phénol*. Cette réaction donne avec les autres phénols des *phtaléines* analogues.

USAGES. — Le phénol est un caustique qui attaque la peau. Il coagule l'albumine; il a été employé comme antiputride, pour désinfecter la cale des navires, pour assainir les étables, les boucheries, les wagons qui transportent le bétail. Il sert à préparer des matières colorantes.

1503. Acide rosolique, coralline jaune ou aurine ($C^{40}H^{14}O^6$). — Le phénol chauffé avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, entre 100° et 200°, pendant 24 heures, forme une masse sirupeuse. Celle-ci cède à l'eau bouillante de l'acide *rosolique* qui se dépose par refroidissement. Cet acide purifié a été appelé *coralline jaune* ou *aurine*. La transformation peut se représenter par la formule :



¹. C^{12} diamant + H^6 + O^2 = $C^{12}H^6O^2$ cristallisé + 33c, la chaleur de combustion est 757c. (M. Berthelot.)

1504. Coralline rouge, péonine. — La coralline jaune chauffée en vase clos, entre 120° et 140°, avec de l'ammoniaque, fournit un produit qui, purifié par l'acide sulfurique étendu, laisse la *coralline rouge*, qui est une *amide rosolique*.

1505. Trinitrophénol ou acide picrique $C^{12}H^5(AzO^4)^3O^2$. . . $C^6H^5(AzO^2)^3O$. — Ce corps, appelé *amer de Weller*, *amer d'indigo*, a été découvert par Haussmann en 1788. Sa composition a été établie par Dumas et par Liebig. On l'obtient en faisant bouillir du phénol avec de l'acide azotique, tant qu'il se dégage de l'acide hypoazotique.

Il s'en produit dans l'action de l'acide azotique sur l'*indigo*, le *benjoin*.

L'acide picrique brut, saturé par une solution d'ammoniaque, donne le picrate d'ammoniaque qui cristallise, et qu'on décompose, après purification, par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide azotique.

L'acide picrique cristallise en lamelles brillantes qui se dissolvent dans 165 fois leur poids d'eau; il est jaune citron, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool. Chauffé lentement, il fond; chauffé brusquement, il détone. Il a un grand pouvoir tinctorial; 1 gr. d'acide picrique colore 1 kil. de soie.

L'acide picrique est le réactif des sels de potasse, grâce à la faible solubilité du picrate de potasse, qui ne se dissout que dans 250^e d'eau froide. Ses sels sont jaunes. Le picrate de potasse détone par la chaleur ou par le choc. Un mélange de picrate de potasse et de chlorate de potasse, constitue une poudre brisante employée pour les torpilles.

La *poudre picrique* est formée de picrate d'ammoniaque, mêlé au salpêtre, elle est plus puissante que la poudre ordinaire, et peut être fabriquée sans plus de dangers. L'acide *isopurpurique*, matière colorante rouge s'obtient en traitant l'acide picrique, par le cyanure de potassium.

L'acide sulfhydrique, passant dans une solution alcoolique d'acide picrique, saturée d'ammoniaque, donne l'*acide picramique* $C^{12}H^5(AzO^4)^2(AzH^2)O^2$.

L'acide iodhydrique produit une réduction plus complète et donne la *picramine* $C^{12}H^9Az^5$.

1506. Crésols ($C^{14}H^8O^2$. . . C^7H^8O). — L'acide sulfurique, en agissant sur le toluène, donne l'*acide crésylsulfureux* qui, transformé en *crésylsulfite de potasse* par le procédé indiqué pour l'*acide phénylsulfureux*, donne, avec un excès de potasse en fusion, trois *crésols* $C^{14}H^8O^2$.

L'*orthocrésol* est solide, fond à 31° et bout à 185°.

Le *métacrésol* est liquide et bout à 195°.

Le *paracrésol* est solide, fusible à 34°,5 et bouillant à 202°.

L'acide nitrique, en agissant sur les *crésols*, donne des *dinitrocrésols* employés dans la teinture sous les noms de *jaune d'or*, *jaune Victoria*.

PHÉNOLS MONOATOMIQUES DE LA FORMULE $(C^{2n}H^{2n-12}O^2)$.

1507. Naphtols ($C^{20}H^{10}O^2$. . . $C^{10}H^7OH$). — L'acide sulfurique concentré se combine avec la naphthaline avec élimination de 2 équiv. d'eau, en donnant l'*acide naphtylsulfureux* $C^{20}H^6, H^2O^2S^2O^4$. Cet acide traité comme l'acide phénylsulfureux (**1501**), est transformé en *naphtylsulfite de potasse*. Ce dernier, fondu avec la potasse, donne deux *naphtols* α et β . L'un deux cristallise en aiguilles soyeuses fondant à 94° et bouillant à 284°; le naphtol β fond à 120°. Les naphtols se distinguent des phénols proprement dits par une analogie plus grande avec les alcools; ils donnent facilement des éthers avec les acides.

ACTION DU CHLOROFORME. — L'action du chloroforme sur le β naphtol

donne une aldéhyde $C^{22}H^{20}O^4$ (analogue à celle que produit le chloroforme en agissant sur le phénol) et de plus un glycol $C^{44}H^{44}O^4$, l'éther correspondant $C^{44}H^{42}O^2$, une petite quantité d'un alcool monoatomique $C^{44}H^{44}O^2$ et enfin des résines (M. G. Rousseau).

Le β naphтол, soumis à la température de 150° à l'action du gaz ammoniac sec, donne la naphthylamine.

1508. Dinitronaphтол. — Le naphтол traité à 100° par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, donne le *dinitronaphтол* cristallisé, jaune, connu sous le nom de *jaune de Martius* ou *jaune de Manchester*.

PHÉNOLS DIATOMIQUES.

Résorcine et ses isomères. $C^{12}H^2(H^2O^2)(H^2O^2) \dots C^6H^4(OH)^2$.
Orcine. $C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2) \dots C^7H^6(OH)^2$.

1509. On connaît trois phénols diatomiques de la formule $C^{12}H^6O^4$; ce sont la *pyrocathéchine*, la *résorcine* et l'*hydroquinone*.

1510. Pyrocathéchine $C^{12}H^6O^4 \dots C^6H^4(OH)^2$. C'est un *orthophénol*, acide faible vis-à-vis des alcalis. On l'obtient dans la distillation sèche du *cachou*. Ce corps fond à 141° , bout à 240° . Il cristallise en prismes orthorhombiques. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

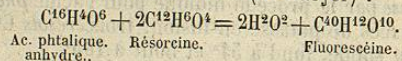
1511. Résorcine $C^{12}H^6O^4 \dots C^6H^4(OH)^2$. C'est un *métaphénol* bibasique. On la préparait autrefois en fondant, avec de la potasse caustique, certaines gommés résines, telles que le *galbanum*, l'*assa fetida*, la *gomme ammoniacque*, etc.

On l'obtient actuellement en fondant le *phényldisulfite de potasse* avec la potasse. L'acide *phényldisulfureux* s'obtient en chauffant à 200° la benzine avec un excès d'acide sulfurique monohydraté.

La résorcine fond à 110° et bout à 270° .
PHLOROGLUCINE. — Traité par la soude en fusion, la résorcine s'oxyde et donne la *phloroglucine* $C^{12}H^6O^6$, qui est un *phénol triatomique*.

GALACOL. — Éther monométhylque de la résorcine $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)$.
VÉRATROL. — C'est l'*éther diméthylque* de la résorcine.

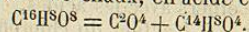
1512. Fluorescéine. — **Eosine.** — La résorcine chauffée avec de l'acide phtalique anhydre, donne la *fluorescéine*, phtaléine de la résorcine, remarquable par sa fluorescence (M. Baeyer):



La *fluorescéine tétrabromée* présente une belle fluorescence rose, et donne à la soie la teinte éclatante de l'aurore; de là son nom d'*eosine*.

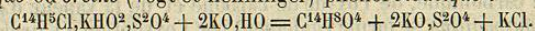
1513. Hydroquinone $C^{12}H^6O^4 \dots C^6H^4(OH)^2$. C'est un *paraphénol* bibasique. L'*hydroquinone*, isomère de la résorcine, se produit par l'action des corps hydrogénants, tels que l'acide iodhydrique ou l'acide sulfureux, sur la *quinone* $C^{12}H^4O^4$ (**1626**), qui est son aldéhyde. Elle existe parmi les produits de la distillation sèche de l'*acide quinique* $C^{14}H^{12}O^{12}$ (Wöhler). Elle fond à 177° . Une température élevée la décompose en *quinone* $C^{12}H^4O^4$ et hydrogène. Les corps oxydants la transforment en *hydroquinone verte* $C^{14}H^4O^4(C^{14}H^{20}O^4)$, aiguilles vertes à reflets métalliques.

1514. Crésol diatomique. — **Orcine** $C^{14}H^8O^4 \dots C^7H^6(OH)^2$. — L'orcine s'obtient en traitant par la chaux les lichens du genre *lecanora*, qui donnent d'abord de l'acide orsellique $C^{16}H^8O^8$; ce dernier se décompose, au contact de l'excès de chaux, en acide carbonique et en *orcine*:



L'orcine est un des produits de la préparation de l'érythrite (**1491**).

La synthèse de l'orcine a été réalisée par le procédé général qui sert à produire les phénols en partant du carbure correspondant. En effet, en traitant le toluène chloré par l'acide sulfurique, on obtient l'acide *chlorocrésylsulfureux* $C^{14}H^7Cl, H^2O^2, S^2O^4$ que l'on transforme en *chlorocrésylsulfite de potasse*. Ce dernier, traité par la potasse en fusion, a donné du chlorure de potassium, du sulfite de potasse, et le *crésol diatomique* ou *orcine* (Vogt et Henninger) phénol *basique*:



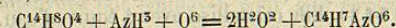
PROPRIÉTÉS. — L'orcine cristallise en prismes clinorhombiques contenant 2 équiv. d'eau de cristallisation. Au contact de l'air, ces cristaux se colorent en rouge. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'orcine anhydre fond au-dessus de 100° et distille à 290° .

L'orcine en fusion décompose les carbonates alcalins.

Le chlore, le brome et l'iode, donnent avec l'orcine des produits de substitution. L'acide azotique donne l'*orcine trinitrée* $C^{14}H^3(AzO^4)^3O^4$.

Sa dissolution précipite le sous-acétate de plomb et le perchlorure de fer; elle s'oxyde sous l'influence de l'air et des alcalis. Elle forme, avec les acides, des éthers tels que l'*éther diacétique* et l'*éther dibenzoïque*.

1515. Orcéine. $C^{14}H^7AzO^6 \dots C^7H^7AzO^5$. — Sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, l'orcine se colore en violet et donne l'*orcéine*.

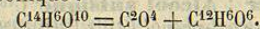


Cette matière est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Elle se colore en rouge par les acides, et en violet bleuâtre par les alcalis. C'est le principe du tournesol que l'on obtient en faisant agir l'air, l'ammoniaque, ou l'urine putréfiée et la potasse, sur les lichens tinctoriaux. La coloration se développe peu à peu dans la masse maintenue humectée d'urine. Lorsque la coloration est devenue très vive, on ajoute de la craie au mélange, et on en fait les *pains de tournesol*. L'*orseille*, obtenue d'une manière analogue, sert à teindre la soie et la laine en violet.

PHÉNOLS TRIATOMIQUES.

On en connaît deux isomères: le *pyrogallol* et la *phloroglucine*.

1516. Pyrogallol ou **acide pyrogallique** $C^{12}H^6O^6 \dots C^6H^5(OH)^5$. — Ce corps, découvert en 1831 par Braconnot, résulte de la distillation sèche de l'acide gallique (**1710**) à la température de 210° , il se dégage de l'acide carbonique:



Pour cette opération, on mélange l'acide gallique sec avec le double de son poids de pierre ponce pulvérisée, et on chauffe au bain de sable, dans une cornue tubulée où passe un courant d'acide carbonique sec, qui entraîne l'acide au fur et à mesure qu'il se forme.

Il cristallise en aiguilles blanches d'une saveur amère. Il fond à 115° et bout à 240° . Il se dissout dans 2,5 d'eau. Sa dissolution se colore en brun à l'air, au contact de la potasse, en absorbant l'oxygène; cette propriété le fait employer pour l'analyse de l'air (**24**, **5**).

Versé goutte à goutte dans un lait de chaux, il donne une coloration rouge caractéristique. Il se colore en rouge par les sels ferriques, et en bleu par les sels ferreux contenant des traces de sel ferrique.

GALLÉINE. — Traité par l'acide phtalique anhydre, il donne la *galléine* ou *pyrogallol-phtaléine* $C^{40}H^{14}O^{16}$, qui teint les mordants d'alumine en

violet brun et solide. La *galléine*, traitée par l'acide sulfurique à chaud, donne la *céruléine* $C^{40}H^{10}O^{12}$ qui teint les mordants en vert très solide.

L'acide pyrogallique réduit les sels d'or et les sels d'argent. De là son emploi en photographie, pour développer les images, en achevant la réduction des sels, commencée par la lumière.

PURPURUGALLINE. — Par oxydation en présence des acides, l'acide pyrogallique donne la *purpurogalline* $C^{40}H^{10}O^{18}$ (Aimé Girard), en dégageant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

La *purpurogalline* se forme également par l'oxydation à l'air de l'acide pyrogallique, mêlé avec une dissolution de gomme arabique (MM. de Clermont et Chautard).

Elle fond à 256° . Elle donne avec le brome un composé $C^{40}H^{12}Br^{4}O^{18}$ qui cristallise en fines aiguilles rouges. Avec l'acide acétique anhydre elle donne $C^{40}H^{12}(C^2H^3O^2)^4O^{18}$, qui fond à 186° .

La purpurogalline chauffée en tube scellé avec une solution saturée d'acide iodhydrique donne des carbures $(C^{40}H^{12})^2$.

1517. Phloroglucine $C^{12}H^6O^6$. — La phloroglucine, isomère du pyrogallol, s'obtient par l'action de la potasse en fusion, sur le *tannin du cachou* ou du *bois jaune*. Elle prend naissance dans l'action de la potasse en fusion sur la *phlorétine*, qui résulte du dédoublement de la *phloridzine* par les acides étendus (1588). On l'obtient encore par l'oxydation de la *résorcine* (1511). Elle cristallise avec 4 équiv. d'eau. Sa dissolution aqueuse a une saveur sucrée; elle réduit la liqueur cupropotassique.

La *phloroglucine* et le *pyrogallol* se comportent comme les phénols-bisbasiques vis-à-vis de deux équivalents d'alcali; ils se comportent comme le ferait un alcool, vis-à-vis d'un troisième équivalent d'alcali.

PHÉNOLS A FONCTION MIXTE.

1518. Alcool phénol : Saligénine $C^{14}H^8O^4$. Découverte par Piria, elle s'obtient en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'aldéhyde salicylique (1548). On la prépare au moyen du dédoublement de la *salicine* par l'*émulsine* (1565). Elle est solide, cristallise en petites aiguilles brillantes, fond à 82° , se sublime à 100° ; elle est très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Les corps oxydants la transforment en *aldéhyde salicylique* $C^{14}H^6O^4$, puis en *acide salicylique* $C^{14}H^6O^6$. Avec les acides organiques elle donne des *éthers* peu étudiés.

1519. Alcool éther : Alcool anisique $C^{16}H^{10}O^4 = C^{14}H^4(C^2H^4O^2)(H^2O^2)$. Il dérive d'un *alcool-phénol* $C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$; on l'obtient par hydrogénation de l'*aldéhyde anisique* $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)(O^2)$ que l'on obtient en faisant bouillir les essences d'*anis*, de *fenouil* ou d'*estragon* avec de l'acide nitrique étendu. — C'est un corps cristallisé fondant à 23° et bouillant à 250° . Les agents oxydants le transforment en *aldéhyde anisique* $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)(O^2)$, puis en *acide anisique* $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)(O^4)$.

1520. Phénol éther : Eugénol. $C^{20}H^{12}O^4 = C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(H^2O^2)$. Existe dans l'essence de girofle; on l'extrait de celle-ci en l'agitant avec une solution de potasse et faisant bouillir; la liqueur dépose par refroidissement des cristaux qui, traités par un acide, donnent l'*eugénol*. C'est un liquide oléagineux bouillant vers 250° .

1521. Alcool phénol éther : alcool vanillique. $C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(H^2O^2)^2$. On l'obtient par l'hydrogénation de son aldéhyde la vanilline $C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(H^2O^2)(O^2)$.

CHAPITRE IX

ALDÉHYDES PRIMAIRES. — CARBONYLES. — ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONES.
— ALDÉHYDES MIXTES : GLUCOSES. — GLUCOSIDES. — QUINONES.

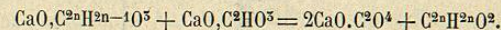
1522. Définition. — Les aldéhydes sont des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui dérivent des alcools par perte d'hydrogène et qui, en fixant de l'hydrogène, régénèrent les alcools. De l'aldéhyde dérivée de l'alcool ordinaire on a rapproché depuis longtemps des aldéhydes naturelles, telles que l'*essence d'amandes amères* (aldéhyde benzylique), l'*essence de cumin* (aldéhyde cuminique), l'*essence de cannelle* (aldéhyde cinnamique).

Aux alcools monoatomiques primaires correspondent des *aldéhydes proprement dites*. Aux alcools secondaires correspondent des *aldéhydes secondaires* ou *acétones*. Aux alcools polyatomiques correspondent des *aldéhydes à fonctions mixtes*. Enfin aux phénols correspondent des *aldéhydes* appelées *quinones*.

1523. Aldéhydes proprement dites. Production. — La composition des aldéhydes fait employer pour leur production deux procédés : 1° l'*oxydation de l'alcool*; 2° la *réduction de l'acide*.

1° On oxyde les alcools soit par l'air en présence du noir de platine, soit par l'oxygène qu'abandonnent le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse traités par l'acide sulfurique.

2° Pour produire les aldéhydes par réduction de l'acide, on profite des propriétés réductrices de l'acide formique. On chauffe, avec du formiate de chaux, le sel de chaux formé par l'acide gras que l'on veut réduire :



Ce procédé permet de produire les aldéhydes correspondant aux divers acides, même lorsque leur alcool est inconnu.

1524. Propriétés générales. — Les aldéhydes peuvent, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en présence de l'acide chlorhydrique, fixer 2 équiv. d'hydrogène et donner de l'alcool. Il se forme en même temps des produits de condensation. Les aldéhydes se polymérisent.

Sous l'influence de l'oxygène ou des corps oxydants, les aldéhydes fixent 2 équiv. d'oxygène et donnent l'acide correspondant. Cette propriété explique les propriétés réductrices des aldéhydes employées pour réduire les sels d'argent en solution alcaline.

Avec le chlore elles donnent des produits de substitution, c'est-à-dire des aldéhydes chlorées (1528).

Les aldéhydes possèdent la propriété de former, avec le bisulfite de soude en dissolution saturée et froide, un composé cristallisé, peu soluble dans un excès de bisulfite, mais soluble dans l'eau.

Les acides ou les alcalis peuvent être employés indifféremment pour remettre l'aldéhyde en liberté.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur les aldéhydes, permet d'y substituer Cl^2 à O^2 (1528) et d'obtenir des composés isomériques des éthers chlorhydriques chlorés :

