

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  $256^{\circ}$ . 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  $186^{\circ}$ .

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 *resorcine* (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  $82^{\circ}$ , se sublime à  $100^{\circ}$ ; 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  $23^{\circ}$  et bouillant à  $250^{\circ}$ . 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  $250^{\circ}$ .

**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.

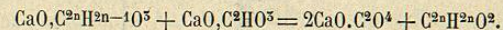
**1522. Définition.** — Les aldéhydes sont des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui dérivent des alcools par perte d'hydrogène et qui, en fixant de l'hydrogène, régénèrent les alcools. De l'aldéhyde dérivée de l'alcool ordinaire on a rapproché depuis longtemps des aldéhydes naturelles, telles 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.

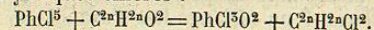
Sous l'influence de l'oxygène ou des corps oxydants, les aldéhydes fixent 2 équiv. d'oxygène et donnent l'acide correspondant. Cette propriété explique les propriétés réductrices des aldéhydes employées pour réduire les sels d'argent en solution alcaline.

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 :





ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE C <sup>2n</sup> H <sup>2n</sup> O <sup>2</sup>				
Aldéhydes.	Den-Ébul- sité. tion.	Aldéhyde.	Den-Ébul- sité. tion.	
Formiq. C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ...H.COH	»	Amyl. C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>4</sup> H <sup>9</sup> .COH	0,80	110°
Éthylq. C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> .COH	0,8	21°	Capr. C <sup>12</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> .COH	»
Propion. C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> .COH	»	»	(Enant. C <sup>14</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>6</sup> H <sup>13</sup> .COH	0,826
Butyriq. C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> .COH	0,82	95°	Capryl. C <sup>16</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> ...C <sup>7</sup> H <sup>15</sup> .COH	»

On a proposé de désigner les aldéhydes par la terminaison *al* : *éthylal*, *propylal*, *butylal*, etc.

**1525. Aldéhyde formique ou méthylque** C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>...H.COH. — Cette aldéhyde prend naissance dans la combustion lente des vapeurs d'alcool méthylque au contact de l'air et de la mousse de platine. Elle est très instable, elle se polymérise en donnant le *trioxyméthylène* C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O<sup>6</sup>.

**1526. Aldéhyde éthylique** C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>(O<sup>2</sup>)...C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.COH. — Ce corps, découvert en 1821 par Dœbereiner, peut être obtenu en oxydant l'alcool C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup> de manière à lui enlever H<sup>2</sup> ou en réduisant l'acide acétique C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> de manière à lui enlever O<sup>2</sup>. De là deux modes de préparation.

1° PRÉPARATION PAR OXYDATION DE L'ALCOOL. — Liebig l'obtenait en oxydant l'alcool par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

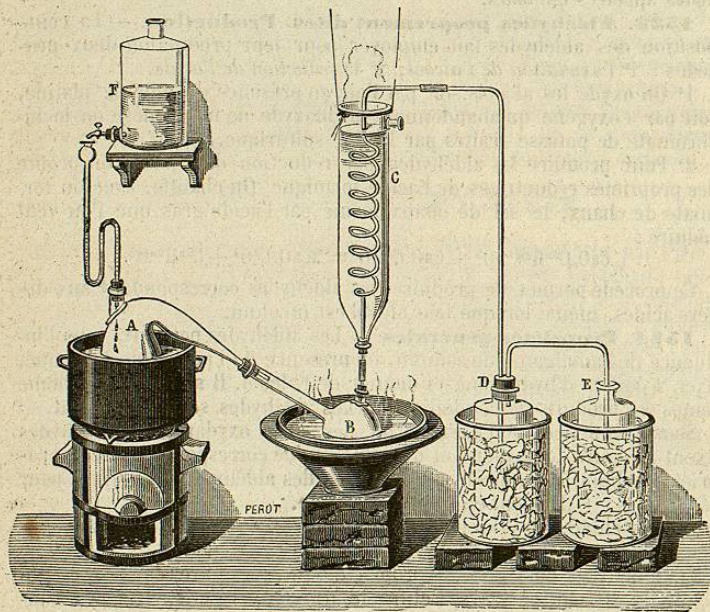


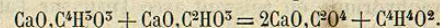
Fig. 438. — Préparation de l'aldéhyde par le bichromate de potasse, l'acide sulfurique et l'alcool.

Le procédé suivi actuellement pour cette préparation est dû à M. Stædeler. Il prépare l'aldéhyde (fig. 438) en mettant dans une grande cornue : 150 gr. de bichromate de potasse avec 300 gr. d'eau; on met ensuite dans un flacon F un mélange fait d'avance de 150 gr. d'alcool

avec 200 gr. d'acide sulfurique et 300 gr. d'eau. On chauffe la cornue à 100°, et on y fait arriver goutte à goutte le mélange du flacon à robinet F. Les vapeurs qui se dégagent passent dans un ballon B et dans un serpentin C entourés d'eau à 40°, pour aller se condenser dans l'éther refroidi où elles se dissolvent; on sature ensuite par du gaz ammoniac, ce qui donne l'aldéhyde ammoniacque. Ce corps, recueilli, sera décomposé par l'acide sulfurique étendu.

Il s'est produit, en même temps que l'aldéhyde, de l'acétal C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup> et de l'acétate d'éthyle qui restent dans la cornue, ou dans le ballon B, si on a le soin de ne déterminer la réaction que très lentement.

2° PRÉPARATION PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE. — On obtient l'aldéhyde dans la réduction de l'acétate de chaux par le formiate de chaux



SYNTHÈSE. — La synthèse de l'aldéhyde se produit en chauffant à 120°, dans un ballon scellé, de l'éthylène C<sup>2</sup>H<sup>4</sup> avec une solution très concentrée d'acide chromique. Il se dégage 48c. (M. Berthelot.)

**1527. Propriétés physiques.** — C'est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur forte et suffocante, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 0,8. Il bout à 21°; sa densité de vapeur est 1,55.

**1528. Propriétés chimiques.** — L'aldéhyde se combine à équivalents égaux avec le gaz ammoniac en donnant l'aldéhyde-ammoniacque C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, AzH<sup>3</sup>, cristallisée en rhomboédres fusibles vers 75°.

L'aldéhyde forme, avec le bisulfite de soude, un composé cristallin insoluble dans un excès de bisulfite, mais soluble dans l'eau.

ACTION DE LA CHALEUR. — En passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'aldéhyde se décompose. Une partie se transforme en acétylène et eau, en absorbant 5c,5. C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> = C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Une autre partie se transforme en oxyde de carbone et méthane en absorbant 46c (M. Berthelot). C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> = C<sup>2</sup>H<sup>4</sup> + C<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Au contact de l'oxygène et d'un corps enflammé, l'aldéhyde brûle en donnant de l'eau et de l'acide carbonique avec dégagement de 280c :



Sous l'influence ménagée de l'oxygène ou des corps oxydants, tels que le mélange de solutions de permanganate de potasse et d'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide acétique C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup>, en dégageant 70c.

L'aldéhyde est un corps réducteur : versé dans de l'azotate d'argent avec quelques gouttes d'ammoniaque, il détermine, sous l'influence d'une douce chaleur, un dépôt miroitant d'argent métallique sur les parois <sup>1</sup>.

ACTION DE L'AMALGAME DE SODIUM. — Par l'action de l'amalgame de sodium additionné d'acide chlorhydrique (qui dégage 46c,5), l'aldéhyde peut donner plusieurs composés :

1° En fixant deux équiv. d'hydrogène, elle donne l'alcool (Wurtz) et dégage 28c (M. Berthelot);

2° En fixant un équiv. de l'alcool ainsi formé, elle donne un *glycol butylénique* (M. Kékulé);

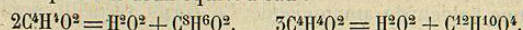
3° En se soudant avec un autre équiv. d'aldéhyde, elle donne l'*aldol*

1. On obtient ce dépôt miroitant avec une solution d'aldéhyde au millième, en y ajoutant quelques gouttes de la liqueur obtenue en mêlant 5<sup>es</sup> de nitrate d'argent dissous dans 30<sup>es</sup> d'ammoniaque (de densité 0,925) avec 5<sup>es</sup> de soude caustique dissous dans 50<sup>es</sup> d'eau (M. Tollens).



(aldéhyde-alcool) (Wurtz). Réactions représentées par les formules :  $C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2$ .  $2C^4H^4O^2 + H^2 = C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2)$ .  $2C^4H^4O^2 = C^8H^6(O^2)(H^2O^2)$ .

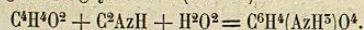
Sous l'influence de divers agents (acide chlorhydrique, ou sodium, ou zinc, etc.), deux ou un plus grand nombre d'équiv. d'aldéhyde peuvent se souder en perdant deux équiv. d'eau :



POLYMÈRES : PARALDÉHYDE. MÉTALDÉHYDE. — L'aldéhyde se polymérise facilement en donnant : la *paraldéhyde* liquide bouillant à 125°, et la *métaldéhyde* solide cristallisée. La formule de ces composés est  $(C^4H^4O^2)^5$ .

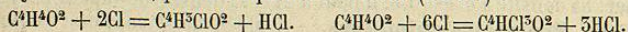
Quand on chauffe en tubes scellés l'aldéhyde avec de l'alcool, il se forme de l'eau et de l'*acétal* (1532).

L'acide cyanhydrique, en agissant avec l'eau sur l'aldéhyde, donne l'*alanine*, homologue du glyco-colle (1734) :



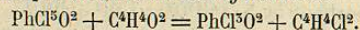
On détermine cette réaction par un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde ammoniacque et d'acide cyanhydrique.

ACTION DU CHLORE. — Le chlore, en agissant sur l'aldéhyde, donne des aldéhydes chlorées, parmi lesquelles le *chloral* (1529) :



Il se forme en même temps des *isomères* qui dérivent du *chlorure d'acétyle* formé dans la réaction. Les aldéhydes chlorées sont inaltérables par l'eau, leurs isomères se décomposent au contact de ce liquide.

Le perchlorure de phosphore donne, avec l'aldéhyde, un corps (que l'on a appelé *chlorure d'éthylidène*), qui est isomère de la liqueur des Hollandais et identique au *chlorure d'éthyle chloré* :



ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHONIUM. — L'*iodure de phosphonium* se combine directement avec la paraldéhyde, et forme le composé  $(C^4H^4O^2)^4PhH^4I$  (M. de Girard), qui, traité par la potasse concentrée, donne  $(C^4H^4O^2)^4PhH^4O, HO$ , *hydrate de tétrahydroxéthylidène phosphonium*. Les autres aldéhydes de la série grasse donnent des réactions analogues.

ACTION DE L'ANILINE. — L'aniline se combine à l'aldéhyde avec élimination d'eau.

**1529. Chloral ou aldéhyde trichlorée**  $(C^4HCl^5O^2 \dots C^2Cl^5.GOH)$ . — Ce corps, qui se forme dans l'action prolongée du chlore sur l'aldéhyde, se prépare en faisant arriver un courant prolongé de chlore dans de l'alcool refroidi d'abord à 0°. Quand l'absorption cesse, on laisse la température de l'alcool s'élever peu à peu, et on continue jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé par l'alcool porté presque à la température de l'ébullition. Le liquide est ensuite distillé deux fois sur de l'acide sulfurique, puis sur de la chaux vive. On recueille ce qui passe entre 94° et 99°. Le *chloral* est un liquide incolore d'une odeur pénétrante. Il se solidifie à -75° (M. Berthelot). Sa densité est 1,5; il bout à 99°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Maintenu quelque temps en contact avec l'acide sulfurique concentré, puis distillé, il se convertit en un solide blanc appelé *chloral insoluble*.

**1530. Hydrate de chloral**  $C^4HCl^5O^2 + H^2O^2 \dots CCl^5.GOH + H^2O$ . — Le chloral forme avec l'eau une combinaison qui fond à 46° et bout à 97°. Sa densité de vapeur est 2,82; elle correspond à 8 volumes (Dumas). Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, le *chloral* régénère l'al-

*déhyde* par substitution inverse de l'hydrogène au chlore (Personne).

Le chloral forme, comme l'aldéhyde, une combinaison cristalline avec le bisulfite de soude.

Mêlé avec de l'ammoniacque et de l'azotate d'argent, il produit, comme l'aldéhyde, un précipité miroitant d'argent métallique.

Le chloral et l'hydrate de chloral, traités par l'acide azotique, donnent de l'acide *trichloracétique* (Kolbe, M. A. Clermont).

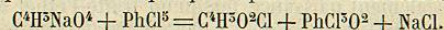
Avec la potasse, le chloral donne du *chloroforme* et du *formiate de potasse*, en dégageant 13c,4 (tous les corps étant dissous) :



ACTION PHYSIOLOGIQUE. — Cette réaction explique les propriétés anesthésiques du chloral : l'hydrate de chloral, en pénétrant dans le sang, qui est légèrement alcalin, donne du *chloroforme* et de l'*acide formique*.

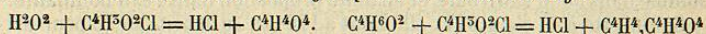
Son action est plus prolongée que celle du chloroforme, parce que sa combinaison avec l'albumine ne se détruit que lentement.

**1531. Chlorure d'acétyle**  $C^4H^5O^2Cl \dots C^2H^5OCl$ . — Ce corps, qui prend naissance dans l'action du chlore sur l'aldéhyde, a été obtenu en 1852 par Gerhard, en traitant l'acétate de soude par le perchlorure de phosphore. On l'obtient également en faisant arriver peu à peu de l'acide acétique cristallisable sur du perchlorure de phosphore placé dans une cornue :

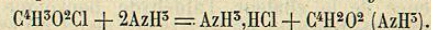


C'est un liquide incolore qui bout à 55°.

Avec l'eau, il donne de l'acide *chlorhydrique* et de l'acide *acétique*; avec l'alcool, il donne de l'acide *chlorhydrique* et de l'*acétate d'éthyle* :

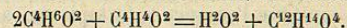


Avec l'ammoniacque, il donne l'*acétamide* et du *chlorhydrate d'ammoniacque* :



En agissant sur les acétates, il donne de l'acide *acétique anhydre* (1643).

**1532. Acétal**  $C^{12}H^{14}O^4 \dots C^6H^{14}O^2$ . — Ce corps, découvert par Døbereiner et étudié par Liebig et M. Stas, se produit dans la préparation de l'aldéhyde. On l'obtient en chauffant, dans un tube scellé, de l'alcool avec de l'aldéhyde :



C'est un liquide incolore dont la densité à 22° est 0,821; il bout à 104°. La densité de sa vapeur est 4,08.

Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé à 200° avec l'acide acétique, il donne de l'*acétate d'éthyle*, et l'aldéhyde est remise en liberté.

On connaît l'*acétal monochloré*, l'*acétal bichloré* et l'*acétal trichloré*.

**1533. Série acrylique. Aldéhyde allylique, acroléine**  $C^6H^4O^2$ .  $\dots CH^2=CH.GOH$ . — Ce composé, qui résulte de l'oxydation de l'alcool allylique, se prépare par la déshydratation de la glycérine. On chauffe dans une cornue (fig. 95) 100<sup>gr</sup> de glycérine avec 200<sup>gr</sup> de bisulfate de potasse et 150<sup>gr</sup> de sable :

L'acroléine se dégage chaque fois que l'on chauffe fortement les corps gras (huiles, graisses).

C'est un liquide d'une odeur pénétrante, âcre; il bout à 52°.

**1534. Aldéhyde angélique**  $C^{10}H^8O^2 \dots C^5H^8O$ . — Ce corps existe dans l'huile essentielle de camomille romaine (Gerhardt). Chauffée avec la potasse, elle donne l'acide angélique.

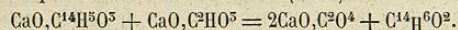
**1535. Série benzoïque. Aldéhyde benzoïque**  $(C^{14}H^6O^2 \dots C^6H^5.GOH)$



**Essence d'amandes amères.** L'essence d'amandes amères est un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanhydrique. Ces deux corps n'existent pas dans les amandes amères; ils se produisent en même temps que du glucose, par le dédoublement de l'amygdaline ( $C^{40}H^{27}AzO^{22}$ ), au contact de l'eau et de l'émulsine qui existe dans ces amandes.

1° PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE. Pour la préparer, on délaye les tourteaux d'amandes amères avec de l'eau dans un alambic, puis on y fait passer un courant de vapeur d'eau. L'aldéhyde est entraînée avec l'acide cyanhydrique, et se condense en un liquide huileux. Pour l'isoler, on la sépare d'abord de l'eau (qui est employée en médecine sous le nom d'eau distillée d'amandes amères, et qui retient la plus grande partie de l'acide cyanhydrique), puis on traite l'essence par du bisulfite de soude; il se forme une combinaison cristalline, que l'on comprime entre des papiers à filtre, et qu'on lave à l'eau froide. On la redissout dans l'eau bouillante et on ajoute de la soude caustique; l'aldéhyde se sépare, on décante, on dessèche sur du chlorure de calcium, et on rectifie.

2° L'aldéhyde benzylique peut aussi être obtenue en réduisant le benzoate de chaux par le formiate de chaux (Piria):



Elle prend également naissance lorsqu'on traite l'éther benzylchlorhydrique chloré par HgO (Beilstein) ou par  $AzO^3.HO$  (C. Lauth et Grimaux).

PROPRIÉTÉS. — L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, soluble, très réfringent, d'une odeur agréable, d'une saveur aromatique. Elle est soluble dans 50<sup>r</sup> d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante.

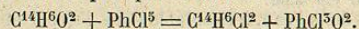
Sa densité à 0° est 1,074; elle bout à 179°,5; sa densité de vapeur est 5,72. Elle a une odeur irritante (l'essence commerciale est vénéneuse).

Sous l'influence de la chaleur, l'aldéhyde benzoïque se dédouble comme l'aldéhyde éthylique:

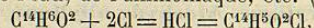


L'air, sous l'influence de la lumière, oxyde l'aldéhyde contenue dans l'essence d'amandes amères, et donne de l'acide benzoïque. Aussi tous les flacons où l'on conserve l'essence sont tapissés, à leur partie supérieure, de cristaux d'acide benzoïque.

Avec le perchlorure de phosphore on a le chlorure de benzyle chloré:

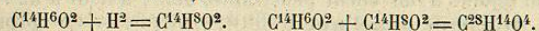


CHLORURE DE BENZOÏLE. — Le chlore donne le chlorure de benzoyle, liquide bouillant à 199° et se comportant comme le chlorure d'acétyle (1531) vis-à-vis de l'eau, de l'ammoniaque, etc. (Liebig et Wöhler):



Avec la potasse en fusion, l'aldéhyde benzoïque donne de l'hydrogène et du benzoate de potasse.

1536. **Hydrobenzoïne**  $C^{28}H^{14}O^4 \dots C^{14}H^{14}O^2$ . — L'amalgame de sodium et l'eau donnent, au contact de l'aldéhyde benzoïque, par suite d'absorption d'hydrogène, de l'alcool benzylique ( $C^{14}H^8O^2$ ) et de l'hydrobenzoïne  $C^{28}H^{14}O^4 = C^{14}H^6O^2.C^{14}H^8O^2$ :



Ces réactions rappellent celles qui se produisent avec l'aldéhyde (1528).

1537. **Benzoïne ou aldol benzoïque.** —  $C^{28}H^{12}O^4 \dots C^{14}H^{12}O^2$ . — Avec une solution alcoolique de potasse, l'aldéhyde benzylique donne

de l'alcool benzylique et du benzoate de potasse; il se forme, en outre, s'il y a de l'acide cyanhydrique, de la benzoïne ou aldol benzoïque  $C^{28}H^{12}O^4$ , qui est un aldéhyde-alcool analogue à l'aldol éthylique.

1538. **Série cinnamique. Aldéhyde cinnamique**  $C^{18}H^{16}O^2 \dots C^9H^8O$ . — Elle a été découverte en 1854 par Dumas et Péligot dans les huiles de cannelle et de cassia (extraites par distillation des écorces du *Cinnamomum verum* avec de l'eau). On isole l'aldéhyde en agitant l'essence avec du bisulfite de soude, comprimant les cristaux, les lavant à l'eau froide et les décomposant ensuite par l'acide sulfurique.

Cette aldéhyde, en s'oxydant, donne l'acide cinnamique que l'on trouve en cristaux, dans les flacons où l'on conserve longtemps ces essences.

## CARBONYLES.

1539. **Carbonyles.** — Le camphre dérive du bornéol par oxydation, et redonne le bornéol par hydrogénation. Ces propriétés l'avaient classé dans les aldéhydes, mais il s'en distingue par la propriété de fixer  $H^2O^2$  pour donner un acide (acide camphorique, 1624). Par l'action de l'acide nitrique, il donne l'acide camphorique bibasique (1624), au lieu d'un acide monobasique. Il appartient à un nouveau groupe que M. Berthelot a établi sous le nom de carbonyles.

1540. **Camphre ordinaire.**  $C^{20}H^{16}O^2 \dots C^{10}H^{16}O$ . — On connaît trois camphres isomériques; ils ont les mêmes propriétés chimiques, mais se distinguent par leur action sur la lumière polarisée:

*Le camphre du Japon*, extrait du *Laurus camphora*; il est dextrogyre.

*Le camphre lévogyre*, extrait de l'essence de matricaire.

*Le camphre inactif*, extrait des essences de lavande ou de marjolaine.

Le camphre du Japon est extrait du *Laurus camphora*, au Japon, en Chine, et aux îles de la Sonde. L'arbre déchiqueté en éclats, est mis avec de l'eau dans un alambic (fig. 82) dont le chapiteau est garni de paille de riz; quand on chauffe, le camphre entraîné par la vapeur d'eau, se condense sur cette paille, en petits cristaux grisâtres, qui constituent le camphre brut. Le camphre brut expédié en France, y est raffiné par sublimation dans une fiole à fond plat, sur un bain de sable.

Il est alors en masse cristalline, demi-transparente, flexible, à odeur forte et aromatique, à saveur amère et brûlante. Sa densité 0° est 0,99. Il fond à 175°, et bout à 204°. Sa densité de vapeur est 5,52. Sa solution alcoolique a un pouvoir rotatoire  $[\alpha] = +40^{\circ},17$ .

On le pulvérise difficilement quand il est sec, mais facilement quand il est imprégné d'un peu d'alcool. L'eau en dissout 1/1000 de son poids; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Placé sur l'eau et allumé, il brûle avec une flamme fuligineuse et se déplace avec un mouvement giratoire.

Le camphre donne, avec l'acide hypochloreux, du camphre monochloré; avec le brome il donne le camphre bromé;

L'iode, en agissant sur le camphre sodé, donne le camphre iodé.

Le cyanogène avec le camphre sodé fournit le camphre cyané (M. Haller).

USAGES DU CAMPHRE. — Le camphre est employé comme sédatif et antiseptique. Dissous dans l'alcool étendu (eau-de-vie camphrée), il est utilisé en frictions contre les rhumatismes, les névralgies, etc.

1541. **Acide camphique**  $C^{20}H^{16}O^4 \dots C^{10}H^{16}O^2$ . — L'acide camphique

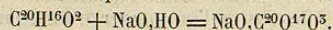


se forme en même temps que le *bornéol* quand on chauffe le camphre avec une solution alcoolique de potasse (1433).

Il se produit aussi par l'action de l'oxygène de l'air sur le camphre sodé dissous dans un carbure d'hydrogène maintenu en ébullition.

Le permanganate de potasse, en agissant sur l'acide camphique en solution neutre ou légèrement alcaline, donne un acide *oxycamphique*, puis l'acide *camphorique* (M. de Montjoie).

**1542. Acide camphorique**  $C^{20}H^{18}O^4$ ...  $C^{10}H^{18}O^2$ . — Les vapeurs de camphre, en passant sur de la chaux sodée à  $350^\circ$  fixent  $H^2O^2$ , donnent l'acide *camphorique*  $C^{20}H^{18}O^4$  qui fond à  $76^\circ$  et bout à  $250^\circ$  :



**1543. Acide camphorique**  $C^{20}H^{16}O^8$ ...  $C^{10}H^{16}O^4$ . — Le camphre, chauffé dans une cornue (fig. 95) avec de l'acide nitrique, donne à l'ébullition l'acide *camphorique* bibasique :  $C^{20}H^{16}O^8 + O^6 = C^{20}H^{16}O^4$ .

L'acide camphorique est cristallin. Il fond à  $62^\circ,5$  et bout à  $187^\circ$ .

Il est *dextrogyre* quand il est préparé avec le camphre des lauriniées. Il est *lævogyre* quand on le prépare avec le camphre de matricaire.

Poids égaux de ces deux acides, de pouvoir rotatoire égal et de signe contraire, se combinent et donnent un acide *inactif*.

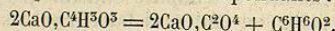
#### ALDÉHYDES SECONDAIRES OU ACÉTONES.

**1544. Acétones.** — A la classe des aldéhydes, se rattache celle des *acétones*, qui ne diffèrent des premières que par la substitution à 4 vol. d'hydrogène, de 4 vol. de l'hydrure alcoolique immédiatement inférieur :

Les *acétones* ou *aldéhydes secondaires* sont les aldéhydes des *alcools secondaires*. Elles dérivent de ces alcools par perte de  $H^2$ , comme les *aldéhydes ordinaires* dérivent des *alcools primaires*.

Les acétones donnent avec l'hydrogène, résultant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium, les *alcools secondaires*.

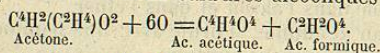
Les acétones se produisent dans la décomposition, par la chaleur, des sels de chaux formés par les acides correspondants :



Les acétones forment comme les aldéhydes, avec le bisulfite de soude, un composé cristallin insoluble dans un excès de bisulfite.

Avec le perchlorure de phosphore, il y a, comme pour les aldéhydes, substitution de 2 équiv. de chlore et 2 équiv. d'oxygène.

**ACTION DE L'OXYGÈNE.** Elle fournit une *réaction caractéristique des acétones* : elle donne, non plus comme avec les aldéhydes, un acide ayant le même nombre d'équivalents de carbone que l'acétone, mais les deux acides qui correspondent aux deux carbures alcooliques :



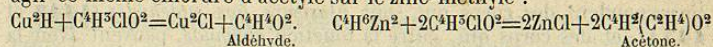
L'aldéhyde propylique isomère  $C^6H^6O^2$  aurait donné par oxydation un seul acide, l'acide *propionique*  $C^6H^6O^2 + O^2 = C^6H^6O^4$ .

#### ACÉTONES DE LA SÉRIE GRASSE.

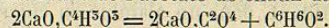
Acétone éthylique...  $C^6H^6O^2$ ...  $C^5H^6O$ . | Acétone butylique...  $C^{14}H^{14}O^2$ ...  $C^7H^{14}O$ .  
Acétone propylique...  $C^8H^{10}O^2$ ...  $C^5H^{10}O$  | Acétone amylique...  $C^{18}H^{18}O^2$ ...  $C^9H^{18}O$ .

**1545. Acétone éthylique** ( $C^6H^6O^2$ ...  $C^5H^6O$ ). — L'acétone est de l'aldéhyde dans laquelle 4 vol. d'hydrogène ont été remplacés par 4 vol.

de *méthane*  $C^2H^4$ . Cette constitution de l'acétone indiquée par M. Chancel a été confirmée par la synthèse : M. Chiozza avait produit l'aldéhyde par l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrure de cuivre; MM. Pebal et Freund ont produit l'aldéhyde *méthyléthylrique* ou *acétone*, en faisant agir ce même chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle :



Ce corps a été étudié par Dumas : il se produit par la décomposition des vapeurs d'acide acétique sous l'influence de la chaleur; on en obtient de grandes quantités dans la préparation de l'aniline par l'action de l'acide acétique et du fer sur la nitro-benzine. Dans les laboratoires, on la prépare en chauffant de l'acétate de chaux dans une cornue :



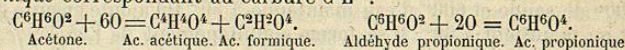
C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, dont la densité à  $0^\circ$  est 0,81; elle bout à  $56^\circ$ ; la densité de sa vapeur est de 2,0025.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et brûle avec une flamme bleue.

L'acétone forme avec le bisulfite de soude un composé cristallin.

Avec le perchlorure de phosphore, elle donne  $C^6H^6Cl^2$ . Avec l'acide nitrique, elle donne l'acide *méthylnitreux* ou *dinitrométhane*  $C^2H^2Az^2O^8$  (M. Chancel) formant avec la potasse alcoolique un sel jaune cristallisé. Les réducteurs en dégagent de l'acide formique<sup>1</sup>.

Sous l'influence des corps oxydants, l'acétone donne de l'acide *acétique* et de l'acide *formique* correspondant aux carbures  $C^4H^6$  et  $C^2H^4$ , tandis que l'aldéhyde propionique, qui lui est isomère, donne de l'acide *propionique* correspondant au carbure  $C^6H^8$  :



Cette *réaction caractéristique* différencie les acétones des aldéhydes.

**HYDROGÈNE.** Nous avons vu qu'en agissant sur l'aldéhyde, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium, donne de l'*alcool* et une combinaison d'*aldéhyde* et d'*alcool*; la même réaction appliquée par M. Friedel à l'*aldéhyde méthyléthylrique* ou *acétone*, donne deux corps :

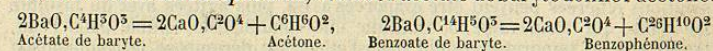
**1° ALCOOL ISOPROPYLIQUE.** — Il se forme de l'*alcool méthyléthylrique*  $C^4H^2(C^2H^4)H^2O^2$ , qui diffère de l'*alcool* ordinaire en ce que 4 vol. d'hydrogène y sont remplacés par 4 vol. de  $C^2H^4$ .

Cet alcool, isomère de l'*alcool propylique*, est l'*alcool isopropylique*.

Il donne avec les corps oxydants d'abord de l'*acétone*, puis de l'*acide acétique* et de l'*acide formique*.

**2° PINAKONE.** — En même temps il se forme un autre composé (la *pinakone*) qui résulte de la combinaison de 1 équiv. d'*acétone* avec 1 équiv. de l'*alcool isopropylique* formé :  $C^6H^6O^2 + C^6H^8O^2 = C^{12}H^{14}O^4$ . La pinakone a été ainsi appelée parce que son hydrate  $C^{12}H^{14}O^4 + 6H^2O^2$  cristallise en tables ( $\pi\acute{\iota}\nu\zeta\acute{\iota}$ ).

**1546. Benzone ou benzophénone.** — Le benzoate de baryte chauffé donne la *benzophénone*, comme l'acétate de baryte donne l'acétone :



1. M. Chancel a démontré que l'action de l'acide nitrique sur les acétones des acides normaux, donne l'*acide nitreux du carbure alcoolique immédiatement inférieur*, et fournit ainsi une réaction caractéristique des acétones.



La benzophénone  $C^{26}H^{40}O^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^6)O^2$  est liquide; elle bout à  $250^\circ$ .

### ALDÉHYDES A FONCTION MIXTE.

**1547. Aldéhydes à fonction mixte.** — Aux alcools polyatomiques correspondent des corps qui sont *plusieurs fois aldéhydes* (1442 et 1451), et des corps qui, outre la fonction *aldéhyde*, peuvent avoir la fonction *alcool*, ou la fonction *acide*, etc.; ce sont des aldéhydes à fonction mixte: aldéhydes-alcools (*aldéhyde glycolique*, *glucoses*), aldéhydes-acides (*acide glyoxylique*, 1442), aldéhydes-phénols (*aldéhyde salicylique*).

**1547 bis. Aldéhyde-alcool: furfural ou aldéhyde pyromucique**  $C^{10}H^2(H^2O^2)O^2$ . — Le *furfural* dérive d'un *glycol pyromucique*  $C^{10}H^6O^4$ . On l'obtient en distillant, dans un alambic en cuivre, du son avec son poids d'acide sulfurique étendu du double de son poids d'eau, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide sulfureux. On le purifie en le redistillant avec du chlorure de sodium, puis le desséchant et le rectifiant. C'est un liquide incolore bouillant à  $160^\circ$ , brunissant à l'air. Les oxydants le transforment en acide *pyromucique*  $C^{10}H^4O^6$ .

**FURFURAMIDE.** L'ammoniaque se combine au furfural avec élimination d'eau en formant la *furfuramide*.

**1548. Aldéhyde-phénol: Aldéhyde salicylique ou orthoxybenzoïque**  $C^{14}H^4(O^2)(H^2O^2) \dots C^6H^4(OH)COH$ . Elle constitue la plus grande partie de l'essence de reine des prés. On la prépare en traitant la salicine par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique étendu (1565). MM. Reimer et Tiemann la préparent par un procédé général en ajoutant peu à peu  $500^{er}$  de chloroforme à un mélange de  $200^{er}$  de phénol,  $400^{er}$  de soude et  $600^{er}$  d'eau maintenue à  $50^\circ$ . On ajoute ensuite de l'eau et on maintient à  $60^\circ$ ; il se forme simultanément de l'*aldéhyde salicylique* ou *orthoxybenzoïque* et de l'*aldéhyde paroxybenzoïque*. En distillant, l'aldéhyde salicylique se vaporise. C'est un liquide qui cristallise à  $20^\circ$  et bout à  $196^\circ$ . L'hydrogénation par l'amalgame de sodium la change en *saligénine alcool-phénol* (1518).

**1549. Aldéhyde paroxybenzoïque.** — Elle se produit en même temps que la précédente. Elle est solide, cristallisée, fusible à  $116^\circ$ .

**1550. Aldéhyde-diphénol: aldéhyde protocatéchique ou dioxybenzylique**  $C^{14}H^2(H^2O^2)^2(O^2) \dots C^6H^2(OH)^2COH$ . — C'est l'aldéhyde de l'alcool protocatéchique, alcool monoatomique et phénol diatomique; on l'obtient en faisant agir le chloroforme sur une solution alcoolique de pyrocatechine.

**1551. Aldéhyde-éther-phénol: méthyl-protocatéchique ou aldéhyde vanillique.** — **Vanilline**  $(C^{16}H^8O^6) = C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)(O^2) \dots C^6H^3(OH)(OCH^3)COH$ . — On la prépare à l'aide de la *coniférine*  $C^{32}H^{22}O^{16}$  ou de l'*alcool coniférylique*  $C^{20}H^{12}O^6$ . — 100 gr. de coniférine dissoute dans l'eau chaude sont versés en filet mince dans un mélange chaud de 100 gr. de bichromate de potasse, de 100 gr. d'acide sulfurique et de 800 gr. d'eau (M. Tiemann). On porte ensuite pendant trois heures à l'ébullition. En remplaçant le bichromate par le permanganate, on opère à plus basse température. La liqueur refroidie est traitée par l'éther qui dissout la vanilline. Les solutions étherées peuvent être évaporées à 1/5, puis agitées avec du bisulfite de soude, qui forme avec la vanilline une combinaison soluble dans l'eau, tandis que les impuretés restent dans l'éther. On décompose la combinaison par l'acide sulfurique, et on reprend la vanilline par l'éther; on distille, et la vanilline est purifiée par cristallisation dans l'eau.

La *vanilline* ou *aldéhyde vanillique* fond à  $80^\circ$ ; elle se sublime à température

plus élevée. Des traces de vanilline suffisent pour donner aux corps l'odeur caractéristique de la vanille. Elle donne par l'amalgame de sodium de l'*alcool vanillique*  $C^{16}H^{10}O^6$  et l'*hydrovanilloïne*  $C^{16}H^8O^6(C^{16}H^{10}O^6)$ .

### GLUCOSES.

**1552. Glucoses. Aldéhydes-alcools.** — Les glucoses  $C^{12}H^{12}O^{12} \dots C^6H^{12}O^6$ , qui ne diffèrent des alcools hexatomiques que par 2 équiv. d'hydrogène en moins, et qui, par l'action des corps hydrogénants, reproduisent la mannite ou la dulcité, peuvent être regardés comme des *aldéhydes primaires* d'alcools hexatomiques:  $C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2)$ ; ils représentent en même temps un *alcool pentatomique*. De nombreux composés, appelés des *glucosides*, peuvent être regardés comme des éthers des glucoses.

Les glucoses fermentent directement en présence de la levure de bière; ils sont rapidement altérés par les alcalis; ils réduisent les sels de cuivre en présence de la potasse.

GLUCOSES $C^{12}H^{12}O^{12} \dots C^6H^{12}O^6$ .	POUVOIR ROTATOIRE.
Le glucose ou sucre de fécule. . . . .	$[\alpha] = + 57.6$ .
Le lévulose ou sucre de fruits. . . . .	$[\alpha] = - 106$ .
Le mannitose de la mannite. . . . .	$[\alpha] = + 0$ .
Le galactose $\alpha$ du sucre de lait. . . . .	$[\alpha] = + 99.74$ .
Le galactose $\beta$ — . . . . .	$[\alpha] = + 67.55$ .

### GLUCOSE $C^{12}H^{12}O^{12} \dots C^6H^{12}O^6$ .

**1553. État naturel.** — Le glucose existe mêlé au lévulose dans le miel et dans la plupart des fruits mûrs<sup>1</sup>; il forme des efflorescences blanches à la surface de certains fruits secs, tels que les pruneaux, les raisins secs; on en trouve une quantité notable dans l'urine des personnes atteintes de la maladie du *diabète*.

**PRÉPARATION.** — 1° PAR L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU. — On prépare le glucose en faisant réagir de l'acide sulfurique très étendu sur la fécule à la température de l'ébullition. La fécule se transforme d'abord en dextrine, puis en glucose. Quand la transformation est complète, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur refroidie ne se colore plus par l'iode, et ne précipite plus par l'alcool concentré (qui précipite la dextrine), on sature l'acide par de la craie qui détermine un précipité de sulfate de chaux, et on filtre à travers du noir en grains. La liqueur, évaporée jusqu'à ce qu'elle marque 40 à 41° Baumé, donne par refroidissement le *glucose en masse*. Si l'on avait moins concentré la liqueur, jusqu'à 32° Baumé par exemple, elle aurait pu, en se refroidissant lentement dans les tonneaux, donner le *glucose granulé*, qui est plus pur.

Dans l'industrie, cette opération se fait en introduisant environ 6000 litres d'eau, et 40 kilogr. d'acide sulfurique concentré, dans un grand cuvier en bois au fond duquel arrive, par un serpentín percé de petits trous, de la vapeur d'eau à haute pression. Dès que le liquide est porté à l'ébullition, on ajoute peu à peu la fécule délayée dans de l'eau tiède (2000 kilogr. de fécule délayés dans leur poids d'eau). La saccharification est terminée en moins de trois quarts d'heure.

1. Le glucose prend naissance dans les feuilles des végétaux; c'est le premier produit qui apparaît après la formation de la *chlorophylle* (matière colorante verte des feuilles) (M. Dehérain). C'est aux dépens du glucose que se forme ensuite le sucre ordinaire (Gerhardt); celui-ci, en s'unissant au glucose, formerait enfin l'amidon et la cellulose qui s'accumulent dans les divers organes des végétaux (M. Berthelot).