

L'acide tannique précipite presque toutes les dissolutions salines. Il forme avec les sels de sesquioxyde de fer un précipité noir qui est la base de l'encre ordinaire. Avec les sels de protoxyde de fer il ne donne d'abord rien ; mais au contact de l'air la liqueur se colore peu à peu et passe au noir, grâce à l'absorption de l'oxygène par le protoxyde de fer.

On rapproche du tannin les composés suivants :

L'acide catéchique du cachou.		L'acide caféannique du café.
— morintannique du bois jaune.		— quinotannique du quinquina.

**1712. Tannage des peaux.** — L'écorce de chêne est utilisée dans la mégisserie pour le tannage des cuirs. Les peaux bien lavées et nettoyées sont débarrassées des poils par une macération dans un lait de chaux (*pelanage*), suivie d'un épilage ou *débouillage*, effectué à l'aide d'un couteau rond, sur un chevalet, où les peaux sont placées du côté de la chair. Après le débouillage, vient le gonflement destiné à détendre les peaux de manière à les préparer à recevoir l'action du *tan*. Ce *gonflement* se fait à l'aide d'une dissolution de tan aigri (*jusée*), d'abord faible, puis de plus en plus forte. On procède ensuite à la *mise en fosse* : les peaux gonflées sont placées dans une grande fosse, en couches successives, séparées par de la poudre d'écorce de chêne (*tan*) ; puis on arrose le tout. Le tannin se dissout peu à peu et se combine avec la peau ; il faut renouveler deux fois le *tan* à trois mois d'intervalle. Les peaux ainsi *tannées* sont séchées à l'air et soumises au *corroyage*.

**1713. Fabrication de l'encre.** — On emploie la noix de galle pour préparer l'encre. Pour avoir une bonne encre, on fait infuser 1<sup>kg</sup> de noix de galle pulvérisée dans 14<sup>lit</sup> d'eau ; on filtre et on ajoute à la liqueur claire, d'abord 500<sup>gr</sup> de gomme arabique, puis une dissolution de 500<sup>gr</sup> de sulfate de fer (couperose verte) dans deux litres d'eau. On agite le mélange à l'air, et on l'abandonne jusqu'à ce qu'il ait pris, par oxydation, une belle teinte noire.

## ACIDES-ALDÉHYDES.

**1714. Acide glyoxylique ou oxyglycolique**  $C^2H^2(O^2)(O^4) \dots C^2H^2O^5$ . — Ce corps, qui est à la fois aldéhyde et acide, s'obtient dans l'action lente de l'acide azoté sur l'alcool. Il se produit dans l'oxydation du *glycol* et de l'acide *glycolique*.

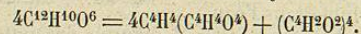
C'est un liquide ; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. L'hydrogène produit par l'action de l'amalgame de potassium sur l'eau le transforme en acide *glycolique*  $C^2H^2(H^2O^2)(O^4)$ .

**1715. Acide pyruvique**  $C^2H^2(O^2)(O^4) \dots CH^5.CO.CO^2H$ . — Cet acide s'obtient dans la distillation de l'acide tartrique (1692). Il est liquide et bout à 165°. Au contact de l'eau et de l'amalgame de sodium il prend  $H^2$  et se transforme en acide *lactique*.

## ACIDE-ACÉTONE.

**1716. Acide éthyl-diacétique ou acide éthyl-acétylacétique**  $C^{12}H^{10}O^6 \dots C^6H^{10}O^5$ . — Pour le préparer on fait réagir 10<sup>gr</sup> de sodium sur 100<sup>gr</sup> d'acétate d'éthyle ; il se produit de l'alcool sodé et de l'éthyl-diacétate de soude ; on décompose par l'acide acétique étendu et on distille. C'est un liquide qui bout à 184°.

La chaleur le décompose en acétate d'éthyle et acide déshydracétique



L'éthyl-diacétate de soude agissant sur l'iodure d'éthyle donne l'éthyl-diacétate d'éthyle.

## CHAPITRE XII

COMPOSÉS AZOTÉS BASIQUES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS ET AUX PHÉNOLS. — AMINES, PHOSPHINES, ARSINES. — AMINE-ALCOOL. — DIAMINES. — AMINE-ACIDE. — ANILINE, SES HOMOLOGUES ET SES DÉRIVÉS. — COULEURS D'ANILINE.

**1717. Composition.** — Aux alcools et aux phénols correspondent des composés azotés, basiques, *amines* ou *ammoniaques composées*, représentés par la substitution des éléments de l'ammoniaque aux éléments de l'eau à volumes égaux dans les alcools ou les phénols.

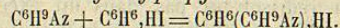
## AMINES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

**1718. Amines.** — AMINES PRIMAIRES. — Si l'on remplace dans l'alcool ordinaire 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'ammoniaque, on obtient une *amine primaire*, l'éthylamine, ayant les propriétés chimiques de l'ammoniaque. Les alcools homologues de l'alcool ordinaire fournissent les amines primaires homologues de l'éthylamine :

Méthylamine	$C^2H^2(AzH^5) = C^2H^5.AzH^2$	Propylamine	$C^6H^6(AzH^5) = C^6H^7.AzH^2$
Éthylamine	$C^4H^4(AzH^5) = C^4H^5.AzH^2$	Butylamine	$C^8H^8(AzH^5) = C^8H^9.AzH^2$

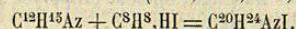
AMINES SECONDAIRES. — En remplaçant dans un alcool 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'une *amine primaire*, on obtient une *amine secondaire* qui peut contenir des carbures identiques ou des carbures différents. Ainsi la *méthylamine*  $C^2H^5Az$ , en agissant sur l'iodure d'éthyle  $C^4H^4, HI$ , donne la *méthyléthylamine*  $C^4H^4(C^2H^5Az) = C^2H^2.C^4H^4(AzH^5)$ .

AMINES TERTIAIRES. — En remplaçant dans un alcool 4 volumes de vapeur d'eau par 4 volumes d'une *amine secondaire*, on obtient une *amine tertiaire* qui peut contenir des carbures identiques ou différents. Ainsi la *méthyléthylamine*  $C^6H^6Az$ , en agissant sur l'iodure de propyle  $C^6H^6, HI$ , donne l'iodhydrate de *méthyléthylpropylamine* :

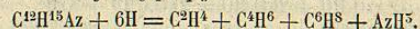


Cette base peut se représenter par  $C^{12}H^{15}Az$  ou  $C^2H^2.C^4H^4.C^6H^6(AzH^5)$ .

Les amines tertiaires, en agissant sur un éther iodhydrique, donnent un composé analogue à l'iodure de *tétréthylammonium*, mais pouvant provenir de carbures alcooliques différents. Ainsi, la *méthyléthylpropylamine*, en agissant sur l'iodure de butyle, donne l'iodure de *méthyléthylpropylbutylammonium*  $C^{20}H^{24}AzI = (C^2H^2.C^4H^4.C^6H^6.C^8H^8, AzH^4)I$  :



ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE. — L'acide iodhydrique, en solution saturée, agissant en vase clos à 280° sur ces amines, leur cède de l'*hydrogène*, et régénère l'*ammoniaque* et les *hydrures alcooliques* (M. Berthelot). Ainsi avec la *méthyléthylpropylamine* on aura :



MODES GÉNÉRAUX DE FORMATION DES AMINES. — Les amines prennent naissance :

1° Dans l'action de l'*ammoniaque* sur les *iodures alcooliques* (W. Hoffmann) ;

2° Dans l'action de la potasse sur les éthers isocyaniques (Wurtz);  
3° Dans la décomposition des carbylamines par les acides étendus (A. Gautier);

4° Dans la réduction du nitrométhane et de ses homologues par l'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau (par le fer et l'acide acétique par exemple) (V. Meyer);

5° Par l'action de cet hydrogène sur les nitriles ou cyanures alcooliques (M. Mendius);

6° Pour l'action des alcools sur les amides (M. Baubigny).

**ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX. NITROSAMINES.** — L'acide azoteux agissant sur les amines primaires donne de l'alcool, de l'eau et de l'azote:  $C^4H^4(AzH^3) + AzO^2HO = C^4H^4(H^2O^2) + H^2O^2 + {}^2Az$ .

En agissant sur les amines secondaires, il donne des nitrosamines dérivés par substitution de  $AzO^2$  à un équivalent d'hydrogène.

L'hydrogène phosphoré  $PH^3$  et l'hydrogène arséné  $AsH^3$  donnent de même des phosphines et des arsines avec les alcools de la série grasse.

**1719. Méthylamine**  $(C^2H^2)AzH^3 \dots CH^3, AzH^3$ . — On l'obtient: 1° en traitant par l'ammoniaque dans des tubes scellés, à 100°, le nitrate ou le chlorure de méthyle. Dans ce cas, il se forme en même temps de la diméthylamine et de la triméthylamine<sup>1</sup> que l'on sépare par distillation fractionnée;

2° En décomposant, par la potasse, le cyanate de méthyle, préparé en distillant 2 parties de méthylsulfate de potasse avec une partie de cyanate de potasse sec.

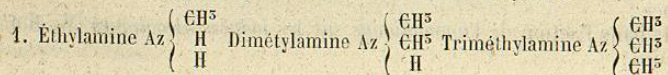
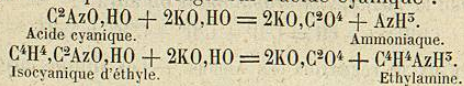
C'est un gaz incolore, qui se liquéfie un peu au-dessous de 0°; il a l'odeur de l'ammoniaque et de la marée. L'eau en dissout 1150 fois son volume à 12°. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide. — Ce gaz se combine à volume égal avec l'acide chlorhydrique comme l'ammoniaque.

Sa dissolution précipite les oxydes métalliques; elle précipite les sels de cuivre et redissout, comme l'ammoniaque, l'oxyde de cuivre précipité, en donnant une coloration bleue; elle se distingue de l'ammoniaque en ce que les oxydes de nickel ou de cobalt précipités par la méthylamine ne se redissolvent pas dans un excès de cette base. L'alumine précipitée par la méthylamine se redissout dans un excès de ce réactif.

La diméthylamine  $(C^2H^2)AzH^3$  et la triméthylamine  $(C^2H^2)AzH^3$  sont liquides. Cette dernière bout à 8° (M. C. Vincent). On obtient de grandes quantités de méthylamines dans la distillation des vinasses de betterave.

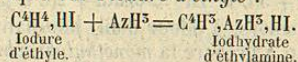
La triméthylamine existe dans les fleurs de l'aubépine, les fruits du sorbier, la saumure des harengs; elle est employée en médecine contre le rhumatisme articulaire aigu.

**1720. Éthylamine**  $C^4H^4, AzH^3 \dots C^2H^3, AzH^3$ . — 1° En 1849, Wurtz a obtenu l'éthylamine par la réaction de la potasse sur l'isocyanate d'éthyle; c'est une réaction analogue à celle qui donne l'ammoniaque ordinaire, quand la potasse réagit sur l'acide cyanique:



Les produits  $AzH^3$  et  $(C^4H^4)AzH^3$  de ces deux réactions présentent entre eux les mêmes relations de composition que l'acide cyanique et l'isocyanate d'éthyle qui leur ont donné naissance; ils diffèrent entre eux, comme ces derniers, par  $C^4H^4$ .

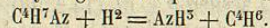
En 1850, M. Hofmann obtint les ammoniaques composées par un procédé plus général, et qui montre bien comment elles dérivent de l'alcool: il consiste à faire agir à 100°, en tubes scellés, une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle:



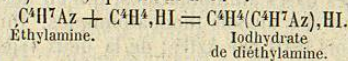
L'éthylamine  $C^4H^7Az = (C^4H^4)AzH^3$  est ensuite mise en liberté par la chaux. L'éthylamine résulte aussi (1366) de l'action de  $AzH^3$  sur le nitrate d'éthyle; c'est encore un procédé général de préparation des amines.

**PROPRIÉTÉS.** — L'éthylamine est liquide, incolore, très mobile, bouillant à 18°,4. Sa densité à 0° est 0,7; sa densité de vapeur est 1,57. Elle a l'odeur de l'ammoniaque; elle est inflammable. Elle agit, comme la méthylamine, sur les dissolutions des sels métalliques.

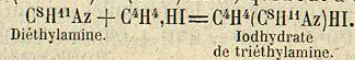
Chauffée avec une solution saturée d'acide iodhydrique, en vase clos, à 280°, elle fixe 4 vol. d'hydrogène et reproduit l'ammoniaque et l'éthane,



**1721. Diéthylamine**  $(C^4H^4)AzH^3 \dots (C^2H^3)AzH^3$ . — Si l'on fait agir l'éthylamine sur un équivalent d'iodure d'éthyle, on obtient, par une réaction semblable à la première, une nouvelle base, la diéthylamine  $C^4H^4(C^2H^3Az) = (C^4H^4)AzH^3$ , qui bout à 57°:



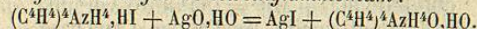
**1722. Triéthylamine**  $(C^4H^4)AzH^3 \dots (C^2H^3)AzH^3$ . — La diéthylamine, réagissant sur l'iodure d'éthyle, donne, par une réaction semblable, la triéthylamine  $C^4H^4(C^2H^3)Az = (C^4H^4)AzH^3$ , qui bout à 91°:



**Remarque.** — Dans l'action de la solution alcoolique d'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle, il se produit à la fois de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine. On les sépare par distillation fractionnée.

**1723. Oxyde de tétréthylammonium**  $(C^4H^4)AzH^4O, HO = (C^2H^3)AzO, H$ . — M. Hofmann, en faisant réagir, en tubes scellés, la triéthylamine sur l'iodure d'éthyle, a obtenu l'iodure de tétréthylammonium, que l'on peut regarder comme l'iodure d'un radical analogue à l'ammonium:  $(C^2H^3)AzH^3 + C^4H^4, HI = (C^4H^4)AzH^4I$ .

Ce composé, traité par l'hydrate d'oxyde d'argent, a donné de l'iodure d'argent et l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium:

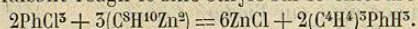


**PROPRIÉTÉS.** — Cet hydrate présente le même aspect que l'hydrate de potasse; il est solide, fond sous l'influence de la chaleur, et peut être coulé en plaques comme l'hydrate de potasse. Il se comporte comme la potasse et non plus comme l'ammoniaque: ainsi, quand on le fait réagir sur un éther composé, il le saponifie comme la potasse, en régénérant l'alcool, tandis que l'ammoniaque donne dans ces conditions une amide.

**1724. Phosphines.** — Le phosphure d'hydrogène  $PH^3$ , qui est l'analogue de l'ammoniaque  $AzH^3$ , peut aussi donner des composés qui

dérivent de l'alcool par la substitution de 4 vol. de  $\text{PhH}^5$  ou d'un composé analogue à 4 vol. de vapeur d'eau. Ces composés ne diffèrent de  $\text{PhH}^5$  que par l'addition d'un ou plusieurs équivalents de  $\text{C}^4\text{H}^4$ .

La *triéthylphosphine* a été découverte, en 1846, par Paul Thénard, qui l'obtenait par la réaction du chlorure d'éthyle sur le phosphore de calcium au rouge. En 1855, MM. Cahours et Hofmann l'obtinrent plus facilement en faisant réagir le zinc-éthyle sur le chlorure de phosphore :



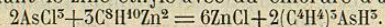
C'est un liquide incolore, à odeur d'ail, bouillant à 128°.

Depuis, M. Hofmann a préparé la *monéthylphosphine* et la *diéthylphosphine* en chauffant à 150°, pendant 6 heures, dans un tube scellé, un mélange de 4 parties d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (*iodure de phosphonium*) avec 4 parties d'iodure d'éthyle et 1 partie d'oxyde de zinc.

La *monéthylphosphine* bout à 25°; la *diéthylphosphine* bout à 85°.

La *triéthylphosphine*, traitée par l'iodure d'éthyle, donne l'iodure de *tétréthylphosphonium*. Celui-ci, par l'hydrate d'oxyde d'argent, donne l'*hydrate d'oxyde de tétréthylphosphonium*.

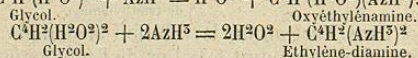
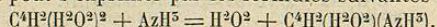
**1725. Arsines.** — MM. Cahours et Hofmann ont obtenu la *triéthylarsine* en chauffant le zinc-éthyle avec du chlorure d'arsenic :



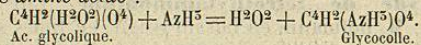
C'est un liquide incolore, dont la densité à 0° est 1,15 et qui bout à 180°.

#### AMINES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS DIATOMIQUES.

**1726. Amine-alcool.** — **Diamine.** — **Amine-acide.** — Au glycol se rattachent des bases ammoniacales, qui en dérivent, comme les monamines dérivent des alcools monoatomiques. On peut remplacer une fois ou deux fois  $\text{H}^2\text{O}^2$  par  $\text{AzH}^5$  : de là deux types de bases. Dans le premier cas, on a un composé à fonction mixte, qui est à la fois une *monamine* et un *alcool monoatomique*; dans le second cas, on a une *diamine* pouvant jouer le rôle de deux équivalents de base. Leur relation avec le glycol peut s'exprimer par les formules suivantes :

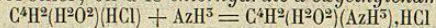


Quand on remplace  $\text{H}^2\text{O}^2$  par  $\text{AzH}^5$  dans l'acide glycolique (*acide-alcool*) on obtient une *amine-acide* :



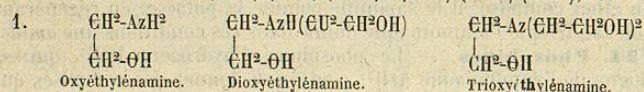
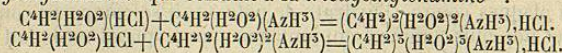
#### AMINES-ALCOOLS.

**1727. Oxyéthylénamines.** — Les amines-alcools ont été découvertes par Wurtz. Lorsqu'on fait réagir sur l'ammoniaque le *glycol monochlorhydrique*, alcool-éther, on a le *chlorhydrate d'oxyéthylénamine*,

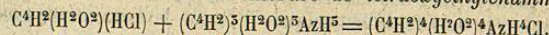


d'où l'on sépare l'*oxyéthylénamine*, par l'action d'une base.

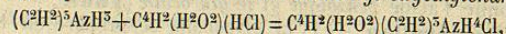
L'*oxyéthylénamine*, agissant sur le glycol monochlorhydrique, donne la *dioxyéthylénamine* qui conduit à la *trioxyéthylénamine* :



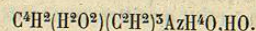
On arriverait de même au chlorure de *tétraoxyéthylénammonium* :



**1728. Névrine.** — En agissant sur la triméthylamine, le glycol monochlorhydrique donne le chlorure de *triméthyl-oxyéthylénammonium* :



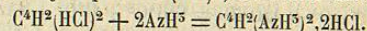
qui, traité par l'oxyde d'argent hydraté, donne l'*hydrate de triméthyl-oxyéthylénammonium* :



Ce composé, qui est à la fois *alkali* et *alcool*, est identique à la *névrine*, composé à fonction mixte, dont Wurtz a fait ainsi la synthèse, et qui existe dans la bile, la substance nerveuse et le jaune d'œuf.

#### DIAMINES.

**1729. Éthylène-diamine.** — Si, au lieu de faire agir l'ammoniaque sur le glycol monochlorhydrique (alcool-éther), on la fait réagir sur le glycol dichlorhydrique  $\text{C}^4\text{H}^2(\text{HCl})^2$ , on a une diamine (Cloëz) :



Ce sel, distillé avec de la potasse, donne l'*éthylène-diamine*  $\text{C}^4\text{H}^2(\text{AzH}^5)^2$ , liquide bouillant à 125°. Les diamines représentent deux équivalents d'ammoniaque : elles peuvent donc saturer deux équivalents d'acide monobasique<sup>1</sup>.

M. Hofmann prépare les diamines par l'action de l'ammoniaque sur le *bromure d'éthylène*; il obtient ainsi l'éthylène-diamine  $\text{C}^4\text{H}^2(\text{AzH}^5)^2$ . Cette base, en réagissant sur le bromure d'éthylène, donnera la *diéthylène-diamine*  $(\text{C}^4\text{H}^2)^2(\text{AzH}^5)^2$  liquide bouillant à 170°, puis la *triéthylène-diamine*  $(\text{C}^4\text{H}^2)^3(\text{AzH}^5)^2$ , liquide bouillant à 210°.

Enfin, la triéthylène-diamine, en agissant sur le bromure d'éthylène, donnera le bromure de *tétréthylène-diammonium*  $(\text{C}^4\text{H}^2)^4(\text{AzH}^4)^2\text{Br}^2$ , qui, avec l'oxyde d'argent hydraté, donnera l'*hydrate d'oxyde de tétréthylène diammonium*  $(\text{C}^4\text{H}^2)^4(\text{AzH}^4)^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}^2$ .

Il existe des bases *phosphorées* et *arséniées* analogues.

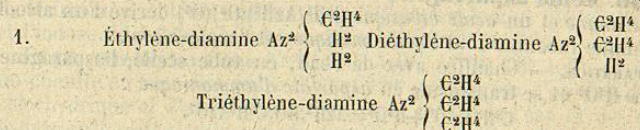
#### AMINES-ACIDES.

Glycocolle  $\text{C}^4\text{H}^2(\text{AzH}^5)\text{O}^4$ . Alanine  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^5)\text{O}^4$ . Leucine  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}(\text{AzH}^5)\text{O}^4$ .

**1730. Glycocolle**  $(\text{C}^4\text{H}^2)(\text{AzH}^5)\text{O}^4 \dots \text{CO}^2\text{H} \cdot \text{GH}^3 \cdot \text{AzH}^2$ . — De même que le chlorure d'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^4, \text{HCl}$  donne avec l'ammoniaque l'éthylamine  $\text{C}^2\text{H}^4, \text{AzH}^5$  en perdant  $\text{HCl}$ , de même l'acide *monochloracétique* acide-éther  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{HCl})\text{O}^4$ , en agissant sur l'ammoniaque, donne le *glycocolle*  $\text{C}^4\text{H}^2(\text{AzH}^5)\text{O}^4$  et de l'*acide chlorhydrique*  $\text{HCl}$ .

Ce glycocolle est à la fois une base analogue aux ammoniaques composées et un acide monobasique; c'est une *amine-acide*.

On comprend alors comment il peut jouer le rôle d'acide vis-à-vis des oxydes, et former des sels tels que le *glycocolle d'argent*  $\text{C}^4\text{HAg}(\text{AzH}^5)\text{O}^4$ , ou se combiner aux acides chlorhydrique, azotique et

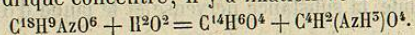


oxalique, pour former des chlorhydrate, azotate et oxalate de *glycocolle*.

Combiné avec de l'acide benzoïque, il forme le *benzoate de glycocolle*, qui, en perdant  $H^2O^2$  donne le *benzoyl-glycocolle* ou *acide hippurique*. Celui-ci en fixant inversement  $H^2O^2$  par l'action des acides ou des alcalis, redonne l'acide *benzoïque* et le *glycocolle* (1668).

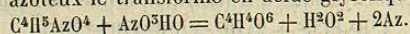
**1731. Préparation.** — 1° Le glycocolle se prépare en traitant la gélatine par 2 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Après 24 h. de contact, on ajoute 10 fois son poids d'eau, on fait bouillir plusieurs heures, on sature par la craie, on filtre, puis on évapore à consistance de sirop, et on laisse cristalliser lentement.

On le prépare encore en faisant bouillir de l'acide hippurique avec de l'acide chlorhydrique concentré; il y a fixation de  $H^2O^2$  :



M. Cahours l'a préparé le premier par l'action de l'acide chloracétique  $C^2H^2(HCl)O^4$  sur l'ammoniaque.

C'est un corps solide, cristallisé en prismes clinorhombiques, fusible à 170°. L'acide azoteux le transforme en acide glycolique,



Soumis à l'influence de corps oxydants, il donne de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique et de l'eau.

**1732. Dérivés du glycocolle.** — Nous venons de voir que l'acide hippurique  $C^8H^2(C^4H^4O^2)(AzH^5)O^4$  est du *benzoyl-glycocolle*.

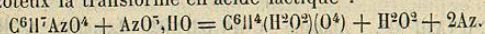
La *sarcosine*  $C^4H^2(C^4H^2)(AzH^5)O^4$  est du *méthyl-glycocolle* que l'on obtient en chauffant l'acide chloracétique avec la méthylamine,

**1733. Homologues du glycocolle.** — Au glycocolle se rattachent une série d'homologues qui présentent les mêmes réactions caractéristiques, c'est-à-dire jouent le rôle de base vis-à-vis des acides, et le rôle d'acide vis-à-vis des bases ou des alcools. On peut les obtenir par le même procédé : action de la solution alcoolique d'ammoniaque sur les dérivés chlorés des homologues de l'acide acétique.

**1734. Alanine**  $C^6H^4(AzH^5)O^4$ .  $..CO^2H$   $C^2H^4$ .  $AzH^2$ . — Corps solide, cristallisé en fines aiguilles solubles dans l'eau, s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'acide chloropropionique,



L'acide azoteux le transforme en acide lactique :



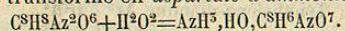
**1735. Leucine**  $C^{12}H^{10}$ .  $AzH^5$ .  $O^4$ .  $..CO^2H$ .  $C^2H^{10}$ .  $AzH^2$ . — Ce corps, qui se produit comme les précédents, existe tout formé dans les tissus du foie, de la rate, du pancréas, des poumons, etc.; il prend encore naissance par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la corne ou les tissus gélatineux. On l'obtient ordinairement en faisant bouillir pendant vingt heures 2 p. de rognures de corne avec 5 p. d'acide sulfurique et 15 p. d'eau.

Elle cristallise en lamelles blanches solubles dans 27 p. d'eau froide. Elle fond à 170°. L'acide azoteux la transforme en *acide leucique*  $C^{12}H^{10}O^6$ , homologue des acides glycolique et lactique.

#### AMINE D'ALCOOL TRIATOMIQUE.

**1736. Acide aspartique**  $C^8H^7AzO^8$ .  $..C^4H^7$ .  $AzO^4$ . — L'acide aspartique est une amine et une acide bibasique  $C^8H^4(AzH^5)(O^4)(O^4)$  dérivé d'un alcool triatomique inconnu dont l'acide malique est l'acide-alcool.

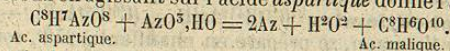
**PRÉPARATION.** — Chauffée avec de l'eau, en tube scellé, l'asparagine absorbe  $H^2O^2$  et se transforme en *aspartate d'ammoniaque* :



Cette transformation se produit à une température moins élevée, en

présence des acides énergiques étendus, ou avec les solutions alcalines.

L'acide azoteux en agissant sur l'acide *aspartique* donne l'acide malique :



Ac. aspartique.

Ac. malique.

L'acide ainsi obtenu dévie à gauche comme l'acide malique naturel.

**1737. Acide glutamique** ( $C^{10}H^9AzO^9$ ). — Cet homologue de l'acide aspartique s'obtient en même temps que la *tyrosine* et la *leucine*, par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur le *gluten*.

#### AMINES CORRESPONDANT AUX PHÉNOLS.

**1738. Origine.** — Aux phénols correspondent, comme aux alcools, des amines résultant de substitutions analogues.

**1739. Aniline ou phénylamine**  $C^{12}H^4$ .  $AzH^5$ .  $..C^6H^5$ .  $AzH^2$ . — L'aniline a été découverte en 1826 par Unverdorben, dans les produits de la distillation sèche de l'indigo; c'est la première ammoniaque composée que l'on ait connue. Runge la retira des goudrons de houille. On l'extrait, en même temps que les autres bases des goudrons, des huiles légères et des huiles lourdes, par l'acide sulfurique. Les produits ainsi obtenus contiennent un excès d'acide sulfurique, on les sature par la chaux en excès, et on sépare l'aniline par distillation fractionnée.

**1740. Préparation.** — On emploie dans l'industrie le procédé de M. Béchamp; on traite la nitrobenzine par l'acide acétique et la limaille de fer : 10 kilogr. d'acide acétique à 8° sont placés avec 60 kilogr. d'eau, 50 kilogr. de fonte en limaille et 125 kilogr. de nitrobenzine, dans un grand cylindre de fonte, et constamment remués par un agitateur mécanique. On ajoute peu à peu de nouvelle fonte jusqu'à ce qu'on en ait introduit 180 kilogr. L'opération dure douze heures. Le mélange s'est d'abord échauffé; il a distillé un peu de nitrobenzine; on reverse, toutes les deux heures, les produits qui ont distillé pendant la réaction. On obtient de cette façon une masse brune qui, distillée à feu nu, donne l'aniline libre. On ajoute au résidu de la chaux, qui déplace l'aniline combinée, et on distille de nouveau.

**1741. Propriétés.** — L'aniline est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre; sa densité est de 1,051. Elle bout à 184°,8. Sa densité de vapeur est 5,21. Elle brunit en absorbant de l'oxygène. Elle est très soluble dans l'eau : elle se dissout dans l'alcool, dans l'éther et dans les essences. On connaît des produits de substitution chlorés et nitrés de l'aniline. Cette base précipite de leurs dissolutions salines l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer et l'alumine. Elle forme avec les acides des sels bien cristallisés. Elle sert avec la toluidine à la préparation de la rosaniline.

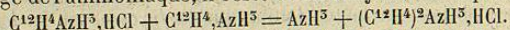
Une solution aqueuse d'aniline se colore en violet pourpre par l'action du chlorure de chaux. L'action de l'acide chromique donne une coloration rouge, puis violacée et enfin bleue.

**1742. Éthylaniline ou éthylphénylamine**  $C^{12}H^4$ .  $C^2H^4$ .  $AzH^5$ .  $..C^6H^5$ .  $C^2H^5$ .  $HAz$ . — Avec le bromure d'éthyle, l'aniline donne l'éthylaniline ou éthylphénylamine  $C^{12}H^4$ .  $C^2H^4$ .  $AzH^5$ , liquide incolore qui bout à 204°. M. Hofmann a obtenu également la diéthylphénylamine  $C^{12}H^4$ .  $(C^2H^4)^2$ .  $AzH^5$  et l'iodure de triéthylphénylammonium  $C^{12}H^4$ .  $(C^2H^4)^3$ .  $AzH^4$ .

**1743. Méthylaniline** ( $C^{12}H^4$ .  $C^2H^2$ .  $AzH^4$ .  $..C^6H^5$ .  $CH^3$ .  $AzH$ ). — Quand on chauffe en vase clos entre 200° et 220° poids égaux d'aniline, d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique, il se forme de l'eau et des chlorures de méthylaniline et de diméthylaniline. Un lait de chaux isole

les bases qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. La *méthylaniline* se transforme en *toluidine* par une température élevée.

**1744. Diphénylamine** ( $C^{12}H^4AzH^5 \dots (C^6H^5)^2AzH^5$ ). — Cette base, découverte par Hofmann, se prépare en chauffant à 250°, sous pression, de l'aniline avec du chlorhydrate d'aniline (MM. Ch. Girard et de Laire). Il se dégage de l'ammoniaque, il reste du chlorhydrate de diphénylamine :

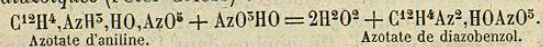


Ce chlorhydrate traité par l'eau, lui cède l'acide chlorhydrique, et laisse la *diphénylamine*, qui cristallise. Elle fond à 54° et bout à 510°.

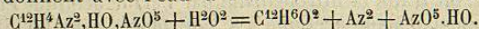
Traité par l'acide oxalique et l'acide sulfurique, elle donne un *bleu de diphénylamine*, soluble dans l'eau.

Les iodures de méthyle et d'éthyle donnent, avec la diphénylamine, la *méthyl-diphénylamine* ( $C^{12}H^4)^2C^2H^5, AzH^5$ , liquide bouillant entre 282° et 286°, ou l'*éthylphénylamine* ( $C^{12}H^4)^2C^2H^4, AzH^5$ , liquide oléagineux bouillant, entre 295° et 300°.

**1745. Diazobenzol.** — L'acide azoteux donne, avec les dissolutions neutres des sels d'aniline et des bases analogues, les composés appelés *diazoïques* (Peter Griess) :

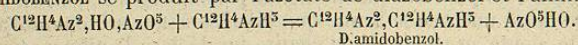


Ces sels donnent avec l'eau à l'ébullition de l'azote et des phénols :



Les sels de diazobenzol agissent également sur les phénols, les naphthols, etc., et donnent de nombreux composés azoïques employés dans l'industrie des matières colorantes. En agissant sur l'acide métaphénolsulfureux, l'azotate de diazobenzol donne l'acide *azobenzol-phénolsulfureux* qui sert à faire des matières colorantes appelées *tropéolines*.

DIAMIDOBENZOL se produit par l'azotate de diazobenzol et l'aniline :



**1746. Toluidines**  $C^{14}H^6(AzH^5) \dots C^7H^7, AzH^5$ . — *PARATOLUIDINE*. Elle existe dans les goudrons de houille. On la prépare artificiellement par le procédé qui sert à préparer l'aniline (**1740**), c'est-à-dire en réduisant le *paranitrotoluène* par le fer et l'acide acétique.

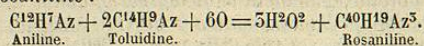
Elle est solide, fond à 45°, bout à 198°, forme avec l'acide oxalique un sel insoluble dans l'éther; elle existe à l'état de mélange dans l'aniline du commerce.

*ORTHOTOLUIDINE* (*Pseudotoluidine* de M. Rosenstiehl). — C'est un liquide incolore, huileux, bouillant à 202°, et dont la densité à 16° est 1,002. Elle se forme dans la réduction de l'orthonitrotoluène. Elle est déplacée de ses combinaisons salines par la toluidine.

L'oxalate de pseudotoluidine est soluble dans l'éther.

*MÉTATOLUIDINE*. — C'est un liquide incolore bouillant à 197°.

**1747. Rosaniline**  $C^{40}H^{10}(AzH^5)^3 \dots C^{20}H^{19}Az^3$ . — Sous l'influence des corps oxydants, ou plus généralement des déshydrogénants, un mélange de 1 équiv. d'aniline et de 2 équiv. de toluidine donne une base nouvelle, la *rosaniline* :



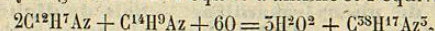
Cette base est incolore, et forme, avec les acides, des sels cristallisés à reflet vert doré. Leur dissolution est de couleur rouge. Ces sels chauffés avec de l'ammoniaque en excès, se décolorent; mais la couleur repa-

rait, si l'on continue à chauffer, car la rosaniline, déplacée à froid, chasse l'ammoniaque à l'ébullition.

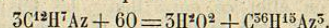
Traités par la soude, ils donnent la rosaniline en cristaux peu colorés.

REMARQUE. — L'oxydation qui produit la rosaniline donne simultanément deux autres bases insolubles, la *mauvaniline* et la *violaniline*.

**1748. Mauvaniline** ( $C^{58}H^{17}Az^5 \dots C^{19}H^{17}Az^5$ ). — La *mauvaniline* résulte de la déshydrogénation de 2 équiv. d'aniline et 1 équiv. de toluidine :



**1749. Violaniline** ( $C^{56}H^{15}Az^5 \dots C^{18}H^{15}Az^5$ ). — La *violaniline* résulte de la déshydrogénation de 3 équiv. d'aniline :



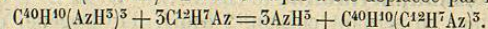
**1750. Leucaniline.** — Les sels de rosaniline sont décolorés par les agents réducteurs; ils fixent 2 équiv. d'hydrogène et donnent la *leucaniline*  $C^{40}H^{21}Az^3$ . Il existe plusieurs *leucanilines* qui sont des *triamines* dérivant des carbures d'hydrogène  $C^{58}H^{16}$  (triphénylméthane) et  $C^{40}H^{18}$  (MM. E. et O. Fischer). En perdant 2 équiv. d'hydrogène les *leucanilines* donnent la *pararosaniline*  $C^{38}H^{17}Az^5$  et la *rosaniline*  $C^{40}H^{19}Az^5$ . L'aurine  $C^{58}H^{14}O^6$  et l'acide rosolique  $C^{40}H^{16}O^6$  se rattachent à ces carbures.

**1751-2. Rouge de rosaniline.** — On a obtenu le rouge de rosaniline en chauffant l'aniline commerciale pour rouge, mélange d'aniline et de toluidine, avec un corps exerçant une action déshydrogénante, par de l'oxygène ou par du chlore, tel que le bichlorure d'étain, le trichlorure de carbone  $C^2Cl^6$ , l'azotate de bioxyde de mercure, ou l'acide arsénique sirupeux.

En France, on obtient les sels de rosaniline en chauffant pendant 7 à 8 heures à 190° ou 200° le mélange d'aniline et de toluidine avec l'acide arsénique (MM. Girard et de Laire). Il se forme de l'arsénite et de l'arséniate de rosaniline. On filtre pour se débarrasser de la *mauvaniline*, de la *violaniline* et des impuretés insolubles. On ajoute à la dissolution un excès de sel marin, il se forme de l'arséniate et de l'arsénite de soude solubles, et du chlorhydrate de rosaniline qui, étant insoluble dans la solution concentrée de chlorure de sodium, se précipite. On le lave à l'eau froide, puis on le redissout dans l'eau bouillante; il donne par refroidissement des cristaux à reflet vert irisé.

Pour éviter l'emploi dangereux de l'acide arsénique, M. Coupier a préparé la rosaniline en traitant le mélange d'aniline et de toluidine par de la nitrobenzine, avec de l'acide chlorhydrique et de la tournure de fer. Le protochlorure de fer qui se produit réduit la nitrobenzine; il se forme du sesquichlorure de fer qui, enlevant de l'hydrogène au mélange d'aniline et de toluidine, le transforme en rosaniline en repassant lui-même à l'état de protochlorure de fer. Celui-ci pourra réagir sur une nouvelle quantité de nitrobenzine.

**1753. Sels de triphénylrosaniline. — Bleu de Lyon. — Bleu lumière.** — En chauffant à 180° la rosaniline cristallisée avec un excès d'aniline et 10 pour 100 d'un acide organique, l'acide benzoïque par exemple, on obtient une masse visqueuse bleue. Si on la brasse avec de l'acide chlorhydrique étendu, on dissout l'excès d'aniline à l'état de chlorhydrate d'aniline. Le résidu insoluble, lavé plusieurs fois à l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique, est le chlorhydrate insoluble d'une nouvelle base, la *triphénylrosaniline*  $C^{40}H^{10}(C^{12}H^7Az)^3$ . L'ammoniaque a été déplacée par l'aniline :



Le *bleu de Lyon* est formé par le chlorhydrate de *triphénylrosaniline* ainsi obtenu. Il a été découvert en 1860 par MM. Girard et de Laire.

Le *bleu lumière* est du chlorhydrate de triphénylrosaniline tout à fait pur. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool.

**1754. Bleus solubles.** — Ces *bleus insolubles* dans l'eau étaient incommodes pour la teinture. M. Nicholson les a transformés en *bleus solubles*, en profitant de la propriété que possède la *triphénylrosaniline* de former, comme

l'indigo (1826), avec l'acide sulfurique concentré, des acides *sulfoconjugués*.

Si l'on introduit par petites proportions du bleu insoluble, en poudre, dans de l'acide sulfurique fumant, on obtient des combinaisons de la triphénylrosaniline avec 1, 2, 3 ou 4 équiv. d'acide sulfurique. Ces divers acides se forment simultanément, mais on fait dominer l'un ou l'autre, en variant les conditions de l'expérience. Ces composés constituent les *bleus solubles de Nicholson*. Ils sont d'autant plus solubles, mais en même temps d'autant moins solides en teinture, qu'ils contiennent plus d'acide.

**1755. Sels de phénylrosaniline. — Sels de diphenylrosaniline. — Violet rouge. — Violet bleu.** — Le rouge de rosaniline donnant du bleu lorsqu'il se transforme en *triphénylrosaniline*, il était à présumer qu'en isolant les produits intermédiaires, on aurait des couleurs aussi intermédiaires. C'est en effet ce qui a lieu : les sels de *diphénylrosaniline*  $C^{40}H^{10}(C^{12}H^7Az)^2(AzH^5)$  sont *violet bleu*; ceux de *monophénylrosaniline*  $C^{40}H^{10}(C^{12}H^7Az)(AzH^5)^2$  sont *violet rouge*. Ces composés se produisent dans la préparation de la triphénylrosaniline. On les obtient en arrêtant l'expérience à un moment convenable.

**1756. Éthylrosaniline. — Violet Hofmann.** — A l'ammoniaque de la rosaniline on peut, au lieu de l'aniline, substituer l'éthylamine, la méthylamine, etc. C'est ainsi qu'en chauffant du chlorure de méthyle ou du chlorure d'éthyle avec de la rosaniline, on obtient des couleurs violettes; les sels de *triéthylrosaniline* et ceux de *triméthylrosaniline* donnent les *violet Hofmann*.

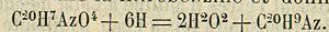
**1757. Violet de Paris.** — La *méthylaniline* et la *diméthylamine*, mélangées avec du chlorure de sodium, de l'azotate de cuivre et du sable, s'oxydent lentement à 50° et donnent une matière colorante violette unie à un sel de cuivre. On transforme le cuivre en sulfure par le sulfure de sodium, puis on dissout la matière colorante dans l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique. On filtre et on précipite par le chlorure de sodium. On a ainsi le *violet de Paris* (M. Ch. Lauth). Ce violet paraît identique au violet de *triméthylrosaniline*, la *diméthylaniline* s'étant transformée en *méthyltoluidine* dans la réaction.

**1758. Vert lumière.** — Le violet de Paris chauffé à 80° avec de l'esprit de bois, de la chaux et du chlorure de méthyle, donne du *diméthylchlorhydrate de triméthylrosaniline*. Le vert lumière est une combinaison de chlorure de zinc et de *diméthylchlorhydrate de triméthylrosaniline*.

**1759. Safranine**  $(C^{42}H^{20}Az^4)$ . — Elle paraît résulter de l'oxydation de la *pseudo-toluidine* par l'acide azoteux. On l'obtient en chauffant, avec du nitrite de potasse et de l'acide chlorhydrique, les *anilines lourdes*, mélange de *pseudotoluidine* et d'aniline qui n'ont pas été attaquées dans la préparation de la rosaniline. Elle est d'une teinte rouge-rose très belle. Elle remplace le carthame pour la teinture sur coton et sur soie.

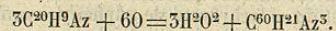
**1760. Noir d'aniline.** — Le noir d'aniline, découvert en 1862 par John Lightfoot, présente un éclat velouté et a, sur tous les autres noirs, une très grande supériorité. M. Ch. Lauth l'obtient en oxydant un sel d'aniline par un mélange de chlorate de potasse et de sulfure de cuivre.

**1761. Naphtylamine**  $(C^{20}H^6AzH^5...C^{10}H^7AzH^2)$ . — La nitronaphtaline, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou par le fer et l'acide acétique, se réduit comme la nitrobenzine et donne la naphtylamine :



La *naphtylamine* fond à 50° et bout à 500°. Elle neutralise les acides.

**1762. Rosanaphtylamine**  $(C^{60}H^{24}Az^5...C^{50}H^{24}Az^5)$ . — 3 équiv. de naphtylamine, en perdant chacun 2 équiv. d'hydrogène, donnent la rosanaphtylamine  $C^{70}H^{24}(AzH^5)^5$ , base d'une matière colorante pourpre avec dichroïsme :



BASES PYRIDIQUES ET QUINOLÉIQUES.

**1763. Bases pyridiques.** — L'huile animale de Dippel, obtenue

dans la distillation sèche des os, et les huiles pyrogénées de la houille, de la tourbe et de certains schistes, contiennent des bases appelées bases pyridiques, isomères de l'aniline et de ses homologues :

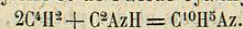
La pyridine. . .  $C^5H^5Az$  bout à 115°. La lutidine. . .  $C^{11}H^9Az$  bout à 153°.  
La picoline. . .  $C^8H^7Az$  — à 133°. La collidine. . .  $C^6H^4Az$  — à 181°.

Elles se distinguent de leurs isomères par leur caractère de bases tertiaires.

La pyridine résulte de la substitution de 2 équiv. d'acétylène à 4 équiv. d'hydrogène dans la *méthylamine*  $C^2H(C^2H^2)^2Az$ .

Les homologues de la pyridine résultent de la substitution de l'*allylène* et de ses homologues à l'*acétylène* dans la *pyridine*.

M. Ramsay a fait la synthèse de la pyridine en faisant passer dans un tube au rouge de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique :



On connaît trois *picolines* et deux *collidines*.

Les bases pyridiques forment avec les iodures alcooliques des composés bien cristallisés.

Les homologues de la pyridine donnent par oxydation des acides appelées *carbopyridiques* (acide nicotianique  $C^{12}H^5AzO^4$ , etc.) qui sont à la pyridine ce que les acides aromatiques (acides benzoïque, phthalique, etc.) sont à la benzine.

Körner considère la pyridine comme de la benzine dans laquelle  $C^2H$  serait remplacé par  $Az^1$ . Les homologues de la pyridine résultent de la substitution de groupes méthyliques, ou éthyliques, etc., à l'hydrogène de la pyridine. On connaît trois *picolines* ou *méthylpyridines*. On a préparé deux *lutidines*, la *diméthylpyridine* qui bout à 155° et l'*éthylpyridine* qui bout à 165°.

**1764. Bases quinoléiques.** — La distillation d'un grand nombre d'alcaloïdes naturels, tels que la cinchonine, la quinine, la strychnine, la brucine, etc., avec un excès de potasse, donne les bases pyridiques que nous venons d'indiquer, et, de plus, une nouvelle série de bases homologues appelées *quinoléiques* et dont les premières sont :

La quinoléine,  $C^8H^7Az$ . La lépidine,  $C^{20}H^9Az$ . La dispoline,  $C^{22}H^{11}Az$ .

Ces bases donnent par oxydation, les *acides carbopyridiques* comme les bases pyridiques avec lesquelles elles ont, suivant Körner, un rapport analogue à celui de la naphaline avec la benzine.

Les bases pyridiques et les bases quinoléiques se combinent avec l'hydrogène pour former des hydrures.

Suivant Wischnegradsky, les bases pyridiques et les bases quinoléiques existent dans les alcaloïdes naturels à l'état d'hydrures.

