

Bibliothèque numérique

medic@

**Linossier, Georges. - Histoire des
quinones**

1883.

Lyon : Imprimerie Bellon

Cote : 90975



Licence ouverte. - Exemplaire numérisé: BIU Santé
(Paris)

Adresse permanente : [http://www.biusante.parisdescartes
.fr/histmed/medica/cote?90975x1883x08x07](http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?90975x1883x08x07)

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
7

HISTOIRE
DES QUINONES

TABLE DES MATIÈRES

MM. GAVARRET, président
BROUHAUD, rapporteur
MOZOTTE, secrétaire
KZOU, secrétaire

THÈSE

POUR L'AGRÉGATION

II. — Astigmatisme oculaire.

A. — Historique 35
B. — Détermination des éléments de l'astigmatisme 43
C. — Distances des dioptries du système 44
D. — Indices de réfraction 46
E. — Centrage du système et rayons de courbure 49
F. — Détermination clinique de l'astigmatisme 67
G. — Correction de l'astigmatisme 70

Paris. — Impr. E. Carpentier et V. Gervais, rue des Poitevins, 6.

JUGES DU CONCOURS

MM. GAVARRET, président.

REGNAULD.

MONOYER (Lyon).

ENGEL (Montpellier).

BOURGOIN, agrégé, secrétaire.

GARIEL (Académie de médecine).

CANDIDATS

CHIMIE

BLAREZ.

POUCHET.

VILLE.

LINOSSIER.

PHYSIQUE

BAGNÉRIS.

BERGONIE.

DOUMER.

GUÉBHARD.

IMBERT.

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

7

HISTOIRE DES QUINONES

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS POUR L'AGRÉGATION
(Section de Chimie)

ET

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

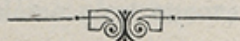
PAR

Georges LINOSSIER

DOCTEUR EN MÉDECINE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE DE LYON



LYON
IMPRIMERIE BELLON
Rue de la République, 33
—
1883

0 1 2 3 4 5 (cm)

HISTOIRE DES QUINONES



THÈSE

Par M. GEORGES LIXONIER
Médecin-Pharmacien
Docteur en Médecine
Présentée à la Faculté de Médecine de Paris
pour obtenir le grade de Docteur en Médecine
Le 15 Mars 1904
Par M. GEORGES LIXONIER
Médecin-Pharmacien
Docteur en Médecine
Présentée à la Faculté de Médecine de Paris
pour obtenir le grade de Docteur en Médecine
Le 15 Mars 1904

PRÉFACE

La question des quinones n'a pris place dans la science que dans le cours de ces dernières années. Si, depuis la découverte du premier de ces corps, en 1838, quelques faits épars avaient préparé les matériaux d'une étude générale de ce groupe, on peut dire que le grand essor de cette branche de la chimie date du mémoire de Græbe, en 1868, et de la découverte par ce chimiste de l'alizarine artificielle. Dès ce moment, les travaux se sont succédé sans interruption, et les idées théoriques se sont modifiées à mesure que s'élargissait et que s'éclairait l'horizon des connaissances précises. Cependant, le problème n'est encore que posé et non résolu.

Une grande réserve nous était imposée dans les considérations théoriques, au moment où les progrès quotidiens de la chimie organique peuvent, d'un jour à l'autre, bouleverser nos opinions actuelles. Nous nous sommes efforcé de ne pas

nous en départir, et, tout en donnant aux tentatives faites pour déterminer la constitution des quinones et de leurs dérivés, l'importance qui leur était due, de ne pas tomber dans l'excès des chimistes qui ont voulu faire dépendre la couleur, la fluorescence et la solubilité de certains composés de la place occupée par tel ou tel atome d'oxygène ou groupement hydroxylique dans leur molécule.

Notre travail est divisé en deux parties. Dans la première, nous jetons un coup d'œil d'ensemble sur les propriétés générales et la constitution du groupe quinonique. La seconde renferme, sous une forme aussi concise que possible, l'étude détaillée des principales quinones. C'est, en quelque sorte, la justification et le contrôle des opinions émises dans la première partie. C'est à ce point de vue que nous l'avons rédigée. Nous avons écarté à dessein de notre description, sauf pour les corps de grande importance, tous les détails encombrants des propriétés physiques, nous attachant surtout à mettre en lumière les transformations chimiques des différents composés.

Nous ne nous sommes pas astreint à décrire toutes les quinones qui ont été jusqu'à ce jour préparées, ni, à plus forte raison, les corps que, à tort ou à raison, on a voulu rattacher à ce groupe. Une telle étude n'eût pu être menée à bien qu'aux dépens des autres parties de notre travail, et n'eût eu pour le lecteur aucun intérêt. L'ordre suivi dans cette

description est l'ordre des séries isologues. Dans l'état actuel de la question, toute autre classification fondée sur les différences de constitution eût été prématurée.

Nous avons été très sobre d'indications bibliographiques. La seule raison d'être de ces indications encombrantes est d'éviter de longues recherches à quiconque veut entreprendre plus tard le même travail. Or, la question des quinones est absolument récente. Les recherches sont on ne peut plus faciles. Tous les travaux à consulter, ou à peu près tous, sont réunis dans les derniers volumes du *Deutsche chemische gesellschaft* et des *Annalen* de Liebig. Les indications bibliographiques des ouvrages allemands récents et notamment de l'excellente *Chimie* de Beilstein ne laissent d'ailleurs absolument rien à désirer, et nous y renvoyons le lecteur. On trouvera sans doute à signaler quelques lacunes dans le cours de cette thèse. L'absence absolue de travaux français sur la question des quinones, la difficulté de lire dans le court espace de temps qui nous était accordé, les nombreux mémoires en langue allemande que les chimistes d'outre-Rhin ont publiés sur cette classe de corps, sera notre excuse.

description est l'ordre des séries isolées. Dans
l'état actuel de la question, toute autre classi-
fication fondée sur les différences de constitution est
évidemment impossible.

Nous avons été très soigneux d'indiquer les
bibliographies. La seule raison d'être de ces indi-
cations énumératives est d'éviter de longues
recherches à chaque fois qu'on voudrait plus tard
le même travail. Or, la question des quinones est
absolument récente. Les recherches sont en ce point
plus faciles. Tous les travaux à consulter, on a
presque tous, sont réunis dans les derniers volu-
mes du *Monatsschrift für Chemie* et de
la *Zeitschrift für Chemie*. Les indications bibliographi-
ques des ouvrages allemands sont et notamment
de l'excellent *Chemie des Kolloids* de J. J. Berzelius.
L'Allemagne est si riche en chimistes, et nous y trou-
vons le lecteur. On trouvera sans doute à si-
gnaler quelques travaux dans le cours de cette
thèse. L'absence absolue de travaux français sur
la question des quinones, la difficulté de lire dans
le court espace de temps qui nous était accordé,
les nombreux travaux en langue allemande des
chimistes d'outre-Rhin ont pu être sur cette classe
de corps, sera notre excuse.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES QUINONES

La quinone a été découverte en 1838 par Woskresensky dans les produits de l'oxydation de l'acide quinique à l'aide du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Il lui donna d'abord de nom de quinoyle, qui fut plus tard changé en celui de quinone. La découverte du chloranile obtenu par Erdmann en traitant l'indigo par le chlore, suivit d'assez près celle de la quinone (1841). Wöhler a le premier étudié et décrit les dérivés principaux de la quinone; depuis les découvertes se sont multipliées et les progrès quotidiens de la science ont permis de rapprocher de la substance décrite par Woskresensky un certain nombre de corps de propriétés analogues, et d'étendre à tout un groupe le nom de quinone réservé d'abord à un unique composé.

Ce groupe des quinones a-t-il vraiment des caractères spécifiques suffisants pour justifier sa place à part dans la nomenclature des composés organiques? On l'a cru à la suite des beaux travaux de Græbe. Mais on verra au

chapitre de la constitution que déjà plusieurs des combinaisons qui le constituaient sont rangées par les chimistes au nombre des acétones aromatiques, et que les autres devront probablement y prendre place un jour.

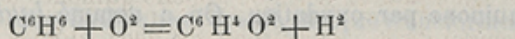
Quoiqu'il en soit, on appelle quinones des corps provenant de la substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène dans un carbure aromatique. Ces corps ont la propriété caractéristique de fixer par l'action des réducteurs une molécule d'hydrogène pour se transformer en des corps nouveaux qu'on a appelés hydroquinones et qui jouissent des propriétés des phénols diatomiques.

Préparations. — Certains dérivés quinoniques se trouvent dans la nature. Ainsi l'arctuvine, produit de dédoublement de l'arbutine, extraite par Kawalier de la busserolle, a été reconnue par Strecker comme identique avec l'hydroquinone; l'alizarine, la purpurine, produits d'oxydation de l'anthraquinone, se trouvent dans la garance; l'acide chrysophanique, produit d'oxydation de la méthylantraquinone, et la trioxyméthylantraquinone peuvent être extraits de la rhubarbe.

Le procédé le plus général de préparation des quinones est l'oxydation des carbures aromatiques. Presque tous les oxydants un peu énergiques peuvent être utilisés; le plus employé est l'acide chromique en présence de l'acide acétique, mais on peut avoir recours à l'acide sulfurique et au bichromate de potasse; à l'acide sulfurique et au bioxyde de manganèse; à l'acide azotique; au chlore ou au mélange de chlorate de potassium et

d'acide chlorhydrique; au brome. Dans ces derniers cas il se produit en même temps que la quinone des produits substitués.

Cette oxydation se produit d'après la formule générale :



Au carbure on peut substituer des dérivés du carbure: phénols, amido phénols, diamides, etc. Nous verrons plus loin que seuls les dérivés appartenant à la série parasubstituée peuvent donner par oxydation des quinones.

Propriétés physiques. — Les quinones sont généralement des corps cristallisés en aiguilles jaunes, fusibles à une température d'autant plus haute que la molécule est plus condensée. Leurs points de fusion varient de 45° (thymoquinone) à 273° (anthraquinone). Il oscille le plus souvent entre 115° et 200°.

Les quinones sont volatiles et sublimables sans décomposition. Cependant on peut citer quelques exceptions, la β -naphtoquinone, par exemple, charbonne sans se volatiliser vers 115°. Quelques-unes d'entre elles ont une volatilité sensible à une température bien inférieure à celle de leur fusion, telle est la benzoquinone, qui répand des vapeurs à la température ordinaire. Elles sont presque toutes facilement entraînées par la vapeur d'eau.

Elles sont peu solubles ou insolubles dans l'eau; leurs dissolvants ordinaires sont l'alcool, l'éther et l'essence de pétrole. La potasse, l'acide sulfurique et l'acide acétique peuvent aussi les dissoudre.

Propriétés chimiques. — Sous l'influence des réducteurs, une molécule de quinone peut fixer une molécule d'hydrogène. Le corps ainsi formé est un phénol diatomique, jouissant de la propriété de régénérer la quinone par oxydation. On a nommé *hydroquinones* ces phénols préparés par la réduction des quinones. Le réducteur le plus généralement employé est l'acide sulfureux, mais quelques quinones résistent à son action et exigent, pour être transformées en hydroquinones, l'emploi d'agents plus énergiques : l'acide iodhydrique et le phosphore pour la naphthoquinone, la poudre de zinc et la soude pour l'anthraquinone, etc.

Cette action des réducteurs s'exerce sur la plupart des dérivés des quinones. C'est le caractère le plus essentiel de cette classe de corps.

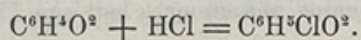
Si la réduction est incomplète, il se forme un corps intermédiaire entre la quinone et l'hydroquinone, que nous étudierons plus loin sous le nom de *quinhydrone*.

Les quinones s'oxydent à l'air, surtout en solution alcaline, et brunissent. Les produits de cette oxydation ont été assez mal étudiés.

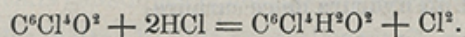
L'acide chromique, l'acide permanganique, l'acide azotique oxydent avec une grande énergie les quinones et les dédoublent. Les produits de ce dédoublement varient suivant la quinone. Ce sont l'acide phtalique, l'acide diphénylique, les acides benzoïque et oxybenzoïque, etc. Ils ont été l'objet, dans ces dernières années, d'études très approfondies, qui ont jeté une vive lumière sur la question encore si obscure de la constitution des quinones.

Le chlore, le brome, l'acide azotique, l'acide sulfurique, en réagissant sur les quinones, fournissent un très grand nombre de produits de substitution chlorés, bromés, nitrés ou sulfonés.

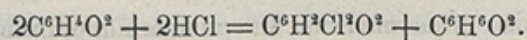
Les acides chlorhydrique et bromhydrique transforment les quinones en hydroquinones monochlorées ou monobromées. Leur action est la même sur les quinones chlorées ou bromées.



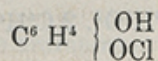
On a admis d'abord que l'acide chlorhydrique s'ajoutait simplement à la molécule; mais cette manière de voir n'est plus applicable à la quinone tétrachlorée, qui est transformée par cet acide en hydroquinone tétrachlorée avec dégagement de chlore.



Elle n'explique pas davantage la formation, dans la même réaction, de quinones dichlorées ou trichlorées avec production simultanée d'hydroquinone, d'après la formule



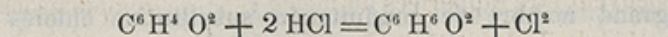
On peut opposer les mêmes phénomènes à ceux qui ont admis la formation transitoire d'un produit d'addition.



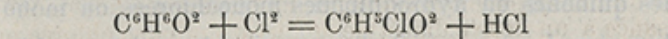
se transformant ensuite par simple transposition moléculaire en hydroquinone chlorée.

D'après Wichelhaus l'acide chlorhydrique transforme

d'abord la quinone en quinhydrone, puis hydroquinone avec dégagement de chlore



puis le chlore libre agit par substitution sur l'hydroquinone.



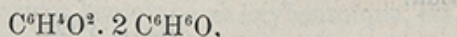
Cette théorie explique pourquoi l'acide iodhydrique n'agit que comme réducteur; c'est que l'iode mis en liberté n'a pas la propriété de se substituer directement à l'hydrogène de l'hydroquinone. Si l'action était simplement une action d'addition l'acide iodhydrique devrait agir comme l'acide chlorhydrique.

L'acide iodhydrique employé en grand excès peut provoquer la formation du carbure dont dérive la quinone et même d'un hydrure de ce carbure.

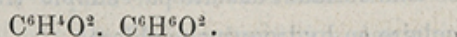
L'acide cyanhydrique est sans action sur les quinones.

L'hydrogène sulfuré outre son action réductrice possède la propriété de fournir des combinaisons sulfurées assez mal définies.

Les phénols donnent avec la quinone des produits d'addition : Une molécule de quinone a la propriété de s'unir à deux molécules d'un phénol monoatomique ou une molécule d'un phénol diatomique. On peut citer comme type de ces combinaisons la phénoquinone :



la résorciquinone et la quinhydrone :



L'étude de ces corps, n'a été faite que dans la série de

la phénoquinone, mais ainsi que nous le ferons remarquer dans le second chapitre toutes les quinhydrones peuvent être rapportées au même type de combinaisons.

L'anhydride acétique, à une température élevée, transforme les quinones en un dérivé acétylé de l'hydroquinone. Le chlorure et le bromure d'acétyle donnent naissance à un dérivé diacétylé de l'hydroquinone chlorée ou bromée. Toutes les théories mises en avant pour expliquer l'action de l'acide chlorhydrique sur les quinones, ont été reproduites à propos de l'action du chlorure d'acétyle. Nous nous contenterons de mentionner l'hypothèse la plus probable, c'est-à-dire la formation primitive d'une hydroquinone diacétylée avec mise en liberté de chlore, puis, une action substitutive secondaire du chlore sur l'hydroquinone formée.

Les alcalis caustiques n'ont pas sur les quinones une action bien nette, le plus généralement ils provoquent leur oxydation et leur transformation en oxyquinones.

L'ammoniaque réagit sur les quinones ainsi que les amines primaires. La réaction avec les amines secondaires est moins facile et elle n'a pas lieu avec les amines tertiaires, ni avec les amides. Les produits qui résultent de ces actions ont donné lieu à des discussions nombreuses, et leur constitution n'est pas encore élucidée.

L'action ne semble pas être la même avec toutes les quinones.

Ainsi avec la quinone ordinaire et la naphtoquinone, on obtient des corps résultant de la substitution à un atome d'hydrogène d'un groupement AzH^2 ou AzR^2 ou $AzHR$. (R = radical d'alcool). En même temps il y a mise en

liberté d'hydrogène qui réduit en hydroquinone une molécule de quinone. Pour les uns le corps formé est un simple produit de substitution. Pour d'autres un groupe AzH ou AzR est fixé sur la molécule par l'intermédiaire de l'oxygène. On explique ainsi comment les réducteurs peuvent décomposer certains de ces corps en régénérant l'amine et l'hydroquinone.

Sur la phénanthraquinone et la naphthoquinone- β , il se forme plutôt des imides. AzH ou AzR remplace O et de l'eau se dégage. La substitution peut se faire aux deux atomes d'hydrogène et il se forme des diimides.

Il est encore d'autres produits de l'action des amines sur les quinones, mais la complication des formules de constitution qu'on leur a attribuées ne leur permet pas de trouver place dans une étude générale. Ils seront décrits dans la deuxième partie.

Certaines quinones offrent la propriété de se polymériser, telles sont la thymoquinone et la quinone $C^{16}H^{10}O^2$. Les produits de condensation régénèrent facilement la quinone qui leur a donné naissance.

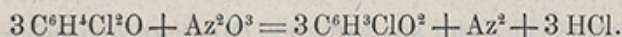
Mieux étudié est le corps que Stenhouse et Groves ont obtenu en chauffant pendant 10 minutes à 55° une partie de β -naphthoquinone avec 10 parties d'acide sulfurique, et en précipitant ensuite par l'eau la solution acide. Ce composé qui répond à la formule : $C^{20}H^{10}(OH)^2 O^2$ a reçu le nom *dinaphtyldiquinhydrone*. Les agents oxydants le changent en *dinaphtyldiquinone* $C^{20}H^{10}O^4$ et les réducteurs en *dinaphtyldihydroquinone* $C^{20}H^{14}O^4$.

L'existence de ce produit de condensation constituant

une véritable diquinone, se transformant par réduction en dihydroquinone ou tétraphénol, est d'autant plus intéressante que Stenhouse et Groves ont annoncé qu'ils obtiennent aux dépens de plusieurs autres quinones des produits correspondants.

Toutes les quinones, calcinées avec la poudre de zinc, se changent en l'hydrocarbure dont elles dérivent.

DÉRIVÉS CHLORÉS. — Les quinones chlorées peuvent se préparer : 1° par l'action du chlore sur ces quinones ; 2° par l'action de l'acide chlorhydrique sur ces quinones. Dans ce cas, et nous l'avons déjà indiqué, c'est toujours l'hydroquinone chlorée qui prend naissance ; 3° par l'oxydation des carbures ou des phénols chlorés ; 4° par l'action à la fois oxydante et chlorurante du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique sur les composés capables de produire ces quinones ; 5° par l'action de l'acide azoteux sur un phénol chloré en solution alcoolique ; on obtient, dans ces conditions, une quinone chlorée renfermant un atome de moins de chlore que le phénol générateur,



Les quinones chlorées offrent les réactions générales des quinones. Les réducteurs les transforment en hydroquinones chlorées correspondantes. L'acide chlorhydrique s'y combine en donnant une hydroquinone d'un degré de chloruration supérieur, etc.

La potasse, en agissant sur les quinones chlorées, substitue OH à Cl. Les produits de substitution hydroxylés ainsi formés portent le nom d'*oxyquinones*. Si la potasse est en solution, la substitution est incomplète ; ainsi la

tétrachloroquinone $C^6Cl^4O^2$ se transforme en acide chloranilique $C^6Cl^3(OH)^2O^2$. Par calcination avec la potasse, la déchloruration est complète : la dichloranthraquinone $C^{14}H^6Cl^2O^2$ se transforme en alizarine $C^{14}H^6(OH)^2O^2$.

DÉRIVÉS BROMÉS. — Tout ce que nous avons dit des quinones chlorées peut s'appliquer aux dérivés bromés. Ils se préparent presque tous par l'action directe du brome sur la quinone, et la réaction est singulièrement facilitée par la présence d'un peu d'iode.

DÉRIVÉS NITRÉS ET AMIDÉS. — Les produits nitrés s'obtiennent par l'action de l'acide azotique sur une quinone ou un carbure. On peut encore les préparer par oxydation d'un carbure nitré ; ce dernier mode d'obtention permet de produire des isomères : Ainsi l'oxydation des trois nitrophrénanthrènes donne naissance à trois nitrophénanthraquinones différentes.

Les réducteurs transforment les dérivés nitrés en dérivés amidés ; la potasse en fusion substitue OH à AzO^2 . Dans la série de l'anthraquinone ils ont la curieuse propriété de s'unir aux carbures (*Dinitranthraquinone stilbène*, etc). A côté de ces composés il faut citer des produits de substitution mixte, tels que les bromonitroanthraquinones. L'action des réducteurs sur ces combinaisons mixtes est curieuse. Avec le protochlorure d'étain en solution acide la réduction ne porte que sur le groupe AzO^2 , et le produit qui en résulte est un composé bromamidé ; avec l'amalgame de sodium la même réduction a lieu, mais en même temps le brome est éliminé et remplacé par de l'hydroxyle.

Les dérivés amidés qui se forment par l'action d'un réducteur sur les quinones nitrées se transforment sous l'action de la potasse en oxyquinones par substitution de OH à AzH².

DÉRIVÉS SULFONÉS. — Ils peuvent se produire par l'action de l'acide sulfurique concentré sur la quinone. Ils présentent les réactions générales des acides sulfonés; traités par la potasse ils donnent des oxyquinones.

Il peut se produire des composés analogues par l'action du bisulfite de sodium sur les quinones et leurs dérivés chlorés. D'après Græbe les corps ainsi formés seraient le plus souvent des éthers sulfuriques acides résultant de la substitution de groupe SO³H à l'hydrogène typique de l'hydroquinone. Ces éthers sulfuriques acides ne se produisent pas avec l'anthraquinone.

Certains composés sont à la fois des acides sulfonés et des éthers sulfuriques acides. Tel est l'acide thiochromique obtenu par l'action du bisulfite de sodium sur le chloranile et dont la formule est C⁶ (SO³H)⁴ OH (OSO³H).

HYDROQUINONES

Les hydroquinones se préparent presque exclusivement par réduction des quinones. Ce sont des phénols diatomiques et à ce titre elles jouissent des propriétés générales de ce groupe, propriétés sur lesquelles nous n'avons pas à insister. C'est ainsi qu'elles pourront fournir des éthers par substitution à leurs deux atomes d'hydrogène typique de radicaux alcooliques ou acides, etc.

Elles sont très facilement oxydables; quelques-unes

sont tellement avides d'oxygène qu'on n'a pu les isoler, et la seule qui ait pu être étudiée est la benzohydroquinone. Les produits de substitution de ces hydroquinones sont en général plus stables que les hydroquinones elles-mêmes. On a obtenu et étudié les dérivés chlorés d'hydroquinones inconnues à l'état libre. On remarque également que l'introduction dans la molécule de chlore ou d'azotyle communique à l'hydroquinone des propriétés plus franchement acides.

Les hydroquinones chlorées ne sont pas aussi facilement attaquées par la potasse que les quinones chlorées. C'est ainsi que l'hydrochloranile ne fournit de l'acide chloranilique qu'en présence d'oxygène ou d'un corps oxydant, capable de le transformer en chloranile. Si cette oxydation préalable est rendue impossible par la substitution à l'hydrogène d'un radical alcoolique la formation d'acide chloranilique n'a plus lieu.

L'action des oxydants peu énergiques, comme le perchlorure de fer, et le nitrate d'argent sur les hydroquinones provoque la formation de corps particuliers, qui ont reçu le nom de *quinhydrones*.

QUINHYDRONES

Elles résultent de la combinaison directe d'une molécule de quinone avec une molécule d'hydroquinone; on peut les obtenir en mêlant une solution des deux corps; mais, le plus souvent, on a recours à l'oxydation ménagée de l'hydroquinone ou à la réduction incomplète de la quinone; elles sont facilement transformées en quinone par les oxydants et en hydroquinone par les réducteurs.

Leurs dérivés substitués s'obtiennent soit par oxydation des composés substitués de l'hydroquinone, soit par réduction des composés correspondants de la quinone. D'après Wichelaus, quand on fait agir de la quinone chlorée ou bromée sur l'hydroquinone, ou de la quinone sur de l'hydroquinone chlorée ou bromée, on n'obtient pas de quinhydrone substituée, mais de la quinhydrone ordinaire.

Les quinhydrones agissent comme phénols diatomiques et peuvent donner naissance à des éthers.

OXYQUINONES

Les oxyquinones, produits de substitution hydroxylés des quinones, prennent naissance dans l'oxydation de celles-ci ; mais, le plus souvent, on les prépare en traitant les produits substitués chlorés, bromés, sulfonés des quinones par la potasse caustique.

Si l'oxydation est incomplète, on obtient des oxyquinones chlorées, bromées et sulfonées ; si l'oxydation est complète, le chlore, le brome, le groupe SO^3H sont complètement remplacés par de l'hydroxyle.

L'oxydation des oxyanthracènes n'a pas donné d'oxyanthraquinones ; mais les dérivés acétylés des oxyanthracènes les produisent par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chromique.

Comme les quinones, les oxyquinones chauffées avec de la poudre de zinc régénèrent les carbures correspondants. Les oxydants, potasse en fusion, acide azotique fumant, etc. donnent des produits d'oxydation supérieurs. Si l'action est plus énergique, il se forme des produits

de dédoublement d'autant plus importants qu'ils permettent de soupçonner la constitution de l'oxyquinone ainsi décomposée.

Les oxyquinones sont des composés à fonctions mixtes, tout à la fois phénols et quinones. Comme phénols, elles donnent naissance à des éthers; comme quinones, elles ont la propriété de se convertir en fixant de l'hydrogène en des corps très instables que les oxydants transforment en oxyquinones.

CHAPITRE II

CONSTITUTION DES QUINONES

HYDROQUINONES

L'hydroquinone est un phénol diatomique isomère de la pyrocatechine et de la résorcine. Sa fonction chimique n'est pas douteuse non plus que sa constitution.

On a cru d'abord, à la suite d'une fausse interprétation de la théorie de Græbe, dont il sera fait mention plus loin, que l'hydroquinone représente l'orthodiphénol.

Cependant Kœrner avait obtenu l'hydroquinone en chauffant avec de la potasse le corps qu'il appelait orthoiodophénol, et dans lequel Kekulé soupçonnait déjà la fixation de l'hydroxyle et de l'iode sur les atomes de carbone 1 et 4 de la benzène.

C'est Petersen qui, le premier, proposa de ranger l'hydroquinone dans la parasérie. Depuis, des travaux précis ayant permis de faire de la pyrocatechine le type de la série *ortho*, de la résorcine le type de la série *méta*, tous les chimistes ont dû se ranger à l'opinion de Petersen. De très nombreuses synthèses de l'hydroquinone sont d'ailleurs venues lui apporter une éclatante confirmation. Pour n'en citer qu'une, rappelons que le sulfate de paradiazophénol traité par l'acide sulfurique donne naissance à de l'hydroquinone.

On peut invoquer encore en faveur de la position 1—4 des oxhydrides de l'hydroquinone un fait caractéristique, c'est que l'orthocrésol et le métacrésol, traités par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, se convertissent en toluquinones chlorées, tandis que le paracrésol ne donne pas de dérivé quinonique. Voici donc un point de théorie bien établi et sur lequel il ne peut exister désormais aucun doute.

L'hydroquinone est un diphénol appartenant à la série des corps parasubstitués.

Il était indispensable de bien établir ce fait qui sert de base à toute la théorie des quinones.

QUINONES

L'étude de la constitution des quinones, bien incomplète encore à l'heure actuelle, a été dans le cours de ces quinze dernières années l'objet de travaux considérables de la part des chimistes allemands.

Avant le grand mémoire de Græbe (*Annales de Liebig* 1868) les idées théoriques sur ce groupe de corps n'avaient pas affecté de forme précise.

Gerhardt (1) considérait la quinone comme une aldéhyde, un dihydrure dont il rapportait la formule au type, $\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \}$

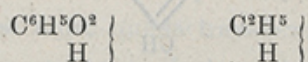
Kolbe (2), Strecker, Limpricht regardèrent de même la quinone comme une aldéhyde et en donnèrent des formules de constitution aujourd'hui absolument abandonnées.

(1) *Traité de Chimie organique.*

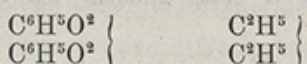
(2) *Journal für praktische chemie*, t. cxi, p.136.

O Hesse, dans un mémoire relativement récent (1), développe les étranges formules typiques suivantes.

Pour lui, l'hydroquinone est l'hydrure d'un radical particulier monatomique, et a une formule comparable à celle de l'hydrure d'éthyle que nous plaçons en regard.



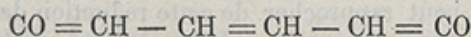
La quinhydrone répond au même type et sa formule est calquée sur celle du diéthyle.



Quant à la quinone, qui dérive de l'hydroquinone par la perte de H^2 , elle affecte avec celle-ci les mêmes rapports que l'éthylène avec l'éthane

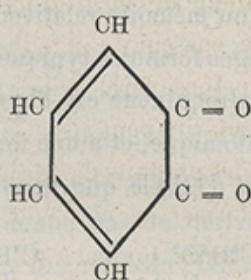
Sans insister davantage sur ces notations, aujourd'hui totalement abandonnées, rappelons en quelques mots l'hypothèse de Kekulé, que les brillants travaux de Græbe ont peut-être un peu injustement rejetée dans l'ombre.

Pour ce chimiste, la quinone renferme une chaîne benzénique ouverte et répond à la formule :



Sans être forcé de recourir à la rupture de la chaîne benzénique, on peut imaginer une disposition telle que les deux atomes d'oxygène soient unis à deux atomes de carbone, chacun par deux atomicités, soit, en admettant pour la benzine la formule hexagonale :

(1) Berichte 1872, p. 1022.



La quinone serait, dans ce cas, comparable aux produits d'addition de la série aromatique.

Græbe a fait à cette théorie les objections suivantes :

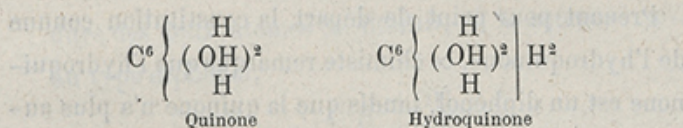
1° Dans les dispositions ci-dessus, les atomicités libres des atomes de carbone du groupe benzique sont saturées par huit valences. L'action des réducteurs transforme la quinone en hydroquinone, substituée par conséquent des groupes hydroxyles aux atomes d'oxygène, et les atomes de carbone du noyau benzique ne se trouvent plus saturés que par six valences. Ce serait un fait exceptionnel que celui d'une combinaison passant par fixation directe d'hydrogène à un état de moindre saturation.

L'argument, bien que spécieux, n'est pas sans réplique. On peut rapprocher de cette réduction de la quinone en hydroquinone par l'acide iodhydrique le fait de la transformation, sous la même influence de l'acide quinique en acide benzoïque, et de l'hexachlorure de benzine en benzine.

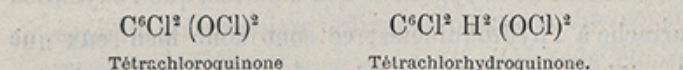
2° Quand on fait agir le perchlorure de phosphore sur le chloranile, ou tétrachloroquinone, on donne naissance à de la benzine perchlorée, $C^6 Cl^6$. Or, si la quinone avait

en réalité la formule de constitution ci-dessus, à chaque atome d'oxygène eussent dû se substituer deux atomes de chlore, et le composé formé eût eu pour formule $C^6 Cl^4$. Mais cette irrégularité peut aisément s'expliquer par la tendance qu'ont les produits d'addition de la série benzénique à se transformer en corps du type $C^6 H^6$; le fait serait de même ordre que la transformation de l'acide hydrophthalique en chlorure de benzoïle, sous l'action du perchlorure de phosphore. Cette tendance même des produits d'addition à reprendre le type benzine est le plus fort argument contre la formule développée ci-dessus; il est, en effet, un peu difficile, mais non impossible, d'admettre que la quinone, produit d'addition, soit beaucoup plus stable que l'hydroquinone, et que précisément le produit substitué revienne par le simple contact de l'air, — comme c'est le cas dans beaucoup d'hydroquinones — au type des produits d'addition.

Nous ne ferons que mentionner les formule, de constitution proposées par Malin



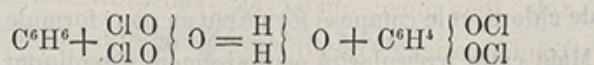
et par Carius, qui attribuait la tétrachloroquinone et à la tétrachlorhydroquinone, par exemple, les formules



Ces deux théories reviennent en somme à considérer la quinone comme le diphenol d'un carbure inconnu $C^6 H^4$.

A l'appui de sa formule, Carius invoque l'action de

l'acide chloreux sur la benzine. Elle aurait lieu, d'après lui, suivant la réaction suivante :



L'oxydation transformerait ensuite la bichlorhydroquinone en bichloroquinone.

Græbe admet cette équation, mais pour lui le corps qui se forme n'est pas de la bichlorhydroquinone, mais un corps isomère susceptible de se changer en bichlorhydroquinone par une simple transposition moléculaire.

Il est contraire à tous les faits d'observation qu'un corps stable comme la quinone chlorée renferme du chlore fixé sur de l'oxygène. D'ailleurs toutes les réactions de l'hydroquinone démontrent à l'évidence que son hydrogène est de l'hydrogène typique, et nous permettent de rejeter sans plus insister les formules de Carius et de Malin.

La théorie de Græbe mérite de nous arrêter plus longtemps.

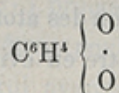
Prenant pour point de départ la constitution connue de l'hydroquinone, ce chimiste remarque que l'hydroquinone est un diphenol, tandis que la quinone n'a plus aucune propriété phénolique; ce sont donc les atomes d'hydrogène typique, c'est-à-dire soudés au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène et non d'autres, que l'oxydation arrache à l'hydroquinone; ce sont donc bien eux que les réducteurs restituent à la quinone.

En veut-on une autre preuve? La quinone tétrachlorée peut être transformée en hydroquinone correspondante, et les deux atomes d'hydrogène qu'on a ainsi fixés sur

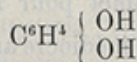
la molécule sont bien des atomes d'hydrogène typique, puisqu'on peut les remplacer par de l'éthyle ou de l'acétyle. Bien plus : quand cette substitution a eu lieu, la transformation de l'hydroquinone en quinone ne peut plus se produire que par le fait d'oxydants énergiques, car ces oxydants doivent accomplir d'abord la destruction des groupes éthyle et acétyle.

Quelles modifications interviennent dans la molécule par le fait du départ de l'hydrogène? On a vu que, pour Kekulé, la chaîne fermée se brise et que l'oxygène s'unit au carbone par ses deux atomicités. Pour Græbe, il n'en est pas ainsi. Chaque atome d'oxygène reste uni au carbone par une seule atomicité, et les atomicités restées libres des deux atomes d'oxygène se satisfont mutuellement.

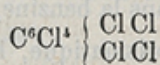
La quinone aurait donc la constitution



Transforme-t-on la quinone en hydroquinone, la soudure des deux atomes se détruit, et le composé revient au type diphenol.



L'interprétation de l'action du perchlorure de phosphore n'offre plus ainsi aucune difficulté. Ce réactif, agissant à la manière ordinaire, remplace chaque atome d'oxygène de la quinone par deux atomes de chlore, et donne la combinaison



Mais deux des atomes de chlore, se trouvant sans lien aucun avec la molécule, se détachent, et il se forme la benzine hexachlorée $C^6 Cl^6$.

La position des atomes d'oxygène dans la quinone ne peut être différente de celle des hydroxyles de l'hydroquinone, c'est-à-dire de la position 1 — 4.

Toutefois, quand Græbe émit pour la première fois sa théorie des quinones, on crut généralement qu'une condition *sine quâ non* de cette théorie était la position *ortho* pour les deux atomes d'oxygène. Il semblait invraisemblable que ces deux atomes pussent se souder s'ils n'étaient pas voisins dans la molécule; et c'est à cette manière inexacte d'interpréter les formules que l'hydroquinone dut d'être classée longtemps dans l'orthosérie.

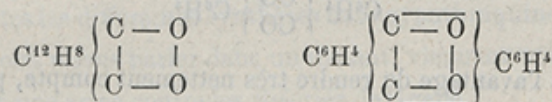
Les chimistes qui ont mis en avant cet argument ont oublié que l'hexagone de Kekulé ne représente pas le moins du monde la position des atomes dans l'espace, mais n'a pour but que de mettre en évidence les relations de ces différents atomes entre eux; but qu'il ne remplit pas toujours, il faut bien le reconnaître.

D'ailleurs, la difficulté, en admettant que c'en fût une, n'existe plus si l'on admet pour la benzine la formule prismatique; et ce bien médiocre argument peut s'ajouter aux nombreuses raisons qui tendent à la faire substituer aujourd'hui à la formule hexagonale: tels sont la possibilité de deux dérivés *ortho* avec la formule hexagonale, les intéressants travaux calorimétriques de Thomsson, d'où il résulte qu'il n'y a pas de liaison double entre les atomes de carbone dans la benzine, etc...

Dans la formule prismatique, la soudure entre deux

atomes d'oxygène en position *para* est très facile le long de l'arête du prisme.

Cette théorie ingénieuse de l'existence dans la quinone d'un groupe O^2 diatomique, Græbe l'avait étendue à tous les corps du même groupe. C'est ainsi que, pour le chimiste allemand, la phénantraquinone et l'anthraquinone peuvent être représentées par

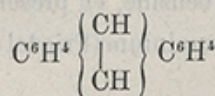


Phénantraquinone.

Anthraquinone.

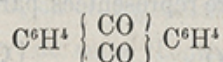
Mais ces formules ont un vice essentiel, c'est de ne pas faire ressortir par une analogie dans la constitution l'analogie de propriétés qui lie les quinones aux acétones et que les travaux de Græbe lui-même ont mise en lumière. Zincke, le premier, en 1873, proposa de considérer l'anthraquinone comme une acétone double, et presque au même moment Fittig, plus hardi, avança que toutes les quinones, sans exception, devaient être rangées parmi les acétones. Græbe, qui pourtant avait prononcé le premier ce mot d'acétones doubles en parlant de l'anthraquinone, dans ses remarquables travaux sur l'action de la chaux sodée sur les quinones, défendit pied à pied sa théorie, et quand il se décida enfin à admettre pour l'anthraquinone la formule acétonique, il l'exclut de la famille des quinones caractérisées pour lui par la présence d'un groupe O^2 diatomique.

D'après Fittig dans la formation de l'anthraquinone aux dépens de l'anthracène



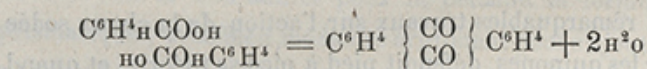
deux atomes d'oxygène viennent prendre la place de l'hydrogène attaché aux deux atomes de carbone qui servent à souder les noyaux benzéniques. La liaison qui unit ces deux atomes de carbone se rompt et l'oxygène se trouve réuni au carbone par ses deux atomicités.

L'anthraquinone répondrait ainsi à la formule



qui a l'avantage de rendre très nettement compte, par la présence des deux groupes CO, de ses fonctions diacétoniques.

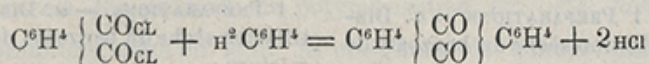
Fittig se fonde sur le fait découvert par Kekulé de la transformation de l'acide benzoïque en anthraquinone avec élimination d'eau. La réaction se passe entre deux molécules d'acide benzoïque; l'hydroxyle de chacune des molécules arrache un atome d'hydrogène à l'autre pour former de l'eau, et les deux résidus se soudent. L'inspection de la formule montre mieux que les raisonnements comment ce dédoublement conduit directement à la formule actuelle de l'anthraquinone.



La réaction inverse est possible. Sous l'influence de la potasse l'anthraquinone se décompose et donne naissance à de l'acide benzoïque ainsi que l'ont montré Græbe et Liebermann.

De la synthèse de l'anthraquinone par l'action du chlorure de phtalyle sur la benzine, en présence du zinc (Piccard) ou du chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts), la formule

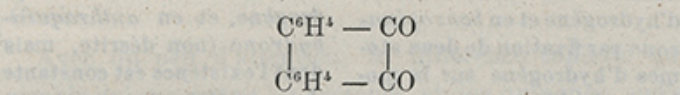
actuelle se déduit encore plus clairement si c'est possible.



La réaction inverse peut aussi se produire. Weith et Bindschedler ont obtenu de l'acide phtalique en traitant de l'anthraquinone par un grand excès d'acide sulfurique fumant à 270°.

Toutes les différentes synthèses des oxyanthraquinones dont nous allons parler dans un instant, viennent encore fournir une arme contre les théories de Græbe.

La phénanthraquinone est aussi considérée aujourd'hui comme une acétone double et la formule de Græbe que, nous avons citée plus haut, se trouve modifiée de la manière suivante :



Quant aux autres quinones, leurs propriétés sont trop voisines de celles de la phénanthraquinone et de l'anthraquinone pour que nous ne soyons pas tentés de les représenter par des formules analogues.

Il n'est pas, croyons-nous, nécessaire d'insister longuement sur l'analogie des acétones et des quinones pour les faire ressortir. Le tableau suivant, mettant en regard les modes de production et quelques propriétés d'un corps de chacune des deux classes ne laisse pas que d'être frappant.

DIPHENYLACÉTONE

1° PRÉPARATIONS. — *a.* Distillation sèche du benzoate de calcium.

b. Action de l'acide chromique sur le diphenylméthane.

c. Action de l'anhydride phosphorique sur un mélange d'une molécule d'acide benzoïque et d'une molécule de benzine.

d. Action du chlorure de benzoyle sur le mercure phényle.

2. PROPRIÉTÉS. — *a.* L'hydrogène naissant la transforme en *benzhydrol*, par fixation de deux atomes d'hydrogène et en *benzopinacone* par fixation de deux atomes d'hydrogène sur la molécule doublée.

b. Le perchlorure de phosphore y opère la substitution de Cl^2 à O.

c. Distillée avec de la poudre de zinc, elle régénère le diphenylméthane, etc.

ANTHRAQUINONE

1° PRÉPARATIONS. — *a.* Distillation sèche du benzoate de calcium

b. Action de l'acide chromique sur l'anthracène.

c. Action de l'anhydride phosphorique sur deux molécules d'acide benzoïque.

d. Action du chlorure de phtalyle sur la benzine en présence du zinc.

2° PROPRIÉTÉS. — *a.* L'hydrogène naissant la transforme en *antrahydroquinone* par fixation de deux atomes d'hydrogène, et en *anthraquinhydrone* (non décrite, mais dont l'existence est constante dans la série des quinones) par fixation de deux atomes d'hydrogène sur la molécule doublée.

b. Par une voie détournée on obtient un corps résultant de la substitution de Cl^2 à O et dans lequel le perchlorure de phosphore opère la même substitution sur l'oxygène du second groupe CO.

c. Distillée avec la poudre de zinc, elle régénère l'anthracène, etc.

Nous pourrions développer bien davantage ce rapprochement en nous fondant sur la manière dont les deux classes de corps se comportent avec les bisulfites alcalins

sur la propriété de beaucoup d'entre eux de donner naissance à des produits de polymérisation, etc., etc. Nous préférons nous en tenir là craignant de tomber dans l'excès d'une identification absolue qui serait peut-être prématurée aujourd'hui. Il est certain, par exemple, que l'action de perchlorure de phosphore, qui nous permet de rapprocher l'anthaquinone de la diphénylacétone, ne nous permettrait pas un rapprochement de ce dernier, corps avec la quinone ordinaire.

Néanmoins, il est des analogies tellement évidentes qu'elles ne peuvent ne pas frapper les yeux les moins clairvoyants, et il serait à désirer que les formules des quinones nous rendissent compte de ces analogies, desideratum auquel répondent fort mal les formules de Græbe.

Avec un peu d'attention, la différence capitale qui semble exister entre les acétones et les quinones, celle qui résulte de l'action de l'hydrogène naissant, fixant dans les unes H^2 sur CO pour les transformer en alcools secondaires, et dans les autres H^2 sur $2CO$ pour les transformer en phénols, cette différence, disons-nous, n'est pas aussi absolue qu'elle le paraît au premier abord.

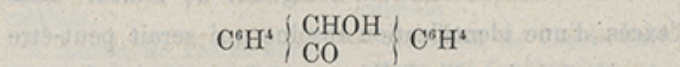
A ce point de vue, il est des cas où les quinones se comportent comme des acétones, d'autres au contraire où les acétones se comportent comme des quinones.

En voici deux exemples très nets :

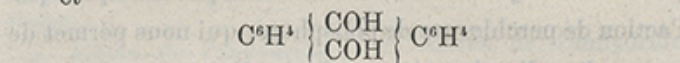
D'après Liebermann, le corps obtenu par l'action du zinc et d'un alcali sur l'anthraquinone, et qu'on décrit sous le nom d'hydroanthraquinone, résulterait précisé-

ment de la fixation de deux atomes d'hydrogène sur le même groupe CO.

Des deux formules :



et

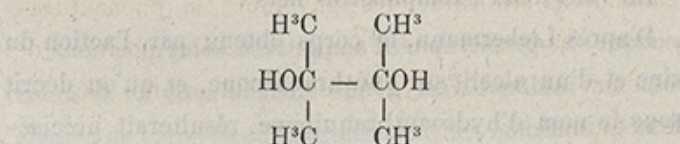


qui peuvent représenter ce corps, la première seule peut lui être attribuée. Si, en effet, on le chauffe avec de l'iodure d'éthyle ou d'amyle, on obtient un dérivé monoéthylé, ou monoamylé sur lequel le chlorure d'acétyle n'a pas d'action. Le corps primitif ne renfermait donc qu'un atome d'hydrogène typique et ne peut, par conséquent, être représenté par la deuxième des formules ci-dessus.

Voilà un exemple d'une quinone agissant sous l'influence de l'hydrogène naissant comme une acétone. Voici maintenant une acétone qui agit comme une quinone :

Quand on traite la diméthylacétone par l'amalgame de sodium, on obtient en même temps que de l'alcool isopropylique, un corps qui résulte de la fixation de deux atomes seulement d'hydrogène sur les deux groupes CO d'une double molécule d'acétone.

Les atomicités rendues libres sur chaque molécule par suite de cette fixation d'oxygène se saturent mutuellement, les deux molécules se soudent, et on obtient la *pinacone*.



Ce nouveau corps par oxydation régénérera l'acétone, par un phénomène semblable à celui de la transformation de l'hydroquinone en quinone. S'il n'y a pas rupture et scission de la molécule dans les quinones, cela tient au mode de liaison spécial des atomes de carbone dans les noyaux aromatiques ; mais le phénomène est de même ordre et l'on admet parfaitement aujourd'hui que, par le fait de la transformation de certaines quinones en hydroquinones, les deux atomes de carbone des groupes CO se soudent par leur atomicité devenue libre (anthraquinone) ou que la simple liaison qui les unissait devient double (phénanthraquinone).

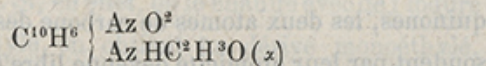
A propos de la naphtoquinone, nous allons maintenant entrer dans un autre ordre de détermination, celle de la place occupée dans une molécule complexe par les groupes CO.

NAPHTOQUINONE. — On connaît deux naphtoquinones, l'une dont les dérivés chlorés étaient déjà décrits par Laurent, l'autre qui a été préparée récemment par Stenhouse et Groves.

Toutes les deux, par oxydation, donnent de l'acide phtalique, preuve évidente qu'elles sont assymétriques et que leurs deux atomes d'oxygène se trouvent dans le même noyau. Mais la différence des propriétés de ces deux corps, dont le premier est très voisin de la benzoquinone, tandis que le second rappelle tout à fait, par ses réactions et ses caractères physiques, la phénanthraquinone, ne permet pas d'admettre que les positions de ces deux atomes d'oxygène soient identiques dans les deux quinones.

La naphtoquinone la plus anciennement connue, celle qu'on désigne sous le nom d' α -naphtoquinone, doit, par analogie avec la quinone ordinaire, posséder ses deux atomes d'oxygène en position *para*. Des preuves plus convaincantes de cette position ont d'ailleurs été données.

Si on nitre l'acéto α -naphthalide(1) par l'action de l'acide azotique fumant, on obtient deux dérivés répondant à la formule



L'un de ces dérivés, fusible à 191°, traité par la potasse, donne naissance à une nitro- α -naphtylamine, que les réducteurs transforment en naphtylène diamine, et qui, par une oxydation ultérieure, se convertit en naphtoquinone.

Or, dans cette nitronaptylamine, la position des groupes AzO^2 et AzH^2 peut être nettement déterminée.

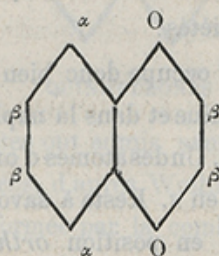
Le groupe AzH^2 occupe une position α , puisqu'on a pris pour point de départ l' α -naphtylamine.

D'autre part, si dans la nitro-naphtylamine on substitue H à AzH^2 , on obtient une nitronaphtaline, qui, par réduction, se transforme en α -naphtylamine (la différence très nette qui existe entre les propriétés de l' α -naphtylamine et celles de la β -naphtylamine, permet d'être très affirmatif sur ce dernier point).

(1) Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de discuter la constitution de naphthaline. Qu'il nous suffise donc de déclarer que dans les pages qui suivent les dénominations α et β , ont la signification qui leur est généralement donnée aujourd'hui par les chimistes.

Les deux groupes Az O^2 et Az H^2 de la nitronaphtylamine et par conséquent les atomes d'oxygène de la naphthoquinone qui en dérive occupent donc tous deux dans le même noyau une position α . Ils sont donc l'un vis-à-vis de l'autre dans la situation *para*.

C'est ce que montre fort bien le schéma suivant :



Cette série de réactions n'est pas la seule de laquelle on puisse déduire la formule de l' α -naphthoquinone ; on peut la conclure, par exemple, de la constitution du nitro- α -naphtol ou du nitroso- α -naphtol, qui, par réduction, se transforme en amido- α -naphtol et par oxydation ultérieure en α -naphthoquinone.

Un raisonnement analogue peut nous conduire à la formule de constitution de la β -naphthoquinone.

La synthèse de ce composé met hors de doute l'existence d'un atome d'oxygène en position β dans sa formule. On le prépare en effet par l'oxydation de l'amido- β -naphtol.

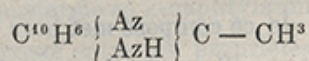
Quant au second atome d'oxygène, une série d'expériences, identique à celle qui nous a permis de fixer la constitution de l' α -naphthoquinone, nous permet de lui attribuer une position α .

En effet, si on fait bouillir la nitracéto- β -naphthalide fusible à 123° 5 (que l'on peut transformer par ébullition avec la potasse en β -naphtol susceptible d'être converti lui-même en β -naphtoquinone) avec de la potasse alcoolique, il se forme de la nitro- β -naphtylamine. Or, cette nitro- β naphtylamine, par substitution de H, à AzH² peut donner naissance à de l' α -nitronaphtaline, bien caractérisée par ses propriétés.

Le groupe Az O² occupe donc bien évidemment dans la nitro- β -naphtylamine et dans la naphtoquinone qui en dérive une position α . Un des atomes d'oxygène se trouvera donc en α et l'autre en β . Reste à savoir s'ils sont vis-à-vis l'un de l'autre en position *ortho* ou en position *méta*.

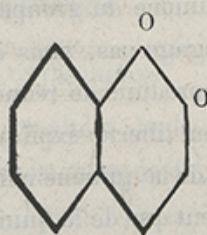
Il suffit pour cela de rechercher dans quelle position relative se trouvent vis-à-vis l'un de l'autre les groupes Az O² et Az C² H³ O dans l' α -nitro- β -acétonaphtalide d'où dérive la quinone.

Or, par l'action du chlorure d'étain sur ce corps et de la potasse sur le chlorhydrate formé, on obtient une anhydrobase



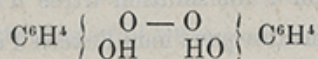
et Hüfner a montré que toutes ces anhydrobases sont des *ortho* composés dans le groupe de la benzine; il n'y a aucune raison de croire qu'il n'en est pas ainsi dans le groupe de la naphthaline.

La formule de constitution de la β -naphtoquinone peut donc être représentée par le schéma



QUINHYDRONES

Tous les chimistes ont admis sans discussion jusqu'à ces dernières années, d'après Wœhler et Laurent, que la quinhydrone est formée par la combinaison d'une molécule de quinone et d'une molécule d'hydroquinone, et que sa constitution peut être représentée par la formule



Wichelhaus a émis récemment l'opinion que la quinhydrone renferme deux molécules de quinone pour une d'hydroquinone, et que sa formule est par conséquent $\text{C}^{18}\text{H}^4\text{O}^6$. Il se fonde sur des analyses, sur la constitution de la méthylquinhydrone obtenue par fusion de la méthylhydroquinone avec la quinone, et dans laquelle deux molécules de la première se sont bien évidemment unies à une seule molécule de la seconde avec dégagement d'hydrogène pour former le corps $\text{C}^{18}\text{H}^{12}(\text{CH}^3)^2\text{O}^6$.

La même réaction se passerait d'après Wichelhaus quand on fait agir la quinone sur l'hydroquinone: chaque molécule de quinone arrache deux atomes d'hydrogène dans deux molécules d'hydroquinone, la soudure se fait

alors grâce à l'échange des valences ainsi mises en liberté dans l'hydroquinone, et des valences résultant de la rupture dans la quinone du groupe O^2 ; l'hydrogène mis en liberté ne se dégage pas, mais donne naissance dans le mélange à des produits de réduction. Cette action de l'hydrogène mis en liberté explique comment il se fait qu'en mélangeant de la quinone chlorée avec de l'hydroquinone, on n'obtient que de la quinhydrone.

Cette théorie a été attaquée par Liebermann qui lui a opposé plusieurs arguments tirés de la quantité de quinhydrone précipitée par le fait de mélanges en différentes proportions de quinone et d'hydroquinone, quantités qui ne correspondent pas du tout à la formule de Wichelhaus.

Nietzky, en transformant la quinhydrone en hydroquinone par l'action d'une solution titrée d'acide sulfureux et en dosant ensuite par l'iode l'excès d'acide sulfureux, a de plus constaté que la quantité d'hydrogène nécessaire à cette réduction correspond non à la formule de Wichelhaus, mais à celle de Wöhler.

Bien que Wichelhaus ait critiqué la méthode d'analyse de Nietzky, il semble qu'il faut s'en tenir à la formule de Wöhler et que la formation de la quinhydrone doit être interprétée de la manière suivante :

La quinone a la propriété de fixer deux molécules d'un phénol monatomique et une molécule seulement d'un phénol diatomique : la formation de la quinhydrone doit être considérée comme un cas particulier de ce phénomène général. Si Wichelhaus a obtenu l'union de deux molécules de méthylhydroquinone avec une molécule de quinone,

c'est que la méthylhydroquinone n'agit plus que comme un monophénol, un de ses atomes d'hydrogène typique étant remplacé par du méthyle.

OXYQUINONES

Les oxyquinones résultent de la substitution à un atome d'hydrogène de la quinone d'un ou de plusieurs groupes hydroxyles.

Leur étude théorique n'est intéressante qu'au point de vue de la position occupée dans le groupement par les atomes d'hydroxyle. Elle a été faite surtout dans le groupe de l'antraquinone où ces produits d'oxydation, matières colorantes précieuses, ont été l'objet de travaux importants.

Nous ne voulons pas ici étudier en détail la constitution de chacun de ces corps; il nous suffira de donner une idée des méthodes employées pour déterminer cette constitution.

Prenons comme exemple une dioxyantraquinone. Il y en a dix théoriquement possibles, et on en connaît dix.

Les moyens employés pour déterminer leur constitution reposent :

1° Sur la synthèse.

2° Sur le dédoublement par la potasse; pour les asymétriques celles qui possèdent leurs deux groupes OH dans le même noyau, le dédoublement est aussi asymétrique et l'acide phtalique en est un des produits. Les symétriques, au contraire, dont les deux groupes hydroxyles sont partagés entre les deux noyaux voient leur

molécule se briser en deux parties symétriques, et le résultat en est la production d'acide oxybenzoïque.

La potasse en solution aqueuse a de plus la propriété d'oxyder les dioxyquinones dissymétriques, à l'exclusion des symétriques et de les transformer parfois en trioxyanthraquinones de constitution connue.

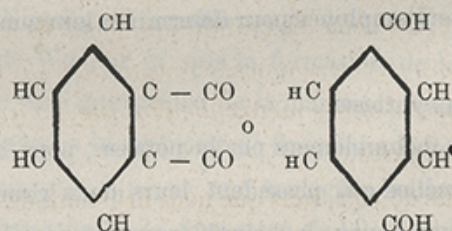
3° Sur leur oxydation en présence de l'acide azotique. Dans ce phénomène d'oxydation les assymétriques donnent de l'acide phtalique, ce que ne font pas les symétriques.

4° Sur l'action réductrice de l'acide iodhydrique et du phosphore: les dissymétriques seules donnent des produits de réduction par fixation simple de deux atomes d'hydrogène sans perdre de l'oxygène.

Prenons quelques exemples :

La synthèse de la quinizarine s'effectue facilement en chauffant de l'hydroquinone avec de l'anhydride phtalique.

La seule inspection du schéma suivant permet de voir comment cette synthèse a conduit très simplement à la connaissance de la constitution de la quinizarine.



Un atome d'oxygène de l'anhydride phtalique arrache deux atomes d'hydrogène de l'hydroquinone pour s'éliminer à l'état d'eau (ce sont les atomes représentés par de

petites lettres sur la figure). Les deux résidus se soudent, et les deux hydroxyles restent l'un par rapport à l'autre dans la même situation que dans l'hydroquinone, c'est-à-dire dans la position *para*.

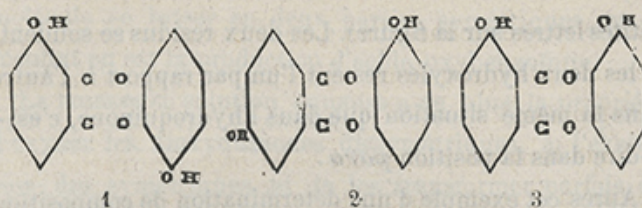
Après cet exemple d'une détermination de composition basée exclusivement sur la synthèse, voici comment MM. Liebermann et Dehnst ont cherché à établir la constitution de deux autres dioxyanthraquinones, en se fondant surtout sur la nature des produits de décomposition.

Les acides anthraquinone-sulfonés isomériques qu'on désigne par *z* et *p*, donnent, quand on les chauffe avec de la potasse, deux oxyanthraquinones connues sous le nom d'anthrarufine et de chrysazine; si on prolonge sur ces dérivés l'action de la potasse, il peut se produire deux phénomènes différents :

1° Il se forme, par l'action oxydante de l'air, une trioxyanthraquinone, et les deux trioxyanthraquinones, qui prennent naissance dans ces circonstances (oxychrysazine et oxyanthrarufine), *sont identiques*.

2° Si on n'atteint pas rapidement la température nécessaire à la réaction précédente, et que l'action de la potasse se prolonge, les deux dioxyanthraquinones se décomposent en acides oxybenzoïques, et ces acides sont l'acide salicylique et l'acide métoxybenzoïque, en quantités à peu près égales.

Il est facile de voir, sans que nous insistions davantage, que les deux conditions ci-dessus ne sont remplies que pour une des dispositions suivantes des groupes hydroxyles dans l'anthrarufine et dans la chrysazine.



Aucune des trois autres formules possibles pour un dérivé dihydroxylé de l'anthraquinone symétrique ne pourrait rendre compte des propriétés ci-dessus énoncées.

Pour faire un choix entre ces trois schémas, il faut faire intervenir d'autres conditions.

Or, on sait que la synthèse de l'anthrarufine peut être faite par simple condensation de l'acide métoxybenzoïque, avec perte d'une molécule d'eau. Cette synthèse introduit une condition nouvelle. Il faut que, dans chaque noyau, l'hydroxyle soit avec le groupe CO correspondant en position *méto*.

Il est évident que la première formule seule satisfait à cette condition. Pour la chrysazine, on peut hésiter entre

formules 2 et 3. La formule 3 est plus généralement admise, car elle rend mieux compte du dédoublement sous l'influence de la potasse.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces essais de constitution. Il importait d'en donner une idée, car ils tiennent dans les travaux allemands récents une très large place, et ils ont quelquefois été le point de départ de découvertes importantes. Nous avons choisi les exemples où les déductions de la théorie ont le plus de netteté et de fondement; mais il est impossible de se dissimuler que certaines formules de constitution ont

peut-être été données un peu légèrement, et nous ne pensons pas qu'on nous reproche de ne les point avoir développées.

Nous terminons donc ici cette première partie, pour passer à l'étude succincte des principales quinones connues.

DEUXIÈME PARTIE

BENZOQUINONE

La benzoquinone ou quinone ($C^6 H^4 O^2$), découverte en 1838, par Woskresensky, dans les produits de l'oxydation de l'acide quinique à l'aide du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique peut prendre naissance :

1° Dans la distillation sèche ou l'oxydation de tous les corps qui renferment de l'acide quinique (quinquina, feuilles de café, *ilex aquafolium*, etc.)

2° Les feuilles de busserolle (*arctostaphylos uva ursi*) contiennent un glucoside qui, sous l'influence d'une émulsine, se dédouble. Le produit principal de ce dédoublement désigné par M. Kavalier, sous le nom d'*arctuvine*, a été reconnu par Strecker comme identique à l'hydroquinone. Ce même dédoublement s'obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu, en même temps qu'il se forme une assez forte proportion de l'éther méthylique de l'hydroquinone.

3° La quinone se produit quand on oxyde par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium, ou le bioxyde de manganèse : l'hydroquinone, l'aniline, la benzidine, la paraphénylènediamine, l'acide paramidophénylesulfoné, l'acide paraphénolsulfoné, le noir d'aniline, etc.

4° Elle se produit encore quand on décompose par l'eau la combinaison $C^6 H^4 2 CrO^2 Cl$ (Etard).

La quinone se présente sous l'aspect de longues aiguilles brillantes d'un jaune d'or. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Elle fond à $115^{\circ} 7$ en un liquide jaune qui se solidifie à $115^{\circ} 2$.

Elle se sublime dès la température ordinaire en émettant des vapeurs d'une odeur piquante et qui provoquent le larmolement.

L'acide azotique à chaud l'oxyde; il se forme de l'acide picrique et de l'acide oxalique.

Une solution alcaline de quinone exposée à l'air absorbe de l'oxygène et se transforme en acide tannomélanique $C^6 H^4 O^3$.

Le chlore libre l'attaque en donnant naissance à des produits de substitution parmi lesquels domine la quinone trichlorée. L'action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique produit surtout du chloranile.

L'acide chlorhydrique concentré, l'acide bromhydrique convertissent la quinone en chlorhydroquinone, bromhydroquinone, dibromhydroquinone. L'acide iodhydrique agit comme réducteur et donne lieu successivement à la production de quinhydrone et d'hydroquinone. L'acide cyanhydrique est sans action sur la quinone.

L'hydrogène sulfuré agit sur la quinone comme réducteur; par addition il peut constituer deux corps étudiés par Wœhler, sous les noms de *sulphhydroquinone verte* ($C^{12} H^{12} S O^4$) insoluble, et de *sulphhydroquinone brune* ($C^{12} H^{10} S^2 O^4$) (?) soluble.

Tous les réducteurs la transforment en hydroquinone.

Elle s'unit directement au phénol et au pyrogallol. L'ammoniaque et les amines donnent lieu à la production simultanée de dérivés amidés et d'hydroquinone. Chauffée avec une lessive de potasse, elle donne de l'acide quinonique $C^6 H^4 O^3$.

L'anhydride acétique à 260° la transforme en diacétate hydroquinonique; le chlorure et le bromure d'acétyle, en des dérivés mono ou bichlorés, mono ou bibromés de ce composé.

QUINONES CHLORÉES

L'action du chlore sur la quinone donne lieu à la production d'un mélange des diverses quinones chlorées dans lequel domine la trichloroquinone. Les mêmes composés peuvent prendre naissance par l'action sur le quinate de cuivre d'un mélange de bioxyde de manganèse, de sel marin et d'acide sulfurique. Elles se forment séparément quand on fait réagir l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'un phénol chloré. La quinone formée renferme un atome de chlore de moins que le phénol qui a servi à sa préparation.

L'action sur ces différents corps des réducteurs, de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'acétyle, des ammoniacales composées ne s'écarte en rien des réactions générales étudiées dans le chapitre premier.

MONOCHLOROQUINONE $C^6 H^3 Cl O^2$. — Ce corps se prépare comme il vient d'être dit en partant du quinate de

cuivre. Il se produit aussi par l'oxydation de la chlorhydroquinone à l'aide de l'acide chromique.

Laubenheimer a décrit une seconde chloroquinone qu'il obtient en chauffant avec de la soude, le chlororthodinitrobenzol. Ces recherches réclament un contrôle, car théoriquement il ne peut exister qu'une seule monochloroquinone.

DICHLOROQUINONES $C^6 H^2 Cl^2 O^2$. — On en décrit deux.

La *paradichloroquinone* (O, Cl, O, Cl = 1, 2, 4, 5,) s'obtient au moyen du quinate de cuivre par la méthode générale ; par l'action de l'acide sulfurique et du chlorate de potassium sur la benzine, par l'oxydation de la dichlorhydroquinone à l'aide de l'acide azotique, ou de la paradichloraniline au moyen de l'acide chromique.

La *métachlorhydroquinone* (O, Cl, O, Cl = 1, 2, 4, 6) s'obtient par l'action de l'acide azotique fumant froid, sur le trichlorophénol, ou d'un mélange d'acide sulfurique et azotique sur le dichloroparanitrophénol.

TRICHLOROQUINONE $C^6 H Cl^3 O^2$. — C'est le produit principal de l'action du chlore sur la quinone. Il s'en produit dans l'oxydation de l'acide quinique, et dans la réaction de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium sur le phénol.

L'action prolongée de l'acide nitrique la convertit en chloropierine ; le perchlorure de phosphore en benzine hexachlorée (d'après Græbe, il se formerait d'abord de la benzine pentachlorée), le chlore en présence de l'iode en chloranile. En présence d'une lessive de potasse, la

trichloroquinone se change en acide chloranilique ; au contact d'une solution alcoolique d'ammoniaque elle se convertit en partie en chloranilamide $C^6 Cl^2 O^2 (Az H^2)^2$.

TÉTRACHLOROQUINONE $C^6 Cl^4 O^2$. — Ce corps, connu sous le nom de *chloranile*, a été découvert par Erdmann, qui le préparait par l'action du chlore sur l'indigo ; il peut s'obtenir en soumettant au même traitement une solution alcoolique de chlorisatine ; en faisant réagir l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium sur le phénol, l'aniline, les acides quinique, salicylique, nitro et dinitrosalicylique, la tyrosine, l'acide métaamidobenzoïque, etc. ; enfin par l'oxydation à l'aide de l'acide nitrique fumant, du perchlorophénol ou de la tétrachlorobenzine symétrique. On le sépare de la trichloroquinone, qui se forme dans les mêmes circonstances, en transformant les deux corps en hydroquinones correspondantes par un courant d'acide sulfureux, épuisant le mélange par l'eau qui ne dissout que l'hydroquinone trichlorée, et transformant à nouveau l'hydroquinone tétrachlorée en quinone par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique.

On peut encore achever la chloruration de la trichloroquinone et transformer ainsi le mélange en tétrachloroquinone pure par un courant de chlore en présence d'iode.

Les oxydants sont sans action sur le chloranile ; les réducteurs, et même les acides chlorhydrique et bromhydrique, le transforment en tétrachlorhydroquinone.

L'acide sulfureux en réagissant sur la solution alcoo-

lique chaude, fournit le dérivé octochloré de la quinhydrone. Le protochlorure de phosphore à 180° le change en benzine hexachlorée, le chlorure d'acétyle en diacétyltétrachlorhydroquinone.

Mis en dissolution dans la potasse le chloranile se change en chloranilate de potassium. L'action de l'ammoniaque et des amines sera étudiée plus loin.

QUINONES BROMÉES

Les propriétés des quinones bromées sont parallèles de celles des quinones chlorées correspondantes. Aussi suffira-t-il de décrire leur préparation.

La *bromoquinone* $C^6H^3BrO^2$ s'obtient par l'action du perchlorure de fer sur la bromhydroquinone.

La *dibromoquinone* $C^6H^2Br^2O^2$ se présente sous plusieurs formes isomériques.

L'une s'obtient par l'action du brome sur une solution aqueuse de dibromhydroquinone ; une seconde en chauffant le paradiázodibromophénol avec une solution de chlorure de calcium (on oxyde par le chlorure ferrique la dibromhydroquinone formée) ; une troisième a été obtenue par hasard par Lévy et Schultz en abandonnant à 0° une solution de tribromophénol dans un excès d'acide nitrique fumant ; enfin, d'après Prunier, il se forme par l'action d'un grand excès d'acide bromhydrique sur la quercite une dibromoquinone différente des précédentes.

La *tribromoquinone* $C^6HBr^3O^2$ se forme par l'action du perchlorure de fer sur une solution chaude de tribromhydroquinone. On a décrit deux isomères mal

définis l'un qui se formerait par l'action d'un peu d'acide sulfureux sur le bromanile, l'autre, qu'on obtiendrait en chauffant la quercite avec l'acide bromhydrique.

La *tétrabromoquinone* ou *bromanile* $C^6 Br^4 O^2$, se prépare par l'action combinée du brôme et de l'eau sur l'acide picrique, ou sur l'acide benzoïque ; du brome sur le phénol en présence de l'iode, du brôme sur la quinone ou l'hydroquinone. Il s'en forme de petites quantités quand on chauffe l'albumine avec le brome et l'eau à 100° .

A côté de ces composés viennent se ranger des combinaisons mixtes parmi lesquelles on a étudié la *chlorobromoquinone* $C^6 H^2 Cl Br O^2$; la *dichlorodibromoquinone*, $C^6 Cl^2 Br^2 O^2$, et la *trichlorobromoquinone* $C^6 Cl^3 Br O^2$.

Ces corps traités par la soude donnent naissance à un acide chlorobromanilique.

NITROQUINONE

Ce corps dont la formule $C^6 H^3 (Az O^2) O^2$ s'obtient, d'après Etard, en décomposant par l'eau la combinaison $C^6 H^3 (Az O^2) 2 Cr O^2 Cl$.

AMIDOQUINONES

On ne connaît pas de combinaison de cette nature ; on ne peut en effet désigner sous ce nom la substance cristalline que Woskresensky a obtenu par l'action du gaz

ammoniac sur la quinone ; car le corps en question paraît répondre à la formule $3 \text{C}^6 \text{H}^4 \text{O}^2 \text{Az H}^3$.

En revanche, on connaît la *diamidodichloroquinone* (*chloranilamide*) $\text{C}^6 \text{Cl}^2 (\text{Az H}^3) \text{O}^2$ que l'on prépare par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le chloranile.

On connaît aussi la *dianilidoquinone*, $\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{Az H C}^6 \text{H}^5)^2 \text{O}^2$, qui se produit quand on fait chauffer avec de l'aniline une solution alcoolique de quinone. Si, dans cette réaction, on substitue à la quinone de la trichloroquinone ou du chloranile, on obtient de la *dianilidochloroquinone*, $\text{C}^6 \text{H Cl} (\text{Az HC}^6 \text{H}^5)^2 \text{O}^2$ et de la *dianilidodichloroquinone*, $\text{C}^6 \text{Cl}^2 (\text{Az H C}^6 \text{H}^5)^2 \text{O}^2$.

Ces différents corps sont décomposés à chaud par la potasse et les acides. — Le chlorure d'étain les réduit en fournissant l'hydroquinone substituée correspondante.

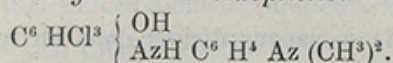
De ces combinaisons on peut rapprocher :

1° La *quinone chlorimide*, $\text{C}^6 \text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Az Cl} \\ \text{O} \end{array} \right.$ qui s'obtient par l'action du chlorure de chaux sur le paramidophénol, ou le paramidophénétole. Les réducteurs la transforment en paramidophénol, l'eau bouillante la dédouble en sel ammoniac et hydroquinone.

2° La *quinone dichlorodiimide*, $\text{C}^6 \text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Az Cl} \\ \text{Az Cl} \end{array} \right.$ et la *quinone dibromodiimide*, qu'on obtient en chauffant le chlorhydrate de paraphénylène diamine avec le chlorure de chaux, ou l'eau de brome. Ce sont des corps détonants, indifférents, jouissant de propriétés oxydantes énergiques en présence de l'eau. Les réducteurs les changent en paraphénylène diamine.

3° *La trichloroquinonechlorimide*, $C^6 HCl^3 \left\{ \begin{array}{l} AzCl \\ O \end{array} \right.$, qui s'obtient par la décomposition d'une solution de trichloroparamidophénol dans l'acide chlorhydrique par le chlorure de chaux. Ce corps est transformé par l'aniline en *dichlorodianilidoquinone* $C^6 Cl^2 (AzH C^6 H^5)^2 O^2$, par l'orthoamidophénétol en *dichlorodioxéthylanilidoquinone*, $C^6 Cl^2 (AzH C^6 H^4 OC^2 H^5)^2 O^2$; par une solution alcoolique de diméthylaniline en un corps désigné par Schmitt et Andresen sous le nom de *trichloroquinone diméthylanilénimide* et dont la formule de constitution serait $C^6 HCl^3 \left\{ \begin{array}{l} Az C^6 H^4 Az (CH^3)^2 \\ O \end{array} \right.$.

Ce corps est transformé par le sulfure ammonique en *trichlorodiméthylanilénamidophénol*



HYDROQUINONE

L'hydroquinone $C^6 H^6 O^2$ se trouve parmi les produits de la distillation sèche de l'acide quinique, où Wœhler la découvrit; elle se produit encore dans le dédoublement de l'arbutine. Le procédé de préparation le plus employé est de réduire la quinone par l'acide sulfureux ou l'acide iodhydrique. On peut encore l'obtenir par l'action de l'eau à 140° sur le sulfate de paradiazoanisole, de l'eau aiguisée d'acide sulfurique sur le sulfate de paradiazophénol, en traitant une solution de paranitrosophénol dans la lessive de soude par du chlorhydrate d'hydroxylamine; en calcinant le paraiodophénol (orthoiodo-

phénol de Kœrner) avec de la potasse; par la distillation sèche de l'acide oxysalicylique, de l'acide gentianique des succinates, par l'action de la potasse sur le succinate d'éthyle.

Si on badigeonne d'acide phénique la peau d'un chien, il s'élimine par l'urine, d'après Baumann, à l'état d'acides hydroquinosulfonés.

L'hydroquinone se dépose de sa solution aqueuse sous forme de longs prismes hexagonaux (Groth.); par sublimation elle cristallise en aiguilles clinorhombiques. Cette dernière forme est peu stable. Elle est sans odeur, d'une saveur douceâtre, et se dissout très facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Elle fond à 169° (Hlasiwetz); elle se sublime sans décomposition; sa vapeur, dirigée dans un tube chauffé au rouge faible, se décompose en quinone et hydrogène. Les oxydants la transforment en quinone, et les oxydants peu énergiques comme le perchlorure de fer en quinhydrone. Elle réduit à chaud le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling. Sa solution dans la potasse brunit à l'air.

Elle se combine directement à l'hydrogène sulfuré et à l'acide sulfureux, en donnant naissance à des combinaisons cristallisées.

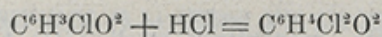
L'anhydride phtalique en agissant sur l'hydroquinone en présence de l'acide sulfurique engendre suivant la température à laquelle on porte le mélange deux composés, une phtaléine hydroquinonique $C^{20}H^{12}O^5$ et de la quinizarine.

Par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de l'acide parabenzildisulfoné on obtient une

thiohydroquinone $C^6H^6S^2$ résultant de la substitution du soufre à l'oxygène de l'hydroquinone, et s'oxydant comme elle au contact de l'air.

L'hydroquinone est un phénol diatomique, et comme tel donne naissance à un grand nombre de dérivés résultant de la substitution à ses hydrogènes typiques de métaux et de radicaux acides et alcooliques, qui ne seront pas décrits ici.

HYDROQUINONES CHLORÉES ET BROMÉES. — L'hydroquinone fournit un certain nombre de dérivés chlorés, qui se déduisent par l'action de l'acide sulfureux des chloroquinones correspondantes ou par la fixation directe d'acide chlorhydrique des quinones présentant le degré de chloruration immédiatement inférieur.



On connaît les *mono*, *di*, *tri* et *tétrachlorhydroquinone*.

Ces composés se transforment facilement par l'action des oxydants les moins énergiques, une solution de nitrate d'argent par exemple, en quinones chlorées. Le perchlorure de phosphore les convertit en benzine perchlorée.

La série des dérivés bromés est parallèle à celle des dérivés chlorés. On les obtient par réduction des quinones bromées, par l'action directe du brome sur l'hydroquinone, ou sur la quinone (dans ce dernier cas il agit d'abord par addition), par fixation d'acide bromhydrique sur une quinone ou une quinone bromée.

L'action des oxydants les transforme facilement en quinones bromées.

Sarauw, en mêlant des solutions chloroformiques de brome et de quinone a obtenu un dibromure que l'eau décompose en acide bromhydrique et bromoquinone. Il lui attribue la formule $C^6 H^3 Br (OH) (O Br)$.

HYDROQUINONES NITRÉES. — On obtient les dérivés méthyliques, éthyliques, acétyliques, etc., des hydroquinones mono, bi et trinitrée par l'action dans différentes conditions de l'acide nitrique sur les éthers non substitués de l'hydroquinone.

En décomposant la diacétyldinitrohydroquinone par la potasse on obtient la *dinitrohydroquinone* $C^6 H^2 (Az O^2)^2 (OH)^2$. Un isomère de ce corps se produit quand on décompose par la soude la dinitroparaphénylène diamine.

Les dérivés mononitrés et dinitrés donnent par réduction des composés monoamidés et diamidés. L'éther diéthylidinitrohydroquinonique, chauffé avec une solution alcoolique de potassium et de la poudre de zinc se transforme en un composé hydrazoïque que le contact de l'air convertit en éther diéthylazohydroquinonique $(C^2 H^5 O)^2 C^6 H^3 Az^2 C^6 H^3 (O C^2 H^5)^2$.

La combinaison hydrazoïque chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu se convertit en une base isomère (de même que l'hydrazobenzol en benzidine) dont la constitution a été exprimée par $Az H^2 (O C^2 H^5)^2 C^6 H^2 C^6 H^2 (O C^2 H^5)^2 Az H^2$.

ACIDE HYDROCHLORANILIQUE (DICHLORODIOXYHYDROQUINONE), $C^6 Cl^2 (OH)^4$. — On ne connaît pas de dérivé

hydroxylé de l'hydroquinone. Le dérivé mixte qui a reçu le nom d'acide hydrochloranilique se produit par l'action des réducteurs sur l'acide chloranilique $C^6Cl^2(OH)^2O^2$. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. En présence de l'eau il s'oxyde et repasse à l'état d'acide chloranilique.

Le perchlorure de phosphore le transforme en un isomère de la tétrachlorhydroquinone à qui on a attribué la constitution $C^6Cl^2(OH)^2Cl^2$. Il se décompose lentement en présence de l'eau et de l'alcool, en produisant de l'acide chloranilique.

Le chlorure d'acétyle à froid le convertit en *acide tétracétylhydrochloranilique* $C^6Cl^2(O^2C^2H^3O)^4$.

COMBINAISONS DE LA QUINONE AVEC LES PHÉNOLS

La quinone a la propriété de s'unir directement aux phénols. Il forme ainsi par fixation de deux molécules d'un phénol monatomique, ou d'une molécule d'un phénol diatomique sur une molécule de quinone des combinaisons qu'on a désignées sous le nom de *phénoquinone*, $C^6H^4O^2 \cdot 2C^6H^3(OH)$ de *résorcine quinone*, $C^6H^4O^2 \cdot C^6H^4(OH)^2$, et de *quinhydrone*. Ce dernier est de beaucoup le plus important.

QUINHYDRONE

Ce corps dont la constitution est exprimée par la formule $C^6H^4 \begin{Bmatrix} O & - & O \\ OH & HO \end{Bmatrix} C^6H^4$ est connu encore sous le nom d'*hydroquine verte*. Il s'obtient quand on mélange la quinone et l'hydroquinone, quand on réduit

incomplètement la quinone, ou quand on soumet l'hydroquinone à l'action d'un oxydant faible, le perchlorure de fer ou l'azotate d'argent par exemple.

Elle cristallise en cristaux verts, brillants ressemblant à la murexide, se liquéfie par la chaleur, à une température plus élevée se volatilise en se décomposant partiellement. Peu soluble dans l'eau froide, un peu davantage dans l'eau bouillante, elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. De sa solution dans la benzine se déposent d'abord des cristaux incolores d'hydroquinone, qui se transforment ensuite en quinhydrone par un refroidissement complet.

Les réducteurs la transforment en hydroquinone, et les oxydants en quinone.

QUINHYDRONES CHLORÉES. — On ne peut les obtenir, d'après Wichelaus en combinant une hydroquinone chlorée avec de la quinone, ni inversement en combinant une quinone chlorée avec de l'hydroquinone ; on les prépare généralement par l'oxydation ménagée d'une hydroquinone chlorée.

On connaît la *dichloroquinhydrone* $C^{12} H^8 Cl^2 O^4$, la *tétrachloroquinhydrone* $C^{12} H^6 Cl^4 O^4$, l'*hexachloroquinhydrone* $C^{12} H^4 Cl^6 O^4$, et l'*octochloroquinhydrone* $C^{12} H^2 Cl^8 O^4$.

Par l'action du gaz sulfureux sur un mélange de chloranile et d'acide acétique cristallisable on obtient une *acétyloctochloroquinhydrone* $C^{12} H (C^2 H^3 O) Cl^8 O^4$.

OXYQUINONES

OXYQUINONE $C^6H^3(OH)O^2$. — Ce corps n'est pas connu ; Malin a cependant décrit, sous ce nom, un produit de l'action de la potasse sur l'acide rufigallique ; mais, d'après Schreder, le corps qui se forme a pour formule $C^{24}H^{18}O^{11} + 4H^2O$, et, chauffé avec la poudre de zinc, il donne comme produit de déboulement principal du diphényle. Ce n'est donc pas sûrement l'oxyquinone ; Büchner a voulu identifier avec elle l'*acide tannomélanique*, $C^6H^4O^3$ (?), qui se forme quand on chauffe le tannin avec une lessive de potasse ; Piria, Woskresensky les acides noirs qui se forment par l'oxydation à l'air d'une solution alcoolique d'aldéhyde salicylique, ou de quinone. Enfin Mühlhäuser considère comme de la *méthyloxyquinone*, $C^3H^6(OCH^3)O^2$ le corps qui résulte de l'oxydation par l'acide chromique de l'anisidine.

DIOXYQUINONE, $C^6H^2(OH)^2O^2$. -- Elle n'est pas davantage connue à l'état de liberté.

Son éther diméthylique, $C^6H^2(OCH^3)^2O^2$ se produit par l'oxydation de l'éther diméthylique du propylpyrogallol, ou de l'éther acétyldiméthylique du pyrogallol. Les réducteurs le transforment en un éther incolore, $C^8H^{10}O^1$. Les dérivés chlorés sont de beaucoup plus intéressants.

La *dichlorodioxyquinone* ou *acide chloranilique*, $C^6Cl^2(OH)^2O^2$ s'obtient à l'état de sel de potassium en dissolvant le chloranile ou la trichloroquinone dans

la potasse étendue. On la précipite ensuite par l'acide chlorhydrique. Elle est cristallisée en paillettes rouge clair, forme avec l'eau une dissolution violette d'où elle est précipitée par les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acide azotique l'oxyde et la dédouble en chloropicrine et acide oxalique. Les réducteurs la transforment en acide hydrochloranilique.

C'est un acide bibasique ; ses sels alcalins sont solubles ; le perchlorure de phosphore en réagissant sur le sel de potassium donne naissance à du chloranile.

Par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, on obtient le chloranilate d'éthyle, $C^6Cl^2(OC^2H^5)^2O^2$.

L'acide chloranilamique $C^6Cl^2(OH)(AzH^2)O^2$ se prépare par l'action de l'ammoniaque sur le chloranile. C'est un corps cristallisé en aiguilles noires, soluble dans l'eau et l'alcool, que les acides et les alcalis chauds décomposent en ammoniaque et acide chloranilique. Il a déjà été parlé, à propos des dérivés de la quinone, de la *chloranilamide* et des *chloranilanilides*.

On peut considérer comme dérivant de l'acide chloranilique la *tétrachlorotétraoxyquinhydrone* $C^6Cl^2(OH)^3OOC^6Cl^2(OH)^3$ obtenue par l'action d'une faible quantité d'acide sulfureux sur le chloranile.

L'acide bromanilique $C^6Br^2(OH)^2O^2$, l'*acide chlorobromanilique* $C^6ClBr(OH)^2O^2$, ont les mêmes propriétés que l'acide chloranilique, se préparent par des procédés analogues, et sous les mêmes influences engendrent des dérivés correspondants.

Dioxyquinones nitrées. On connaît deux *dinitrodioxyquinones*, $C^6(AzO^2)^2(OH)^2O^2$.

L'une (*acide nitranilique*), se prépare en faisant passer un courant d'anhydride azoteux dans une solution d'hydroquinone refroidie. C'est un acide énergique qui détone quand on le chauffe à 170°.

L'autre se produit en même temps que l'acide carboxytartrique quand on fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution étherée d'acide protocatéchique. C'est un corps acide, et d'une instabilité excessive.

TRIOXYQUINONE $C^6H(OH)^3O^2$. — On obtient ce corps en chauffant le chlorhydrate d'amidodiimidorésorcine, $C^6H(AzH^2)(HAz-AzH)(OH)^2$ avec de l'acide chlorhydrique à 140-150°.

Elle se présente sous forme d'écailles foncées ayant l'éclat du cuivre, ou d'une poudre amorphe noire. Elle est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans les véhicules usuels; elle se dissout dans les alcalis. Elle charbonne par l'action de la chaleur ou du perchlorure de phosphore. Elle peut échanger directement un atome d'hydrogène contre du brome; les trois atomes d'hydrogène typiques peuvent être remplacés par des métaux, ou des radicaux acides.

On obtient cette dernière substitution par l'action des chlorures acides.

COMBINAISONS SULFONÉES DU GROUPE DE LA QUINONE

Il n'a pas encore été question des composés sulfonés de la quinone, ni de ses dérivés. C'est que la plupart de

ces composés, quoique se rattachant, les uns à l'hydroquinone, les autres à la quinone, d'autres enfin aux oxyquinones, ont entre eux de tels liens qu'il est difficile d'en scinder l'étude.

Comme se rattachant à l'hydroquinone on peut citer :

L'acide hydroquinone sulfoné $C^6H^4(OH)(OSO^3H)$, qui se forme par l'action de l'hydroquinone potassée sur le pyrosulfate de potassium.

L'acide dihydroquinone sulfoné, $C^{12}H^{16}SO^9$ qui s'obtient en dissolvant l'anthraquinone dans l'acide sulfurique fumant.

L'acide dihydroquinone disulfoné, $C^{12}H^{14}S^2O^{11}$, qui prend naissance dans l'action directe de l'anhydride sulfurique sur l'hydroquinone.

L'acide hydroquinone disulfoné $C^6H^2(SO^3H)^2(OH)^2$ que l'on produit en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur l'acide quinique. En chauffant l'éther diméthylque de l'hydroquinone avec un excès d'acide sulfurique, on obtient l'éther diméthylque de cet acide.

Les autres acides qu'il nous reste à énumérer se produisent tous dans la même réaction : en traitant le chloranile par une solution de sulfite ou de disulfite de potassium.

L'acide thiochronique, $C^6(SO^3H)^4(OH)(OSO^3H)$ est le produit principal de cette réaction. L'eau vers 130° l'acide chlorhydrique, la poudre de zinc, l'amalgame de sodium changent ses sels, en sels d'un isomère de l'acide hydroquinone disulfoné décrit plus haut (modification β). Chauffé avec un excès d'une lessive de potasse ou de soude, l'acide thiochronique se change en un sel de

l'acide euthiochronique ou dioxyquinone disulfoné, $C^6(OH)^2(SO^3H)^2O^2$.

L'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique transforme les euthiochronates en sels de *l'acide hydroeuthiochronique*, $C^6(OH)^2(SO^3H)^2(OH)^2$. Cet acide exposé à l'air se transforme dans le précédent. Il réduit instantanément l'azotate d'argent.

Trois acides contenant du chlore se forment en même temps que l'acide thiochronique dans la réaction d'un bisulfite alcalin sur le chloranile. Ce sont :

L'acide dichlorhydroquinone disulfoné $C^6Cl^2(SO^3H)^2(OH)^2$. En solution alcaline il absorbe l'oxygène et se transforme en un euthiochronate et un chlorure.

L'acide trichlorhydroquinone sulfoné $C^6Cl^3(SO^3H)(OH)^2$.

L'acide chlorodioxyquinone sulfoné $C^6Cl(OH)^2(SO^3H)O^2$.

TOLUQUINONE

Homologue supérieur de la benzoquinone, la toluquinone a pour formule $C^6(CH^3)H^3O^2$.

On la prépare en chauffant la paratolylène diamine avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, en traitant le chlorhydrate d'orthotoluidine par le perchlorure de fer, le crésol brut par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse. Ce corps se présente sous la forme de paillettes jaunes d'or très volatiles, à odeur de chlore,

fusibles à 67°, peu solubles dans l'eau froide, plus facilement solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

L'acide azoteux le transforme en *hydrotoluquinone*.

Le chlore donne des produits de substitution, qui sont les *dichlorotoluquinones*, la *trichloro* et la *tétrachlorotoluquinone*.

Les dichlorotoluquinones α et β se préparent par action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur l'orthocrésol ou le métacrésol. Dans le premier cas, il se forme un mélange d' α -dichlorotoluquinone et de trichlorotoluquinone; dans le second, de la β -dichlorotoluquinone seule prend naissance. La tétrachlorotoluquinone s'obtient en traitant la créosote de hêtre par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique.

L'acide azoteux, l'acide sulfureux transforment ces corps en combinaisons chlorées correspondantes de la toluhydroquinone. La potasse oxyde le dernier et donne un sel de *dichlorodioxytoluquinone*.

Plusieurs oxytoluquinones ont été étudiées; de ce nombre sont les *di* et *trioxytoluquinones* et quelques-unes de leurs combinaisons: la *chlorodioxytoluquinone* et la *dichloroxytoluquinone*.

La toluquinone mélangée d'hydrotoluquinone, donne naissance à de la *toluquinhydrone*; ces corps, n'ont aucune importance par eux-mêmes. Leurs combinaisons chlorées sont assez nombreuses et présentent un certain intérêt.

C'est ainsi qu'on a préparé les *dichlorhydrotoluquinone* $C^6H_4CH_3Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$, α et β , la *trichlorhy-*

drotoluquinone, $C^6H^3Cl^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$; la *diacetyltrichlor-*
chydrotoluquinone $C^6H^3Cl^3 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{array} \right.$; la *diéthyl-*
trichlorhydrotoluquinone $C^6H^3Cl^3 \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array} \right.$ et un
acide monochlorhydrotoluquinone disulfoné de la
 formule $C^6H^3Cl(OH)^2(SO^3H)^2$.

Ces différents dérivés se préparent très simplement en traitant les chlorhydrotoluquinones, par le chlorure d'acétyle pour le dérivé acétylé, par l'iodure d'éthyle et la potasse pour le dérivé éthylé, et enfin par le disulfite de potassium pour la combinaison sulfonée.

XYLOQUINONE

La xyloquinone, $C^6H^2(CH^3)^2O^2$, encore appelée phlorone, s'obtient en traitant par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique les parties du goudron de houille passant à la distillation de 190 à 220°, ou en soumettant au même traitement le paradiamidoxylol ou l'amido-paraxylol. Il se forme de longues aiguilles jaunes fusibles à 123°5, sublimables sans décomposition, difficilement solubles dans l'eau chaude et l'alcool, facilement solubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine.

L'acide sulfureux la réduit à l'état d'*hydroxyloquinone*. L'acide chlorhydrique donne la *chloro* et la *dichlorhydroxyloquinone*.

Le chlore libre, le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique fournissent des produits de substitution chlorés, entre autres les *mono* et *dichloroxyloquinones*. Le brôme a la même action.

L'acide sulfureux transforme les produits substitués en hydroquinones correspondantes.

On connaît un isomère, l'*isoxyloquinone*, dont le produit d'oxydation, l'*oxyisoxyloquinone* seul a été étudié; sa formule est $C^6H(CH^3)_2OHO^2$. Il s'obtient en distillant le chlorhydrate de diamidomésitylène, soit avec le perchlorure de fer, soit avec l'acide chromique.

L'acide sulfureux transforme ce composé en *oxyhydroisoxyloquinone*, encore appelé *trioxyisoxylène*.

Par l'évaporation à l'air de cette oxyhydroisoxyloquinone, on obtient une solution d'*oxyisoxyloquinhydrone*.

D'après Carstanjen, la phlorone de Rommier et Bouillon obtenue en oxydant par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique les huiles de houille distillant de 190° à 220°, n'est pas la xyloquinone, mais bien un mélange de toluquinone et de xyloquinone qu'on peut séparer facilement par la benzine après les avoir réduites à l'état d'hydroquinones.

La xyloquinone qu'on en retire est une paraxyloquinone. Le xylène, qui prend naissance par l'action de la poudre de zinc, oxydé par le chromate de potassium et l'acide sulfurique, donne en effet naissance à de l'acide téréphtalique.

THYMOQUINONE

La thymoquinone, $C^6H^2 (C^3H^1) (CH^3) O^2$ s'obtient, par oxydation du thymol, du cymophénol, du dithymoléthane à l'aide de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse. Elle se forme encore quand on décompose l'amidothymol par l'eau et le brome.

Elle se présente sous la forme de tablettes jaunes prismatiques, fusibles à $45^{\circ}5$; elle bout à 200° et possède une odeur pénétrante. Elle est très difficilement soluble dans l'eau très facilement dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout à froid et sans décomposition dans l'acide sulfurique et dans l'acide azotique. Elle est réduite en *hydrothymoquinone* par l'acide sulfureux ; avec le bisulfite de potassium il se forme un sel de l'acide *thymohydroquinone sulfoné*.

Elle se combine avec l'acide chlorhydrique ; avec le chlorure d'acétyle, elle donne un diacétate de chlorhydrothymoquinone.

La thymoquinone, longtemps exposée à l'air et à la lumière en solution étherée, se transforme en un polymère, la *polythymoquinone*. Celle-ci cristallise en aiguilles jaunes fusibles à $200-201^{\circ}$. L'acide chlorhydrique et le zinc, l'acide iodhydrique transforment ce polymère en hydrothymoquinone ordinaire.

Comme les autres quinones, la thymoquinone forme avec le chlore et le brome des produits de substitutions.

On connaît la *chlorothymoquinone* la *dichlorothymoquinone*, les *bromo* et *dibromothymoquinone*.

Ces corps se préparent de la même façon en traitant par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique la thymoquinone chlorimide. Ces combinaisons fondues avec de la potasse fournissent des oxythymoquinones.

C'est ainsi que la bromothymoquinone et la lessive de potasse donnent la *monoxythymoquinone*; que la dichlorothymoquinone, dans les mêmes conditions, produit par des actions successives de la *chloroxythymoquinone* et de la *dioxythymoquinone*.

Ces oxythymoquinones ont été préparées aussi: la première, par réaction du perchlorure de fer sur le chlorhydrate de diamidothymol ou de diamidocymophénol; la seconde, par l'acide sulfurique et l'alcool sur la diméthylamidothymoquinone.

La thymoquinone forme encore diverses combinaisons peu importantes qu'il nous suffit de signaler. C'est la *méthylamidothymoquinone*, $C^6H(C^3H^7)(CH^3)(AzHCH^3)O^2$; la *méthyldiamidothymoquinone*, $C^6(C^3H^7)(CH^3)(AzHC^3H^7)^2O^2$; et enfin la *thymoquinone chlorimide*, $C^6H^2CH^3C^3H^7 \left\{ \begin{array}{l} AzCl \\ O \end{array} \right.$

Ce dernier corps se prépare en traitant le chlorhydrate d'amidothymol par le chlorure de chaux; il détone à 160° et sous l'influence de l'acide sulfureux, produit de l'hydrothymoquinone.

NAPHTOQUINONE

La naphtoquinone répond à la formule $C^{10}H^6O^2$. Laurent avait décrit dès longtemps différents dérivés chlorés ou hydroxylés de ce corps quand il fut découvert par Hermann.

On en décrit aujourd'hui deux, qui donnent naissance à des séries parallèles de dérivés.

α -NAPHTOQUINONE

On obtient ce corps en oxydant au moyen de divers agents et surtout de l'acide chromique, la naphthaline, l' α -naphtylène-diamine, l' α -naphtylamine l' α -naphtol, l' α -naphtol chloré, l'amido- α -naphtol obtenu en réduisant par le protochlorure d'étain l'orange d' α -naphtol, etc.

Elle se présente sous l'apparence d'aiguilles jaunes fusibles à 125° , peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'acide acétique et les alcalis. Sa solution ammoniacale réduit le nitrate d'argent à la température de l'ébullition. L'acide azotique la transforme en acide phtalique ; les réducteurs et surtout l'acide iodhydrique en hydronaphtoquinone.

Les amines primaires la convertissent en un corps cris-

tallisé neutre, $C^{10}H^5 (Az HR) O^2$ ($R =$ radical d'alcool); les bases secondaires agissent plus difficilement, les tertiaires sont sans action.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA NAPHTOQUINONE

La série des naphtoquinones chlorées est moins complète que celle des quinones ou des anthraquinones : on connaît :

1° La *mononaphtoquinone*, $C^{10}H^5 Cl O^2$, qu'on obtient comme produit accessoire dans la préparation de la dichloronaphtoquinone.

2° La *dichloronaphtoquinone* $C^{10}H^4 Cl^2 O^2$. Ce corps se prépare par l'action de l'acide nitrique sur le tétrachlorure de chloronaphtaline, de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium sur le dinitronaphtol ou l' α -naphtol, du chlorure de chromyle sur une solution acétique de naphtaline. La soude chaude la dissout avec formation de chloroxynaphtoquinonate de sodium. L'acide iodhydrique la change en dichlorhydronaphtoquinone, le perchlorure de phosphore à 200° en pentachloronaphtaline.

On a signalé un produit isomère du précédent et se formant avec lui dans ses diverses préparations, mais en différant par son point de fusion.

3° L'*hexachloronaphtoquinone*, $C^{10} Cl^6 O^2$. Elle s'obtient par l'action prolongée de l'acide nitrique sur l'hexachloronaphtaline. Les alcalis la transforment en pentachloroxynaphtoquinone.

Le seul dérivé bromé de la naphtaline qui ait été

étudié, est la *dibromonaphtoquinone* $C^{10}H^4 Br^2 \cdot O^2$, qui s'obtient par l'action sur le dinitronaphtol ou le naphtol du brome et de l'iode. La potasse la transforme en bromoxynaphtoquinone.

La naphtoquinone réagit directement sur les amines primaires, un peu moins activement sur les amines secondaires pour donner naissance à de très nombreux produits de substitution qu'il suffira d'énumérer.

Méthylamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az H(CH^3)] O^2$.

Diméthylamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az (CH^3)]^2 O^2$.

Ethylamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az H(C^2 H^5)] O^2$.

Phénylamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az H(C^6 H^5)] O^2$.

Diphénylamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az (C^6 H^5)]^2 O^2 (?)$.

Ce corps, chauffé avec l'anhydride acétique, donne naissance à un dérivé acétylé.

Crétylamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az H(C^7 H^7)] O^2$.

Ce corps peut exister sous deux modifications, suivant qu'on emploie à sa préparation l'orthotoluidine ou la paratoluidine.

Nitranilidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 [Az H(C^6 H^4 AzO^2)] O^2$.

Il s'en produit deux, suivant qu'on emploie à sa préparation la métanitriline, ou la paranitriline.

Phénylènediamidonaphtoquinone, $C^{10}H^5 (HAz C^6 H^4 Az H^2) O^2$.

Les dérivés chlorés ou bromés de la naphtoquinone, en réagissant sur les amines, donnent naissance à une série de composés mixtes parallèle à la précédente.

HYDRONAPHTOQUINONE

L'hydronaphtoquinone $C^{10} H^8 O^2$ se prépare généralement par l'action de l'acide iodhydrique sur la naphtoquinone.

Elle se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles à 176° , solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, et l'éther. Elle se combine avec la naphtoquinone pour donner naissance à de la *naphtoquinhydrone*.

OXYNAPHTOQUINONE

OXYNAPHTOQUINONE(*acidenaphtalique*) $C^{10} H^5 (OH) O^2$
— On la prépare en hydratant le chlorhydrate de diimido- α -naphtol sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 180° . Elle s'obtient encore par l'action d'une lessive de soude ou d'un acide sur la phénylamidonaphtoquinone.

Quand on chauffe la phénylamido- β -naphtoquinone vers 150° avec de l'acide acétique cristallisable, il s'en produit une petite quantité.

L'acide nitrique la transforme en acide phtalique et acide oxalique, l'étain et l'acide chlorhydrique en trioxynaphtaline, ou oxyhydronaphtoquinone, $C^{10} H^3 (OH)^3$;

Chauffée avec de l'aniline et de l'acide acétique, elle donne naissance à de l'*anilido- α -naphtoquinone*;

C'est un acide assez énergique. Son sel d'argent réagit en présence du bromure d'éthyle; il se produit l'éther

éthylque, $C^{10} H^5 (OC^2 H^3) O^2$. Cet éther, chauffé avec de l'aniline et de l'acide acétique, fournit de l'*α-naphtoquinone dianilide*.

L'acide naphtalique donne lieu à de très nombreux produits de substitution.

La *chloroxynaphtoquinone*, $C^{10} H^5 ClO^3$ se produit quand on oxyde par l'acide azotique le tétrachlorure de naphthaline chlorée, ou quand on fait réagir la potasse alcoolique sur la naphtoquinone bichlorée. Le perchlore de phosphore la transforme en naphthaline pentachlorée. Par calcination avec la chaux sodée, elle dégage de la benzine. C'est un acide énergique.

La *pentachloroxynaphtoquinone*, $C^{10} HCl^5 O^3$, résulte de l'action de la potasse sur la naphtoquinone perchlorée.

La *bromoxynaphtoquinone*, $C^{10} H^5 Br O^3$, se produit quand on traite par le brome l'oxynaphtoquinone.

La *nitroxynaphtoquinone*, $C^{10} H^4 (Az O^2) (OH) O^2$, se produit par l'action de l'acide azotique sur l'oxynaphtoquinone en présence de l'acide sulfurique. L'eau bouillante, l'acide nitrique la dédoublent avec production d'acide phtalique. Elle a des propriétés franchement acides.

Si on traite la nitroxynaphtoquinone par les corps réducteurs, on obtient l'*amidoxynaphtoquinone*, $C^{10} H^4 (Az H^2) (OH) O^2$.

Ce dernier corps est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique à l'état d'*amidoxyhydronaphtoquinone*, $C^{10} H^4 (Az H^2) (OH)^3$. L'acide chlorhydrique à 180° le

dédouble en ammoniaque et dioxynaphtoquinone. Il a les propriétés d'un acide monobasique.

DIOXY- α -NAPHTOQUINONES, $C^{10} H^4 (OH)^2 O^2$. — On en connaît deux.

La première s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique à 180° sur l'amidoxynaphtoquinone.

Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau bouillante, la benzine, l'alcool, l'acide acétique. Avec l'anhydrique acétique, elle donne naissance à un dérivé diacétylé. L'acide azotique la transforme en acide phtalique. En présence de l'étain et de l'acide chlorhydrique, elle fournit une solution incolore renfermant probablement de la téroxynaphtaline.

La seconde, qui a été désignée sous le nom de *naphtazarine*, s'obtient quand on fait réagir le zinc et l'acide sulfurique à une température de 200° sur la dinitronaphtaline. On obtient ainsi des aiguilles rouge brun, peu solubles dans l'éther et dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, les alcalis et l'acide sulfurique.

L'acide nitrique la transforme en acide oxalique, sans production d'acide phtalique. Il est donc probable que dans la naphtazarine les oxyhydriles sont partagés entre les deux noyaux, tandis que la dioxynaphtoquinone, qui donne de l'acide phtalique par oxydation, doit être asymétrique.

TRIOXYNAPHTOQUINONE, $C^{10} H^3 (OH)^3$ — Ce corps se produit quand on chauffe la naphtazarine avec l'acide sulfurique à 200° . Il se trouve dans les produits accessoires de la préparation de ce composé. C'est une

substance amorphe noire, insoluble dans les véhicules ordinaires, soluble dans un mélange d'acide acétique et d'alcool bouillant, et dans les alcalis.

β -NAPHTOQUINONE

Elle se produit par l'action du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur l'amido- β -naphtol obtenu lui-même par réduction de l'orange de β -naphtol.

Elle se décompose sans fondre par l'action d'une température de 115°. Elle se dissout dans l'éther et la benzine d'où elle se dépose en lamelles orangées.

L'acide sulfurique dilué la change en dinaphtylquinhydrone; les réducteurs la convertissent en hydroquinone. L'acide nitrique ou l'action prolongée du permanganate de potassium donnent lieu à la production d'acide phtalique.

Le β -naphtoquinone se distingue de l' α -naphtoquinone, par sa couleur, son manque d'odeur, en ce qu'elle n'est pas entraînée par la vapeur d'eau, et surtout par ses produits de substitution.

Nitro- β -naphtoquinone, $C^{10}H^5(AzO^2)O^2$. Elle se produit par l'action de l'acide azotique dilué sur la β -naphtoquinone, sous forme de cristaux rouges fusibles à 158° difficilement solubles dans les divers dissolvants. Elle est réduite par l'acide sulfureux; l'acide azotique la transforme en acide phtalique.

β -naphtoquinone anilide. $C^{10}H^5(OH) \left\{ \begin{array}{l} O \\ Az C^6H^5 \end{array} \right.$

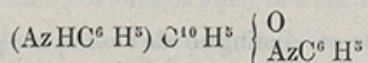
Ce corps se prépare en faisant réagir directement

l'aniline sur la β -naphtoquinone dissoute dans l'alcool. Il se dépose en aiguilles mordorées fusibles avec décomposition partielle à 245°-250°, et pouvant se sublimer. Insoluble dans l'eau et l'alcool, il se dissout dans l'alcool bouillant. Les acides étendus le décomposent à l'ébullition en aniline et oxynaphtoquinone.

L'acide nitrique fumant réagit en donnant un produit nitré; l'acide nitreux donne lieu à la production d'une *nitrosonaphtoquinonanilide*, qui se dissout dans les bisulfites alcalins en se transformant en *amidonaphtoquinonanilide*. La β -naphtoquinone anilide se distingue de la modification α par sa solubilité dans les alcalis froids, et par ses propriétés faiblement acides.

On prépare les éthers de cette anilide en la chauffant avec un bromure alcoolique en présence d'une solution alcoolique de soude.

β -naphtoquinone dianilide :



Ce corps s'obtient en chauffant avec un excès d'aniline de la β -naphtoquinone; avec de l'aniline et de l'acide acétique l'éther éthylique de l'oxynaphtoquinone, l'oxyimidonaphtol, le chlorhydrate de diimidonaphtol.

Il forme des aiguilles rouge foncé, fusibles à 179-180°. Il ne se dissout pas dans la lessive de soude, ce qui le distingue de la monoanilide. Il n'est pas altéré par les alcalis; les acides étendus le dédoublent en aniline et oxynaphtoquinone. L'acide nitrique, l'acide nitreux, le brome fournissent des produits de substitution. Les réducteurs le transforment en un composé incolore qui rougit rapidement à l'air.

Il a des propriétés basiques; ses sels sont solubles dans l'alcool, mais l'eau les dédouble en acide et naphthoquinone dianilide.

Si, dans la préparation de ces anilides, on remplace l'aniline par l'éthylaniline on obtient la *β-naphthoquinone-éthylanilide*, que l'acide chlorhydrique chaud décompose en éthylaniline et oxynaphthoquinone.

Quand on fait chauffer la *β-naphthoquinone* avec de l'acide sulfurique, et quand on précipite ensuite par l'eau on obtient une poudre noire insoluble que Stenhouse et Groves ont improprement désignée sous le nom de *dinaphthylidiquinhydrone*. Sa formule est $C^{20}H^{10}(OH)^2O^2$. Les réducteurs la transforment en *dinaphthylidihydroquinone*, $C^{20}H^{10}(OH)^4$, et les oxydants en *dinaphthylidiquinone*, $C^{20}H^{10}O^4$. Nous avons insisté sur ces composés dans la première partie de ce travail.

ANTHRAQUINONE

L'Anthraquinone $C^{14} H^8 O^2 = C^6 H^4 \begin{Bmatrix} CO \\ CO \end{Bmatrix} C^6 H^4$, a été obtenue pour la première fois en 1835 par Laurent, qui la préparait en traitant l'anthracène par l'acide azotique. Il la désigna tout d'abord sous le nom de *para-naphtalèse*, puis d'*anthracénuse*. La formule exacte n'en fut donnée qu'en 1861 par Anderson qui, l'appela *oxanthracène*. Enfin, la dénomination d'anthraquinone lui resta après les beaux travaux de Grœbe et de Liebermann.

L'anthraquinone se forme :

1° Par oxydation de l'anthracène. L'agent oxydant peut être : l'acide chromique, l'acide azotique, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le chlore, le brome, etc.;

2° Par distillation de l'alizarate de calcium ou de baryum ;

3° Par distillation du benzoate de chaux. Dans ce cas, l'anthraquinone est mélangée de diphenylacétone ;

4° Par l'action du chlorure de phtalyle sur la benzine en présence du zinc ou du chlorure d'aluminium ;

5° Par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'acide orthobenzoïl-benzoïque.

L'industrie prépare actuellement de grandes quantités d'anthraquinone. Nous décrirons cette préparation en parlant de l'alizarine artificielle.

L'anthraquinone se présente sous la forme de cristaux soyeux jaune rougeâtre ; elle est sans odeur et sans saveur, elle fond à 273° et se sublime à une température plus élevée. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et se dissout sans décomposition dans l'acide azotique bouillant.

L'anthraquinone est un corps très stable qui oppose une grande résistance aux agents d'oxydation.

Le brome à 100° le convertit en anthraquinone bromée.

Distillée sur de la chaux sodée, elle donnerait, d'après Grœbe, de la benzine mêlée de diphényle ; d'après Anschutz, quand on la chauffe avec vingt fois son poids de chaux, il se dégage de la diphénylène acétone avec une petite quantité de diphényle, d'anthracène et de fluorène.

Chauffée avec de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, elle se transforme en dinitroanthraquinone.

L'acide sulfurique seul à 200° la transforme en acides sulfoconjugués ; en présence de ce même acide fumant à 270° et sous pression, elle se convertit partiellement en acide phtalique.

L'acide iodhydrique, à la température de l'ébullition, la transforme successivement en anthranol et dihydrure d'anthracène.

Le perchlorure de phosphore à 200° la change en produits substitués, parmi lesquels domine le trichloranthracène.

ANTHRAQUINONES CHLORÉES

Le chlore forme, avec l'anthraquinone, plusieurs produits de substitution. Ils peuvent s'obtenir tous par l'action du perchlorure d'antimoine sur l'anthracène. Suivant les proportions du mélange et la température à laquelle il est porté, on obtient :

La DICHLORANTHRAQUINONE	$C^{14} H^6 Cl^2 O^2$
La TRICHLORANTHRAQUINONE	$C^{14} H^5 Cl^3 O^2$
La TÉTRACHLORANTHRAQUINONE	$C^{14} H^4 Cl^4 O^2$
La PENTACHLORANTHRAQUINONE	$C^{14} H^3 Cl^5 O^2$

Si on cherche à pousser plus loin la chloruration, on obtient, non de l'hexachloranthraquinone, mais de l'acide carbonique, du chlorure de carbone et de la benzine perchlorée.

La dichloranthraquinone peut se préparer aussi par l'oxydation du tétrachloranthracène.

Ce sont des corps, cristallisés généralement en aiguilles jaunes, très stables, volatils à une température élevée.

La soude caustique fondante transforme le composé dichloré en alizarine et le trichloré en purpurine.

CHLORURES DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE

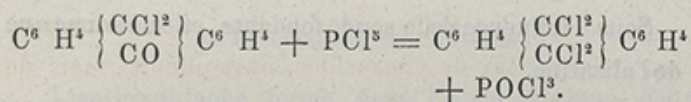
Aux anthraquinones chlorées se rattachent deux corps intéressants en ce que le chlore y est substitué non plus à l'hydrogène, mais à l'oxygène du groupe C O. Ils

seraient donc analogues aux composés qui résultent de l'action du chlorure de phosphore sur les acétones.

Le premier, qui répond à la formule $C^{14} H^8 Cl^2 O$, et qui a été improprement appelé dichlorure d'anthraquinone, se forme par l'action du chlore sur l'orthotolylphenyl-acétone.

Il cristallise en prismes brillants fusibles à 132° . L'alcool absolu, l'acide acétique et l'acide azotique le transforment à chaud en anthraquinone.

Le perchlorure de phosphore à $150-160^\circ$ réagit sur lui pour substituer une molécule de chlore à l'oxygène du second groupe CO .



Ce corps $C^{14} H^8 Cl^4$ est très fixe, fond à $203-204^\circ$; il se dissout dans l'essence de pétrole en donnant une liqueur bleue fluorescente.

ANTHRAQUINONES BROMÉES

L'anthraquinone forme avec le brome un assez grand nombre de produits de substitution.

1° BROMANTHRAQUINONES, $C^{14} H^7 Br O^2$. — On en a décrit deux.

L'*ortho*, que l'on obtient en chauffant de l'acide orthobromorthobenzoïlbenzoïque avec un excès d'acide sulfurique à 180° . La soude le transforme en orthoxyanthraquinone.

La *méta* se prépare par oxydation avec l'acide chromique et l'acide acétique du tribromanthracène. La soude en fusion la transforme en dioxyanthraquinone.

2° DIBROMANTHRAQUINONES, $C^{14} H^6 Br^2 O^2$. — On en a décrit deux, l' α et la β .

L' α s'obtient par l'action du brome sur l'anthraquinone. La présence d'un peu d'iode facilite la réaction. La potasse à 200° la transforme en un mélange d'alizarine, d'anthropurpurine et de flavopurpurine.

La β se produit dans l'oxydation du tétrabromanthracène par le chlorate de potasse et l'acide azotique, ou encore l'acide chromique et l'acide acétique.

Sous l'influence de la soude fondante, elle ne donne que de l'alizarine.

3° TRIBROMANTHRAQUINONES, $C^{14} H^5 Br^3 O^2$.

On en a décrit également deux qui se préparent comme les dibromanthraquinones, avec cette différence que l'action du brome a lieu sur la dibromanthraquinone, ou que l'on oxyde le pentabromanthracène.

Le premier procédé donnera la variété β , le second la tribromanthraquinone α .

La soude en fusion transforme la variété β successivement en dibromoxyanthraquinone en monobromalizarine et enfin en purpurine. Si on élève davantage la température, il se forme de l'oxypurpurine.

4° TÉTRABROMANTHRAQUINONES, $C^{14} H^4 Br^4 O^2$.

Les deux tétrabromanthraquinones connues et décrites s'obtiennent comme les tribromanthraquinones correspondantes, c'est-à-dire que la variété α se préparera en oxy-

dant l'hexabromanthracène et la β en bromant la tribromanthraquinone.

La première, fondue avec la soude, donne de l'alizarine ; la seconde, dans les mêmes conditions de la trioxyanthraquinone, c'est-à-dire de la purpurine ou un isomère.

5° PENTABROMANTHRAQUINONE, $C^{14} H^3 Br^5 O^2$.

Ce composé s'obtient en très petite quantité par l'action du bromure d'iode à 350° sur l'anthraquinone ou ses dérivés bromés, ou bien encore par l'oxydation de l'heptabromanthracène. Il est très soluble dans les différents dissolvants, chloroforme, sulfure de carbone, etc...

ANTHRAQUINONES NITRÉES

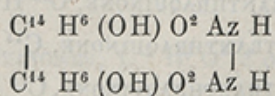
L'anthraquinone forme, avec l'acide azotique, deux produits de substitution :

1° La MONONITRANTHRAQUINONE, $C^{14} H^7 (Az O^2) O^2$.

Boettger et Petersen la préparent en faisant bouillir de l'acide azotique avec de l'anthraquinone. Ils obtiennent ainsi une poudre jaune, sublimable en aiguilles fusibles à 130°.

La soude fondante la transforme en alizarine et les réducteurs en amidoanthraquinone.

L'acide sulfurique concentré à 200° la convertit en un nouveau corps, probablement de l'imidohydroxyanthraquinone, dont la formule de constitution peut être représentée ainsi :



2° La DINITRANTHRAQUINONE, $C^{14}H^6(AzO^2)^2O^2$.

On a obtenu deux combinaisons dinitrées.

Une première, par l'action prolongée de l'acide azotique fumant et bouillant sur l'anthracène. Fritzsche qui l'a préparée le premier, l'avait appelé *réactif* à cause de sa propriété de donner, avec un grand nombre de carbures, des combinaisons douées de nuances très vives et qui peuvent servir à caractériser ces carbures.

La seconde combinaison, désignée par la lettre α s'obtient en soumettant l'anthraquinone à l'action combinée des acides azotique et sulfurique.

Les réducteurs les transforment en combinaisons diamidées, l'acide sulfurique concentré en composés imidés analogue à celui qui dérive dans les mêmes conditions de la mononitranthraquinone.

Ces combinaisons dinitrées présentent, ainsi que nous venons de le dire, la curieuse propriété de se combiner avec les carbures pour donner des composés nouveaux très intéressants parmi lesquels on peut citer :

1° La Dinitranthraquinone stilbéne, $C^{14}H^{12}C^{14}H^6(AzO^2)^2O^2$.

2° La dinitranthraquinone anthracène, $C^{14}H^{12}C^{14}H^6(AzO^2)^2O^2$.

3° La dinitranthraquinone chrysène $C^{18}H^{12}C^{14}H^6(AzO^2)^2O^2$.

Les acides sulfurique et azotique détruisent ces combinaisons et précipitent la dinitranthraquinone.

Les dinitranthraquinones peuvent également former avec le brome des produits substitués tels que :

La BROMONITRANTHRAQUINONE, $C^{14}H^6Br(AzO^2)O^2$.

La BROMODINITRANTHRAQUINONE, $C^{14}H^5Br(AzO^2)^2O^2$.

La DIBROMONITRANTHRAQUINONE, $C^{14}H^5Br^2(AzO^2)O^2$.

La DIBROMODINITRANTHRAQUINONE, etc , etc.

Les réducteurs n'agissent pas tous de la même manière sur ces bromonitranthraquinones.

Avec le protochlorure d'étain en solution acide, on obtient des dibromamidanthraquinones.

Avec l'amalgame de sodium, c'est de l'amidanthraquinone qui prend naissance en même temps qu'il y a élimination de brome.

ANTHRAQUINONES AMIDÉES

Les anthraquinones nitrées fournissent par réduction des combinaisons amidées.

MONAMIDANTHRAQUINONES. $C^{14} H^7 O^2 Az H^2$. — On en a préparé deux :

Une première, l' α , par l'action du sulfhydrate de sodium sur l' α mononitranthraquinone. C'est un corps rouge, fusible à 256° et qui ne semble pas se combiner aux acides.

La seconde (*métamidanthraquinone*) s'obtient en chauffant l'anthraquinométasulfite d'ammonium avec un excès d'ammoniaque à 190° .

C'est une poudre rouge fusible à 302° ; elle se combine avec les acides pour donner des corps cristallisés décomposés par l'eau.

L'acide iodhydrique la transforme en anthranine. Elle forme un dérivé acétique.

DIAMIDANTHRAQUINONES, $C^{14} H^6 O^2 2 Az H^2$. — On en connaît plusieurs :

L'*α*-diamidanthraquinone s'obtient par l'action du sulfhydrate de sodium sur l'*α*-dinitranthraquinone.

C'est un corps fusible à 236° que la potasse en fusion transforme en alizarine.

La *β*-diamidanthraquinone se prépare en faisant agir le protochlorure d'étain en solution alcaline sur la *β*-dinitroanthraquinone.

Enfin l'*orthodiamidanthraquinone*, $C^{14}H^4(CO)^2C^6H^2 2AzH^2$ (1-2), s'obtient par l'action prolongée d'un excès d'ammoniaque sur l'alizarine à 170°.

A ce groupe de corps peuvent se rattacher :

1° La DIBROMAMIDANTHRAQUINONE, $C^{14}H^5Br^2AzH^2O^2$, qui résulte de la réaction du chlorure stanneux sur la dibromonitroanthraquinone.

L'amalgame de sodium transforme ce corps en *α*-amidanthraquinone avec élimination de brome.

2° L'AZOTATE D'*α*-DIAZOANTHRAQUINONE, $C^{14}H^5O^2Az^2$, AzO^3 .

Ce dérivé azoïque se prépare par l'action d'un courant d'acide azoteux sur la monamidanthraquinone. La seule ébullition avec l'eau transforme ce corps en azote, acide azotique et métoxyanthraquinone de Græbe.

ACIDES ANTHRAQUINONE SULFONÉES

L'anthraquinone forme plusieurs acides sulfonés.

ACIDE ANTHRAQUINONE MONOSULFONÉ. $C^{14}H^7(SO^3H)O^2$.

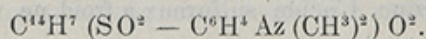
— Il se produit mêlé à l'acide disulfoné par l'action de l'acide sulfurique à 250° sur l'anthraquinone.

On l'obtient encore en chauffant l'acide benzoilbenzoïque avec de l'acide sulfurique fumant; en traitant l'acide diamidoanthraquinosulfoné par le nitrite d'éthyle ou l'alizarine en solution sulfurique par l'acide azoteux.

Fondu avec de la soude, il se transforme en oxyanthraquinone, puis en alizarine, en acide benzoïque, en acide protocatéchique et en acide paroxybenzoïque.

L'acide iodhydrique, l'amalgame de sodium, la poudre de zinc et l'ammoniaque le transforment en acide anthracènesulfoné, et même en acide hydranthracène sulfoné; l'ammoniaque seule en amidanthraquinone.

Il peut donner naissance à un chlorure, $C^{14}H^7SO^2ClO^2$, à une amide, $C^{14}H^7SO^2(AzH^2)O^2$; à une phénylamide $C^{14}H^7SO^2(AzHC^6H^5)O^2$; et à un corps répondant à la formule $C^{22}H^{17}SO^4Az$, auquel on a attribué la constitution suivante :

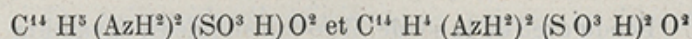


ACIDES ANTHRAQUINONE DISULFONÉS $C^{14}H^6(SO^3H)^2O^2$.

— On connaît six isomères. Ils se produisent tous par l'action de l'acide sulfurique sur l'anthraquinone à 250°. Fondus avec de la soude, l'acide disulfoné α donne de l'acide anthraflavique, puis de la flavopurpurine; le β , de l'acide anthraflavique et de l'isopurpurine; le γ de l'alizarine, le ϵ de la chrysazine, de l'oxychrysazine et enfin de l'acide métoxybenzoïque et salicylique; le ρ de l'anthrarufine et oxychrysazine, en même temps qu'une petite quantité d'acide orthoxybenzoïque et métoxybenzoïque prend naissance.

En faisant agir l'acide sulfurique sur les amido ou

diamidanthraquinones, on obtient de l'*acide diamidanthraquinone sulfoné* et de l'*acide diamidanthraquinone disulfoné*. Les deux corps répondent aux formules



Le premier par fusion avec la soude donne de l'alizarine mêlée d'un peu d'isopurpurine, le second de la flavopurpurine. Le nitrite d'éthyle les transforme en acides anthraquinone mono et disulfoné.

ANTHRAHYDROQUINONE

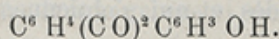
L'antrahydroquinone $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$ s'obtient quand on fait agir sur l'anthraquinone la soude et la poussière de zinc. L'acide sulfureux à froid ne réagit pas ; à chaud, il donnerait de l'anthracène. C'est un corps tellement oxydable que, pour l'obtenir, il est nécessaire d'effectuer toutes les opérations dans une atmosphère d'acide carbonique.

OXYANTHRAQUINONES

L'anthraquinone renfermant 6 atomes d'hydrogène peut théoriquement donner par substitution d'hydroxyle, à chacun de ces atomes, six groupes d'oxyanthraquinones. Mais, jusqu'à ce jour, on n'en connaît que cinq, et aucune pentoxyanthraquinone n'a pu être préparée.

MONOXYANTHRAQUINONES

On connaît deux isomères, l'*α-métoxyanthraquinone* et l'*orthoxyanthraquinone*. Elles répondent à la formule



L'*orthoxyanthraquinone*, appelée encore *erythroxyanthraquinone*, se produit quand on chauffe un mélange d'anhydride phtalique et de phénol avec de l'acide sulfurique; par oxydation de l'oxyhydroanthranol avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique; en faisant agir la potasse à 160° sur la β-bromanthraquinone; et enfin par l'action du nitrite d'éthyle sur l'amidométoxyanthraquinone. Fondue avec la potasse elle donne de l'alizarine; avec l'acide azotique elle se transforme en acide phtalique.

La *métoxyanthraquinone*, que l'on appelle souvent simplement *oxyanthraquinone*, se prépare en chauffant l'acide anthraquinone sulfoné ou le monobromanthraquinone avec la potasse; en traitant l'*α*-amidoanthraquinone par l'acide azoteux; par l'action de l'acide chromique en solution acétique sur l'anthrolacétate; en traitant l'alizarinamide par le nitrite d'éthyle et enfin en faisant agir une solution alcaline de chlorure d'étain sur l'alizarine.

L'acide azotique la transforme en acide phtalique; chauffée avec de la poudre de zinc, elle régénère l'anthracène; avec l'acide iodhydrique on obtient l'anthrol $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{COH} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}^6\text{H}^4$. L'action combinée de l'ammoniaque et de l'oxyde de zinc donne de l'oxyanthranol $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{COH} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})$.

On a décrit plusieurs produits de substitution de l'oxyanthraquinone, une *dibromoxyanthraquinone*, une *dinitroxyanthraquinone*, deux *amidoxyanthraquinones* (*ortho* et *méta*) qu'on peut considérer comme des alizarinamides et qui s'obtiennent, d'ailleurs, par l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine, un acide *métoxyanthraquinone sulfoné*. Les dérivés bromé, amidé et sulfoné sont transformés en alizarine par fusion avec de la potasse.

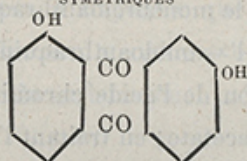
DIOXYANTHRAQUINONES

Les dioxyanthraquinones répondent à la formule générale $C^{14}H^6(OH)^2O^2$.

Dix isomères sont théoriquement possibles, et dix sont effectivement connus.

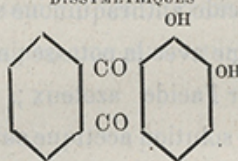
Au point de vue de leur constitution, ils peuvent être divisés en symétriques et en dissymétriques.

DIOXYANTHRAQUINONES SYMÉTRIQUES



Acide anthraflavique.

DIOXYANTHRAQUINONES DISSYMÉTRIQUES



Alizarine.

Les dioxyanthraquinones symétriques sont au nombre de six : l'acide anthraflavique, l'acide isoanthraflavique, l'anthrurufine, la chrysazine, l'isoalizarine et la métabenzodioxanthraquinone.

Les dissymétriques sont la quinizarine, la xanthopurpurine, l'acide frangulique (?) et l'alizarine.

Aux différences de constitution de ces corps correspondent des différences dans les propriétés chimiques. Ainsi les dioxyanthraquinones dissymétriques donnent de l'acide phtalique par oxydation, de la purpurine par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, fixent de l'hydrogène sans perdre d'oxygène sous l'influence des réducteurs, et ne s'oxydent pas en présence d'une solution concentrée et bouillante de potasse (la α -anthropurpurine exceptée). Les symétriques ne jouissent d'aucune de ces propriétés. Elles s'oxydent en présence d'une solution de potasse, ne donnent pas d'acide phtalique par oxydation, etc.

Symétriques

ACIDE ANTHRAFLAVIQUE $\text{OH.OH} = 1.2'$. — Cet acide, découvert par Schunk, considéré par lui comme de la méthylalizarine, puis, par Liebermann, comme de la monoxyanthraquinone, a été définitivement rangé parmi les isomères de l'alizarine à la suite des travaux de M. Perkin. M. Rosenstiehl a démontré sa présence dans l'anthraflavone. On le prépare en traitant l'acide α -anthraquinone disulfoné par la potasse, ou l'acide métoxybenzoïque par l'acide sulfurique. On peut encore l'extraire de l'alizarine commerciale par l'eau de baryte bouillante.

En présence de l'acide azotique en excès, l'acide anthraflavique donne un produit nitré, l'acide tétranitranthraflavique; la soude en fusion donne de la flavopurpurine.

L'acide anthraflavique ne colore pas les tissus mordancés.

ACIDE ISOANTHRAFLAVIQUE. — Cet acide s'obtient par fusion de l'acide β -anthraquinone disulfoné avec de la potasse. On peut l'extraire par l'eau de chaux de l'alizarine brute. Il donne un éther diéthylique, un diacétate et un dérivé tétrabromé.

Il ne colore pas les tissus mordancés et, fondu avec de la soude, il fournit de l'anthrapurpurine.

ANTHRARUFINE (OH.OH = 1.4'). — Ce corps prend naissance en même temps que l'anthraflavine et la métabenzodioxyanthraquinone lorsqu'on chauffe l'acide méthoxybenzoïque avec l'acide sulfurique.

L'acide anthraquinone disulfoné fondu avec la potasse donne également de l'anthrarufine. Aussi s'en trouve-t-il dans l'alizarine du commerce.

Les paillettes jaunes obtenues sont facilement sublimes, elles se dissolvent dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge intense, sensible encore dans les solutions au $\frac{1}{10\ 000\ 000}$. Elle donne un diacétate et un produit nitré la *tétranitranthrarufine*.

La soude fondante donne de l'oxyanthrarufine.

CHRYSAZINE (OH.OH = 1 . 1' ou 1.3'). — On obtient la chrysazine en traitant l'acide α -anthraquinone disulfoné par la potasse, ou l'hydrochrysamide par l'acide azoteux et l'alcool.

Il se forme des aiguilles rouges, fusibles à 191°. Les solutions ne colorent pas les tissus mordancés. La chrysazine mise en digestion avec l'acide azotique donne naissance à un corps nitré; explosif, l'*acide chrysamini-*

que ou *tétranitrochrysazine*. Si l'action oxydante était prolongée, il se formerait de l'acide picrique.

Sous l'influence des réducteurs ce nouvel acide se transforme en *tétramidochrysazine* qui, en présence de l'acide azoteux, se convertit en dérivé azoïque.

On connaît encore la *tétranitramidochrysazine* ou *acide chrysamidique*, $C^{14} H^2 (Az O^2)^4 (Az H^2) (O H) O^2$.

La chrysazine bouillie avec de la soude en solution s'oxyde et donne de l'oxychrysazine, matière colorante isomère de la purpurine et se rapprochant au point de vue tinctorial de l'alizarine.

ISOALIZARINE. — C'est un corps mal étudié que l'on retire de la garance. Sa solubilité dans l'eau de baryte permet de la séparer facilement de l'alizarine.

Elle ne colore pas les tissus mordancés.

MÉTABENZODIOXYANTHRAQUINONE. — Ce corps s'obtient en même temps que l'acide anthraflavique et l'anthrarufine en chauffant l'acide métoxybenzoïque avec de l'acide sulfurique.

Elle est sublimable sans décomposition ; elle donne un diacétate et se transforme en isopurpurine par fusion avec la soude.

Dissymétriques

QUINIZARINE ($OH. OH = 1.4$). — Cette substance qu'on appelle encore *paradioxyanthraquinone*, s'obtient en traitant l'hydroquinone ou le parachlorophénol par l'anhydride phtalique et l'acide sulfurique.

Elle est soluble dans les alcalis en bleu ; l'acide carbonique la précipite de cette dissolution ; l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse à 140°, la changent en purpurine ; la poudre de zinc en anthracène.

L'acide iodhydrique étendu la transforme en hydrure.

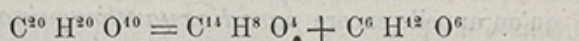
Fondue avec la soude, la quinizarine donne de l'oxy-chrysazine, avec l'acide sulfurique on obtient un acide quinizarinosulfoné.

XANTHOPURPURINE (OH.OH = 1.3). — Elle s'obtient en chauffant la purpurine avec l'acide iodhydrique ou le chlorure d'étain en solution alcaline ; en traitant la purpurinamide par le nitrite d'ethyle ; et enfin en chauffant l'acide xanthopurpurinocarbonique.

En présence des oxydants, elle fournit de l'acide phthalique et avec la potasse à l'ébullition, elle donne de la purpurine (exception déjà signalée). L'acide iodhydrique la convertit en hydroxanthopurpurine, en anthracène et en hydrure d'anthracène si l'action est longtemps prolongée.

Elle forme un diacétate, des éthers diméthylque et diéthylque, une dibromopurpuroxanthine, une dinitropurpuroxanthine et enfin une amidoxyanthraquinone ou xanthopurpurinamide.

ACIDE FRANGULIQUE (?). — La franguline, traitée par l'acide sulfurique étendu, se dédouble en acide frangulique et sucre.



C'est un corps cristallin et soluble dans la potasse en rouge cerise. Il forme un diacétate.

ALIZARINE ($\text{OH} \cdot \text{OH} = 1 \cdot 2$). — L'alizarine, matière colorante rouge de la garance s'y trouverait, d'après M. Rosenstiehl, à l'état d'acide alizarocarbonique. On en a fait la synthèse en traitant l'anthroquinone ou les anthraquinones dichlorée, dibromée dinitrée, diamidée et disulfonée par la potasse en fusion.

On la produit encore en chauffant la pyrocatéchine ou le gaïacol avec de l'anhydride phtalique en présence de l'acide sulfurique et en réduisant l'acide rufigallique par l'eau et l'amalgame de sodium.

Elle donne de l'acide phtalique par oxydation avec l'acide azotique, de la purpurine avec l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse. Fondue avec de la soude, elle donne des acides benzoïque et protocatéchique; de l'anthracène avec la poudre de zinc et par l'action combinée de la poudre de zinc et d'un alcali, un corps très instable que Liebermann avait nommé *désoxyalizarine*, et qui, d'après un travail récent de Rømer, serait du *dioxyanthranol* $\text{C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^3$. En présence d'une solution alcaline de chlorure stanneux, l'alizarine donne de la métoxyanthraquinone et une assez grande quantité d'un produit d'addition hydrogéné. L'acide azoteux la transforme en anthraquinone.

L'alizarine joue le rôle d'acide bibasique faible.

Elle forme des éthers, un alizarate de méthyle, d'éthyle et une méthylalizarine; un diacétate et un dibenzoate, etc.

En faisant passer un courant de chlore dans une solution d'alizarine dans le sulfure de carbone ou en trai-

tant l'alizarine par le perchlorure d'antimoine, on prépare l'alizarine monochlorée, $C^{14} H^7 Cl O^4$, l'alizarine dichlorée, $C^{14} H^6 Cl^2 O^4$, l'alizarine tétrachlorée, $C^{14} H^4 Cl^4 O^4$.

Les alizarines *mono*, *di* et *tétrabromées* s'obtiennent en traitant une solution sulfocarbonique d'alizarine par le brome ou le bromure d'iode.

Par l'action des vapeurs nitreuses sur l'alizarine, on obtient la mononitralizarine, $C^{14} H^5 (Az O^2) (O H)^2 O^2$ (orange d'alizarine du commerce). Chauffé avec de l'acide sulfurique et de la glycérine, puis réduit par la poudre de zinc, ce corps se transforme en bleu d'alizarine qui a été considéré comme de l'anthraquinoléinequinone dihydroxylée.

De l'alizarine dérivent deux amidoalazarines, $C^{14} H^6 (Az H^2) (O H)^2 O^2$ qui se préparent l'une par l'action de l'amalgame de sodium sur la nitroalizarine, l'autre en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'orange d'alizarine.

L'action de l'acide sulfurique fumant sur l'alizarine donne naissance à deux acides monosulfonés isomères, l'acide alizarinosulfoné et l'acide alizarinopurpurosulfoné. Le premier est beaucoup plus soluble que le second dans l'alcool, ce qui permet de les séparer. Par l'action de la soude en fusion ils régénèrent de l'alizarine mélangée quelquefois de purpurine.

L'alizarine, chauffée avec de l'ammoniaque à 180° , fournit un mélange de plusieurs amidoxyanthraquinones, $C^{14} H^6 (OH) (Az H^2) O^2$, d'amidimidodianthra-

quinone, $\text{Az H (C}^{14}\text{ H}^6 (\text{Az H}^2) \text{O}^2)^2$, et d'alizarinimide $\text{C}^{14}\text{ H}^6 (\text{Az H}) \text{O}^2$.

Industrie de l'alizarine

L'alizarine, matière colorante de la garance, a été découverte en 1826 par Robiquet et Colin ; la synthèse en a été faite en 1868 par Græbe et Liebermann. Ce produit, préparé industriellement, a supplanté complètement aujourd'hui l'alizarine de la garance, dont la culture est abandonnée.

Pour préparer l'alizarine artificielle, on part de l'anthracène brut obtenu par distillation fractionnée des goudrons de houille et convenablement purifié par des lavages à la benzine ou à l'essence de pétrole. Le résidu insoluble, turbiné puis chauffé dans une cornue à 205–208°, se concrète par refroidissement en une masse verte, ressemblant à de la paraffine et contenant jusqu'à 95 % d'anthracène pur.

L'anthracène brut est d'abord transformé en anthraquinone, c'est-à-dire soumis aux agents oxydants.

L'acide chromique et l'acide acétique, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide azotique mélangé à du bichromate de potassium, les peroxydes à une température élevée, ont tour à tour été recommandés pour la fabrication industrielle de l'anthraquinone. Aujourd'hui, on se sert le plus généralement de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium, employés en proportions exactement dosées pour n'oxyder que l'anthracène.

L'anthraquinone ainsi préparée est impure, colorée en brun, et exige une purification à peu près complète. A cet effet, on la mélange avec de l'acide sulfurique à 100°, en ayant soin d'agiter jusqu'à complète dissolution. Par refroidissement sur des tables de plomb, il se dépose des cristaux d'anthraquinone, baignant dans des eaux mères brunes renfermant les composés sulfonés des impuretés. On les sépare par filtration. Le produit gris obtenu, purifié une dernière fois par sublimation, contient 96 à 98 % d'anthraquinone pure.

L'anthraquinone, ainsi préparée pour donner de la dioxyanthraquinone ou alizarine, doit encore être soumise à des actions oxydantes énergiques.

Græbe et Liebermann la transformaient à l'origine en dérivé bromé ou chloré qui, traité par la potasse, échangeait ses atomes de brome ou de chlore contre des groupes hydroxyles. Aujourd'hui, on préfère préparer l'alizarine au moyen des acides sulfonés, par un procédé qu'ont recommandé Græbe, Liebermann et Perkin. La transformation de l'anthraquinone en dérivés sulfonés s'obtient par la méthode générale de Wurtz, Kekulé et Dusart.

L'anthraquinone, traitée par l'acide sulfurique à 40 ou 45 0/0 d'anhydride, se transforme suivant la température et la durée de l'action en acide anthraquinone monosulfoné ou disulfoné. Il faut autant que possible éviter d'élever la température au-dessus de 270°, sous peine de voir une partie notable de l'anthraquinone se décomposer.

La solution d'anthraquinone sulfonée dans l'acide sulfurique est versée par minces filets dans de l'eau tenant en

suspension de la craie, puis le sel de chaux formé est décomposé par du carbonate de soude.

Les anthraquinosulfites de sodium fondus avec de la soude caustique se transforment en monoxyanthraquinone et en dioxyanthraquinone avec un peu de flavopurpurine. Mais si l'action de l'alcali en fusion est prolongée il ne se forme que la dioxyanthraquinone ou alizarine.

Ces différentes réactions expliquent les colorations successives que l'on observe lors de la fusion avec la soude. La teinte orangée primitive se change peu à peu en bleu foncé par suite de la formation d'oxyanthraquinosulfite de sodium, puis en violet, lorsque l'alizarate de sodium prend naissance.

Avec l'acide anthraquinomonosulfoné, on obtient l'alizarine pure ou *alizarine pour violet*; les acides anthraquinodisulfonés fournissent plutôt un mélange d'alizarine, d'isopurpurine et de flavopurpurine, qui constitue l'alizarine pour rouge.

ALIZARINES BLEUE ET BRUNE. — L'alizarine traitée par des vapeurs nitreuses se transforme en nitroalizarine, dont les dérivés ont acquis dans ces derniers temps une certaine importance.

Ce nouveau corps, traité par un mélange de glycérine et d'acide sulfurique se transforme en une pâte liquide vendue sous le nom de bleu d'alizarine. Le produit sec et cristallisé dans la benzine donne des aiguilles violettes, à éclat métallique, fusibles à 270° insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Il jouit comme l'indigo de la

propriété d'être réduit en solution alcaline par le zinc et pourrait servir comme lui au montage des cuves.

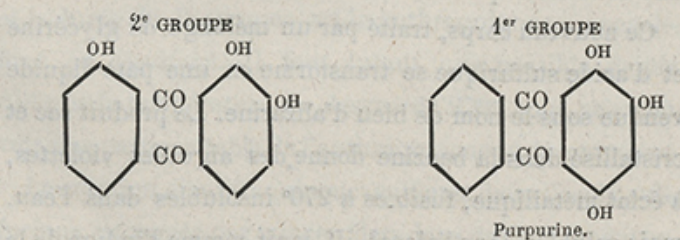
La nitroalizarine chauffée avec de la soude en présence d'un sel d'étain ou d'hydrosulfite de sodium laisse déposer un corps brun qui est le brun d'alizarine. Cette matière colorante fixée au ferricyanure ou à l'acétate de chrome donne des nuances claires, mode, gris ou olive solides.

TRIOXYANTHRAQUINONES

On connaît six isomères : la purpurine, l'isopurpurine, la flavopurpurine, l'oxychrysazine, l'anthragallol et l'oxyanthrarufine qui répondent toutes à la formule $C^{14}H^5(OH)^3O^2$.

Toutes sont dissymétriques, mais diffèrent par le groupement de leurs oxhydriles qui peuvent être dans le même noyau ou au contraire partagés entre les deux noyaux.

Nous pouvons diviser les trioxyanthraquinones en deux groupes d'après la place des OH dans la molécule. Cette division est d'autant plus naturelle que les propriétés générales de ces corps se modifient avec leur constitution.



Les trioxyanthraquinones du premier groupe renfermant leurs hydroxyles dans le même noyau donnent de l'acide phtalique par oxydation et perdent de l'oxygène par hydrogénation.

Celles du second groupe dont les hydroxyles sont partagés entre les deux noyaux ne donnent pas d'acide phtalique par oxydation et fixent de l'hydrogène sans perdre d'oxygène par hydrogénation.

Quatre trioxyanthraquinones sont bien connues. Ce sont la purpurine et l'anthragallol, d'une part; l'isopurpurine et la flavopurpurine de l'autre.

PURPURINE (OH.OH.OH.=1.2.4.)— La purpurine se trouve dans la garance. On la prépare en chauffant à 160° de l'alizarine ou de la quinizarine avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

On l'obtient encore en chauffant à 200° de la tribromanthraquinone et de la potasse; en traitant par la potasse l'acide alizarine purpurosulfoné; l'alizarine par l'acide sulfurique fumant puis par la potasse, et enfin en chauffant l'acide purpurocarbonique.

Il s'en produit de petites quantités quand on chauffe ensemble l'anhydride phtalique, le parachlorophénol et l'acide sulfurique.

La purpurine préparée par ces divers procédés est toujours mélangée d'alizarine. Pour séparer ces deux corps on fait passer un courant d'acide carbonique dans leur solution sodique, l'alizarine seule se précipite.

L'acide nitrique la transforme en acide phtalique, la poudre de zinc en anthracène. Les réducteurs, comme

le chlorure stanneux en solution alcaline, l'amalgame de sodium, le phosphore la convertissent en purpuroxanthine $C^{14}H^8O^4$, une température de 300° degrés en quinzarine.

La purpurine donne un éther diéthylique, un triacétate, une combinaison bromée $C^{14}H^7BrO^3$; une purpurinamide $C^{14}H^5(OH)^2AzH^2$ à laquelle on attribue la constitution $(OH.AzH^2.OH=1.2.4.)$ Le nitrite d'éthyle transforme cette dernière en purpuroxanthine.

ANTHRAGALLOL $(OH.OH.OH.=1.2.3.)$. — Ce corps se prépare en chauffant pendant 8 heures à 70° puis à 125° soit un mélange d'acide gallique d'acides benzoïque et sulfurique, soit du pyrogallol de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique.

L'acide nitrique l'oxyde et donne de l'acide phtalique, l'amalgame de sodium lui enlève OH pour y substituer H et le convertit en dioxyanthraquinone, peut-être en alizarine.

ISOPURPURINE. — On l'obtient en chauffant avec de la soude l'acide β -anthraquinone disulfoné ou bien à 135° l'acide isoanthraflavique dans les mêmes conditions. Elle se forme encore par fusion de la metabenzodioxyanthraquinone avec de la potasse.

L'oxydation donne de l'acide oxalique sans acide phtalique. Elle forme avec les acides acétique et benzoïque destriacétates et des tribenzoates, avec l'ammoniaque une isopurpurinamide $C^{14}H^5(AzH^2)(OH)^2O^2$. Cette dernière traitée par le nitrite d'éthyle donne de l'acide isoanthraflavique.

FLAVOPURPURINE. — Ce corps se prépare en faisant fondre l'acide β -anthraquinone disulfoné ou l'acide anthraflavique avec de la potasse.

Il forme un diacétate, un triacétate, un dibenzoate et une tribromoflavopurpurine.

OXYCHRYSAZINE. OXYANTHRARUFINE. — Ces deux matières colorantes ont été considérées comme identiques par certains auteurs et comme isomères par d'autres. Elles se préparent en faisant fondre la chrysazine, l'anthrarufine ou l'acide anthraquinodisulfoné avec de la potasse caustique.

Enfin Diehl a décrit une *trioxyanthraquinone* qu'il prépare en chauffant à 210° la soude avec de l'anthraquinone tétrabromée. Elle se différencierait des autres en ce qu'elle ne colore pas les tissus mordancés.

TÉTRAOXYANTHRAQUINONES

Elles répondent à la formule $C^{14}H^4(OH)^4O^2$.

On en connaît trois : la *rufiopine* ; l'*anthrachrysone* ; l'*oxypurpurine*, toutes symétriques.

RUFIOPINE. — Lorsque l'on chauffe de l'acide opianique ou hémipinique $C^{10}H^{16}O^6$ avec de l'acide sulfurique à 180° il se forme de la rufiopine.

Cette matière colorante se dissout en violet dans les alcalis ; elle colore les tissus mordancés et n'est pas altérée par fusion avec la soude.

ANTHRACHRYSONE. — On l'obtient par distillation sèche de l'acide métadioxybenzoïque symétrique, ou encore en faisant chauffer à 140° cet acide avec l'acide sulfurique. C'est un corps infusible à 320°, insoluble dans l'eau et peu soluble dans les dissolvants usuels.

La soude en fusion détruit l'anthrachryson.

OXYPURPURINE. — La potasse et la purpurine, chauffées à 240°, donnent l'oxypurpurine. On obtient ainsi de petites aiguilles infusibles à 290°, sublimables, solubles dans les alcalis en rouge.

Elle forme des dérivés acétylés.

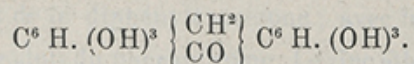
HEXAOXYANTHRAQUINONE

ACIDE RUFIGALLIQUE. — C'est le seul corps de ce groupe connu. On le considère comme symétrique, et on lui attribue la formule $C^6H(OH)^3(CO)^2.C^6H.(OH)^3$.

Il se produit avec élimination d'eau quand on traite par l'acide sulfurique l'acide gallique ou son éther éthylique. Le produit obtenu, cristallisé en aiguilles rouges, est soluble dans les alcalis en violet ou bleu et dans l'acide sulfurique en rouge. Chauffé avec l'acide azotique, il donne de l'acide oxalique et de l'acide carbonique. L'amalgame de sodium le transforme en alizarine. Le zinc et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent pas. La fusion avec la soude donne des dérivés diphenylés, de l'acide métadioxybenzoïque, de l'acide γ -oxyphtalique, des acides salicylique et oxytéréphtalique.

Il donne des éthers tétraméthylque, tétréthylque, hexéthylque, des hexacétates, etc.

L'acide iodhydrique donne des produits de réduction, entre autres la combinaison



ISOANTHRAQUINONE

L'isoanthraquinone, $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2$ a été obtenue par oxydation de l'isoanthracène, par l'acide chromique. Il se forme des aiguilles semblables à celles de l'anthraquinone, mais plus solubles dans l'acide sulfurique. Leur point de fusion est 211° , l'anthraquinone fond à 273 .

Fondues avec de la soude, elles donnent une masse bleue.

PHÉNANTHRAQUINONE

La phénanthraquinone $C^{12}H^8(CO)^2$ se prépare par l'action de l'acide chromique en solution acétique, ou mieux du chromate de potassium et de l'acide sulfurique sur le phénanthrène.

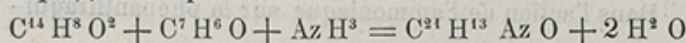
Elle se présente sous la forme de longues aiguilles jaunes fusibles à 198° , qui se volatilisent sans décomposition au-dessus de 360° , et se subliment en tables orangées.

La phénanthraquinone est à peine soluble dans l'eau froide; elle l'est un peu plus dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, elle se dissout très bien dans l'acide acétique glacial.

Les réducteurs la transforment très facilement en hydrophénanthraquinone, $C^{14}H^{10}O^2$, ce qui la distingue de l'anthraquinone difficilement réductible. Elle s'en distingue encore par sa solubilité dans les bisulfites alcalins avec lesquels elle donne des composés cristallisés.

L'acide chromique, le permanganate de potassium la transforment en acide diphénylique $C^{14}H^{10}O^4$. Une solution alcaline de manganate de potassium, ou simplement l'action prolongée d'une lessive alcaline concentrée, ou d'eau de baryte la transforment successivement en acide diphénylène glycolique $C^{14}H^{10}O^3$, en diphénylène acétone $C^{13}H^8O$ et en alcool fluorénique, $C^{13}H^9.OH$.

Distillée avec de la chaux sodée, la phénanthraquinone se décompose ; il se produit dans cette réaction du diphenyle, du carbonate de sodium, et de l'hydrogène. Si on opère cette calcination avec la chaux on obtient du fluorène et de la diphenylèneacétone ; avec la poudre de zinc il se produit du phénanthrène. Le zinc éthyle se combine à la phénanthraquinone. L'ammoniaque à une haute température s'y combine en différentes proportions avec élimination d'eau. En présence de l'ammoniaque, la phénanthraquinone se combine à un certain nombre d'aldéhydes (furfurol, hydrure de benzoyle, aldéhyde cuminique) ; il se sépare de l'eau :



Soumise à l'action du brome, elle donne naissance à un dérivé dibromé $C^{14}H^6Br^2O^2$.

L'acide sulfurique ne réagit pas sur la phénanthraquinone, mais à 100°, l'anhydride sulfurique la transforme en un acide disulfoné $C^{14}H^6(SO^3H)^2O^2$, qui ne donne pas de matières colorantes quand on le fond avec de la potasse.

NITROPHÉNANTHRAQUINONES. — On obtient une *mononitrophénanthraquinone* par l'action directe de l'acide azotique sur la phénanthraquinone. Trois formes isomériques du même corps ont été obtenues par l'oxydation à l'aide de l'acide chromique des trois nitrophénanthrènes.

L' α -dinitrophénanthraquinone se prépare par l'action sur le phénanthrène d'acide azotique fumant, mélangé ou non d'acide sulfurique. Les substances fortement oxydantes la transforment en acide dinitrodiphénylique.

$C^{14} H^8 (Az O^2)^2 O^4$; elle est réduite par le sulfure ammonique; quand on la chauffe avec la chaux sodée il se produit du diamidofluorène.

La β -dinitrophénanthraquinone se produit en petites quantités quand on prépare le corps précédent. Elle s'en différencie par une solubilité plus grande. L'oxydation la transforme en acide β -dinitrophénique.

PHÉNANTHRAQUINHYDRONE, $C^{28} H^{18} O^4$. — Ce corps s'obtient en chauffant un mélange de phénanthraquinone d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique.

DÉRIVÉS AMMONIACAUX DE LA PHÉNANTHRAQUINONE. —

Dans l'action de l'ammoniaque sur la phénanthraquinone, il se produit plusieurs composés :

La phénanthraquinonimide, $C^{14} H^8 \left\{ \begin{array}{l} O \\ Az H \end{array} \right.$

que les anhydrides acétique ou benzoïque transforment en un anhydride, $C^{28} H^{16} Az^2 O$ par élimination d'eau

La diphénanthrène azotide, $C^{28} H^{16} Az^2$.

La diphénanthrène oxytriimide, $C^{28} H^{16} Az^3 O$, qui se présente sous deux modifications isomériques.

La phénanthrène diimide, $C^{14} H^{10} Az^2 (?)$.

Ces trois derniers corps ont été obtenus et étudiés par Sommaruga. Leur constitution est très hypothétique.

Dans l'action de la méthylamine sur la phénanthraquinone en solution alcoolique, il se produit deux corps auxquels Zincke a attribué les formules et les dénominations suivantes :

- 1° Phénanthraquinone méthylimide, $C^{14} H^8 O(Az C H^3)$.
- 2° Phénanthraquinone diméthylimide, $C^{14} H^8 (Az C H^3)^2$.

Les combinaisons qui se forment quand on met la phénanthraquinone en présence de l'ammoniaque et de certaines aldéhydes, et dont il a été parlé plus haut, ont reçu de MM. Japp et Wilcock les noms de :

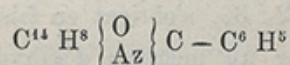
Furfurénylamidophénanthrol, $C^{19} H^{14} Az O^2$.

Phénanthrène benzalquine, $C^{35} H^{24} O$.

Benzénylamidophénanthrol, $C^{21} H^{13} Az O$.

Cuménylamidophénanthrol, $C^{24} H^{19} Az O$.

Quant à la constitution attribuée à ces corps, elle est exprimée par la formule suivante du benzénylamidophénanthrol.



OXYPHÉNANTHRAQUINONE. — Ce corps a été décrit par MM. Schultz et Simiensi sous le nom de *phénanthrolquinone*. Il répond à la formule $C^6 H^4 (CO)^2 C^6 H^3 O H$.

AUTRES QUINONES

Chaque carbure aromatique peut par oxydation donner naissance à plusieurs quinones. Nous ne décrirons pas toutes celles qui ont été préparées, il nous suffira de signaler les plus connues.

ISOPHÉNANTHRAQUINONE

Dans les eaux mères de la préparation de la phénanthraquinone, reste dissous un corps oléagineux répondant à la formule $C^{14} H^{10} O^2$, et que l'action prolongée de l'a-

cide chromique en solution acétique, transforme en une isophénanthraquinone, $C^{14}H^8O^2$, fusible à 156° .

MÉTHYLANTHRAQUINONE

Cette quinone qui répond à la formule $C^6H^3(CH^3)(CO)^2C^6H^4$, s'obtient en faisant réagir l'acide nitrique sur le méthylantracène.

Elle se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fusibles à $162-163^\circ$.

On a décrit ses dérivés dibromé et disulfoné.

L'*oxyméthylantraquinone*, $C^6H^4(CO)^2C^6H^3CH^3OH$ ($CH^3 : OH = 2 : 3$), s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange d'anhydride phtalique et d'orthocrésol. En remplaçant l'orthocrésol par le bromo-orthocrésol, on obtient la *bromoxyméthylantraquinone* qui, par l'action de la potasse caustique, se transforme en méthylalizarine.

On connaît trois *dioxyméthylantraquinones* répondant à la formule $C^6H^4(CO)^2C^3H(CH^3)(OH)^2$.

1° La *méthylalizarine* ($CH^3, OH, OH, = 2, 3, 4$) s'obtient en calcinant l'acide méthylantraquinone disulfoné, l'oxyméthylantraquinone ou mieux la bromoxyméthylantraquinone avec la potasse. Elle colore comme l'alizarine les tissus mordancés.

2° La *méthylquinizarine* ($OH, CH^3, OH = 1, 2, 4$) se prépare en chauffant un mélange d'hydrotoluquinone et d'anhydride phtalique avec de l'acide sulfurique.

3° L'*acide chrysophanique* se trouve dans les lichens (*parmelia parietana*, *squanaria elegans*) dans la rhubarbe, dans les racines du *rumex obtusifolius*, dans les

follicules de séné. On le prépare par l'oxydation d'une solution aqueuse de chrysarubine à l'air. C'est un acide énergétique. Il donne naissance à des éthers acétique et benzoïque, à des produits de substitution bromés, nitrés et amidés.

La *trioxyméthylantranthraquinone* $C^{14}H^4(CH^3)(OH)^3O$ se retire de la racine de rhubarbe et de l'écorce de nerprun.

On connaît un isomère de la méthylantranthraquinone qu'on désigne sous le nom d'*iso* ou d'*orthométhylantranthraquinone*, et qui est un produit accessoire de la fabrication de l'alizarine.

MÉTHANTHRAQUINONE

Cette quinone, qui répond à la formule $C^{15}H^{10}O^2$, se prépare par l'oxydation du méthanthrène $C^{15}H^{12}$ avec l'acide chromique et l'acide acétique.

L'acide sulfureux la transforme en une hydroquinone correspondante.

DIMÉTHYLANTHRAQUINONE

Ce corps, dont la formule est $C^{14}H^6(CH^3)^2O^2$, se produit quand on oxyde par l'acide chromique en solution acétique le diméthylantracène.

FLUORANTHÈNE QUINONE

La fluoranthène quinone se prépare en oxydant le fluoranthène par un mélange d'acides chromique et acétique. Elle a l'apparence de petites aiguilles rouges fusibles à 180° répondant à la formule $C^{15}H^8O^2$.

L'action prolongée de l'acide chromique la transforme en acide carbonique. Calcinée avec la chaux sodée, elle dégage du diphényle. L'acide sulfureux la transforme en fluoranthénhydroquinone.

Elle se combine avec le fluoranthène. La combinaison qui a pour formule $C^{15}H^8 \cdot 2 C^{15}H^{10}$, est décomposée par l'alcool et le bisulfite de sodium.

QUINONE $C^{16}H^{10}O^2$

C'est par l'oxydation du carbure $C^{16}H^{12}$, par l'acide chromique et l'acide acétique que l'on prépare cette quinone dont la formule est $C^{16}H^{10}O^2$ et à qui on n'a pas attribué de nom.

Elle se présente en aiguilles jaune d'or, fusibles à 110° , qui se polymérisent sous l'action de la lumière.

L'acide sulfureux la change en quinhedrone, l'acide iodhydrique ou le prothochlorure d'étain en hydroquinone; elle s'oxyde en solution alcaline et passe à l'état d'oxyquinone. L'ammoniaque la transforme en oxyquinonimide, $C^{16}H^9OH \left\{ \begin{array}{l} O \\ AzH \end{array} \right.$, qu'une solution de potasse ou un acide dilué décompose en ammoniaque et oxyquinone, et qui ne se forme pas quand on chauffe ensemble l'ammoniaque et l'oxyquinone.

De cette combinaison, on peut en rapprocher plusieurs autres: oxyquinone méthylimide, oxyquinone éthyylimide, oxyquinone phénylimide, oxyquinone orthotoluide, oxyquinone paratoluide, oxyquinone naphtalide, etc.

L'existence de ces combinaisons permet de rapprocher cette quinone de la phénanthraquinone.

L'oxyquinone se forme par l'action de la potasse sur la quinone. L'acide chromique la transforme en acides phtalique et benzoïque.

Si on expose au soleil une solution alcoolique de la quinone $C^{16}H^{10}O^2$, on obtient deux produits de polymérisation qu'on peut séparer par le chloroforme et qui se transforment en quinone normale par l'action de la chaleur.

CHRYSOQUINONE

Ce corps, dont la description clora cet exposé, a pour formule $C^{18}H^{10}O^2$. Il résulte de l'oxydation du chrysène par l'acide chromique. Il a l'aspect d'aiguilles orange fusibles à 235° . Calciné avec de la chaux sodée, il dégage de la phénylnaphtaline, $C^{16}H^{12}$. Le permanganate de potassium l'oxyde avec formation d'acide phtalique. Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore la transforment à 200° en dichlorochrysoquinone et décachlorochrysène. Si on fait agir sur elle la poudre de zinc et la potasse, elle se transforme en chrysohydroquinone.

Ses produits de substitution sont analogues à ceux des autres quinones.

L'oxyquinone se forme par l'action de la potasse sur la quinone. L'acide chlorhydrique la transforme en acide phthalique et benzoïque.

Si on expose au soleil une solution alcoolique de la quinone $C_{10}H_6O_2$, on obtient deux produits de polymérisation qu'on peut séparer par le chloroforme et qui se transforment en quinone normale par l'action de la chaleur.

Caractéristiques

Ces corps, dont la description ci-dessus est exposée, se trouvent dans l'acide chlorhydrique. Il résulte de l'oxydation du chrysanthème par l'acide chlorhydrique. Il a l'aspect d'aiguilles orangées, solubles à 233°. Celles avec de la chaleur solubles. Il dégage de la pyrocatéchine, $C_{10}H_6O_2$. Les permanganates de potassium l'oxyde avec formation d'acide phthalique. La peroxydure et l'oxychlorure de phosphore la transforment à 200° en dichlorochrysanthème et dichlorochrysanthène. Si on fait agir sur elle la poudre de zinc et la potasse, elle se transforme en chrysanthème.

Les produits de substitution sont analogues à ceux des autres quinones.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Généralités sur les quinones

Propriétés	1
Constitution	15

DEUXIÈME PARTIE

Etude des principales quinones

Benzoquinone.....	41
Toluquinone.....	59
Xyloquinone.....	61
Thymoquinone.....	63
Naphtoquinone.....	65
Anthraquinone.....	74
Isoanthraquinone	101
Phénanthraquinone	102
Autres quinones	105