

Bibliothèque numérique

medic@

**Pouchet, A. Gabriel. - Propriétés
générales des aldéhydes**

1883.

*Paris : A. Parent, imprimeur de
la Faculté de médecine, A.
Davy, successeur
Cote : 90975*

FACULTÉS DE MÉDECINE

8

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

DES

ALDÉHYDES

THESE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS POUR L'AGREGATION

(Physique et chimie)

PAR

A. Gabriel POUCHET

Docteur en médecine,
Licencié ès sciences physiques,
Chef du Laboratoire de chimie de l'hôpital Saint-Louis.



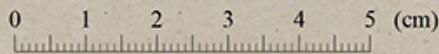
PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

A. DAVY, successeur

52, RUE MADAME ET RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 14

1883



PROPRIÉTÉS DE LA MÉDECINE

8

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

des aldéhydes

ALDÉHYDES

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS POUR LA MÉDAILLE

(Équivalent de l'École de médecine)

PAR

A. GÉRARD RONCHET

Docteur en médecine

Étudiant à l'École de médecine de Paris

Officier de l'Administration des Champs de l'École de Médecine de Paris



PARIS

A. PAINENT, IMPRIMEUR DE LA SOCIÉTÉ DE MÉDECINE

A. DVAL, éditeur

28, RUE MIVIOLLE ET 28, RUE MONTAIGU-TRINITÉ, 28

1888

CONCOURS D'AGRÉGATION

Physique et Chimie.

MEMBRES DU JURY:

Président : M. GAVARRET.

Juges : MM. REGNAULD.

MONOYER (de Lyon).

ENGEL (de Montpellier).

GARIEL (de l'Académie de médecine).

Secrétaire : M. BOURGOIN.

Secrétaire adjoint : M. PUPIN.

CANDIDATS:

PHYSIQUE.

MM. BAGNERIS.
BERGONIÉ.
DOUMER.
GUÉBHARD.
IMBERT.

CHIMIE.

MM. BLAREZ.
LINOSSIER.
POUCHET.
VILLE.

CONCOURS D'AGGREGATION

Établissements de Châlons

MEMBRES DU JURÉ

Président : M. GAVARRÉ

Secrétaire : M. LECANDU

Moniteur (de l'avenir)

Enseigneur (de l'Instruction)

Gérant (de l'Académie des médecines)

Secrétaire : M. HURGOC

Secrétaire adjoint : M. TURIN

COLLÉGIATE

Thiébaut, MM. BAGNÈRES, MM. H. AUBRY

BEHIGONNE, LIMOSSEAU, MM. BAGNÈRES

BONCHET, JONWER, MM. BAGNÈRES

CHABANNE, LIMOSSEAU, MM. BAGNÈRES

IMBERT, MM. BAGNÈRES

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

ALDÉHYDES

INTRODUCTION

Peu de corps donnent naissance à une aussi grande quantité de réactions et de dérivés que les aldéhydes et les acétones ; et si l'on songe que le nombre des composés de ces deux groupes, actuellement connus ou bien étudiés, ne forme qu'une faible partie de ceux dont la théorie permet de prévoir l'existence, on est conduit à donner une importance considérable, dans le cadre des combinaisons du carbone, aux groupes des aldéhydes et des acétones.

Envisagé dans sa plus large acceptation, le mot aldéhyde (alcool de hydrogenatum de Liebig) doit s'appliquer à tous les composés, quels qu'ils soient, engendrés par perte d'hydrogène, par une combinaison renfermant des oxhydryles alcooliques : c'est dire que nous comptons faire rentrer dans ce sujet les hydrates de carbone à fonction aldéhydique, les acé-

Pouchet.

1

tones, qui ne sont, en somme, que des aldéhydes d'alcools secondaires, les camphres et produits analogues, que l'on a tour à tour envisagés comme des aldéhydes et comme des acétones.

Mais en raison des caractères particuliers de ces derniers corps, nous en ferons l'objet d'une subdivision spéciale à la suite des acétones, comme les glucoses et produits analogues feront l'objet d'une subdivision spéciale à la suite des aldéhydes.

Nous en détacherons les quinones, qui sont placées par certains auteurs à la suite des aldéhydes aromatiques, ou comme un appendice aux acétones, et nous croyons devoir le faire pour les raisons suivantes :

La première et la plus importante consiste en ce que les corps susceptibles de donner les quinones par perte d'hydrogène sont des composés phénoliques : l'hydrogène phénolique se comporte, il est vrai, dans quelques cas, comme l'hydrogène alcoolique, mais il en diffère cependant essentiellement. Des recherches très récentes de MM. Meyer et Janny, recherches dont nous parlerons plus tard avec détail, au sujet de la réaction générale de l'hydroxylamine sur les acétones et les aldéhydes, ont montré que l'oxygène de l'oxhydryle phénolique n'était pas susceptible d'être modifié par l'hydroxylamine qui attaque au contraire, et enlève à l'état d'eau l'oxygène typique des aldéhydes et des acétones, en donnant un produit de substitution dans lequel cet oxygène est remplacé par un groupe azoté : rien de semblable ne se produit avec les quinones, et les auteurs espèrent utiliser cette propriété comme pouvant avec certitude servir à différencier les diacétones des quinones.

D'autre part, la grande stabilité du groupe oxygéné des qui-

nones les différencie nettement des aldéhydes et des acétones, dont le groupe oxygéné s'attaque, au contraire, avec la plus grande facilité : ainsi le chlore se substitue à l'hydrogène du radical hydrocarboné des quinones, laissant intact l'atome d'oxygène, et cela, quel que soit l'agent de chloruration employé.

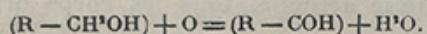
Nous laisserons donc de côté ce groupe de corps, qui a sa place bien mieux marquée à côté des phénols diatomiques, et nous adopterons dans l'étude de notre sujet les divisions suivantes :

- I. — Nature et constitution des aldéhydes et des acétones.
 - II. — Modes de formation et propriétés générales des aldéhydes.
 - III. — Métamorphoses des aldéhydes.
 - IV. — Appendice aux aldéhydes. Hydrates de carbone à fonction aldéhydique.
 - V. — Modes de formation et propriétés générales des acétones.
 - VI. — Métamorphoses des acétones.
 - VII. — Appendice aux acétones. Camphres. Carbonyles.
 - VIII. — Aldéhydes et acétones dans l'organisme animal et végétal.
-

CHAPITRE PREMIER

DÉVELOPPEMENTS THÉORIQUES SUR LES ALDÉHYDES, ACÉTONES ET FONCTIONS ANALOGUES.

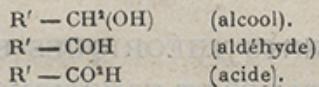
Définition. — Ainsi que l'étymologie le rappelle, une aldéhyde est un alcool deshydrogéné, — alcool deshydrogenatum, — ou partiellement oxydé, ce qui est la même chose :



Une aldéhyde peut se définir un alcool ayant perdu, en même temps que H^2 , ses propriétés spécifiques pour se convertir en une substance très oxydable, toujours capable de donner un acide organique par une oxydation légère comme celle produite par les sels d'argent, qui sont réduits, et de régénérer l'alcool primitif par voie d'hydrogénéation. Comme caractères secondaires, on peut dire que les aldéhydes, presque toujours, se combinent au bisulfite de soude pour donner une combinaison cristallisée, et s'oxydent au simple contact de l'air. Le plus souvent ces corps sont doués d'une odeur vive et persistante comme celle de divers parfums naturels, qui sont en effet essentiellement constitués par des aldéhydes (essences de cannelle, d'amandes amères, de reine des prés, de vanille).

Malgré la saturation théorique, ces éléments présentent, en fait, le caractère de corps incomplets ou non saturés pouvant

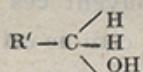
à tout instant fixer O²⁻ ou H² pour donner des corps saturés plus stables. C'est ainsi que les aldéhydes se trouvent comme des produits intermédiaires d'oxydation ou de réduction incomplète entre les alcools et les acides.



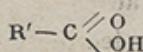
Formule et constitution de la fonction aldéhydique. — Les corps les plus variés par leurs propriétés physiques ou leur composition chimique peuvent être des aldéhydes. Au milieu de cette diversité existe donc toujours un ensemble de caractères indépendants, indélibiles, qui ne sont pas atteints par le pourcentage ou la condensation plus ou moins grande de la molécule et qui constituent la *fonction aldéhydique*.

Dans la chimie actuelle, tous les corps organiques sont ainsi caractérisés par une fonction dont on définit les propriétés générales et dont on donne une formule graphique, qui représente la relation des propriétés chimiques entre elles, comme une équation algébrique représente les relations existant entre diverses quantités.

Nous ne pensons pas qu'il ait été fait directement sur les aldéhydes des recherches de nature à établir leur constitution, mais celle-ci a pu être déduite de celle des alcools et des acides, parfaitement établie par les travaux de M. Würz. Les aldéhydes, en effet, dérivant des alcools

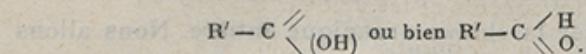


par perte de H², et conduisant aux acides

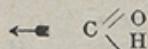


par addition d'oxygène, ou aux alcools générateurs par addi-

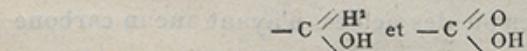
tion de H^2 . On est conduit, en partant de ces formules bien établies, et en considérant la situation intermédiaire et reversible des aldéhydes, à les formuler



L'existence du carbone diatomique étant fort douteuse, tous les chimistes se sont mis d'accord pour prendre la seconde de ces formules, dans laquelle on admet que la saturation partielle de l'oxygène par l'hydrogène dans l'oxhydrile —(O—H a cessé d'exister, pour donner lieu à un nouvel arrangement moléculaire permettant une saturation du carbone tétratomique complète, sinon très stable, puisque H^2 ou O'' pourront la détruire avec une grande facilité pour ramener l'aldéhyde à deux types extrêmes. Cette formule, d'ailleurs, est nettement établie par l'action de PCl_5 et de quelques autres réactifs qui enlèvent l'oxygène sans toucher à l'hydrogène et fournissent des dérivés bisubstitués. On peut donc admettre, d'après ce qui précède, que c'est le groupement



qui représente la fonction aldéhydique, et que l'introduction de ce radical dans une molécule organique quelconque par les réactions de la chimie, déterminera la formation d'une aldéhyde au même titre que l'introduction des radicaux



détermine la formation d'un alcool ou d'un acide.

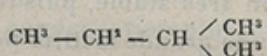
Classification. — Nomenclature. — Avec la nomenclature universellement admise en chimie organique et en l'absence

de toute convention particulière sur la classification, il est impossible de sérier systématiquement les aldéhydes.

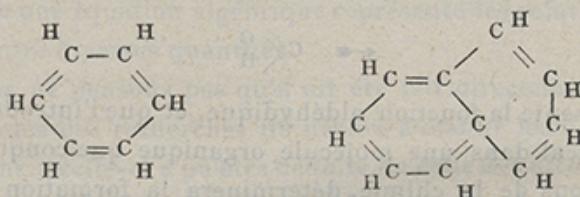
Théoriquement, l'introduction de la fonction aldéhydique dans un corps quelconque, engendrant une aldéhyde, sérier ces corps serait sérier la chimie organique entière. Nous allons cependant essayer de définir les rapports des aldéhydes avec les autres fonctions organiques.

Les hydrocarbures ont été divisés récemment par M. Schützenberger en carbures acycliques ou arborescents et en carbures cycliques ou à chaîne fermée.

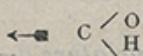
Les premiers sont les carbures de la série grasse, par exemple un hydrure d'amyle



et une infinité d'autres, qui, par des réactions appropriées, engendrent des alcools, des aldéhydes et des acides. Les seconds sont les carbures de la série aromatique, comme la benzine et la naphtaline

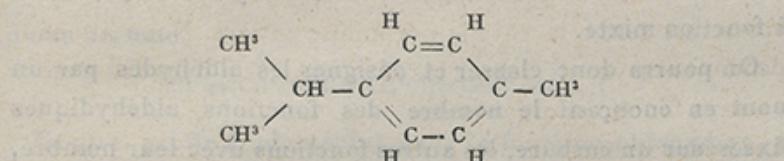


qui engendrent des phénols, mais en aucun cas ne peuvent donner des aldéhydes ou des acides, n'ayant aucun carbone qui dispose des trois atomicités libres nécessaires pour constituer la fonction



Toutefois ces deux séries d'hydrocarbures peuvent se com-

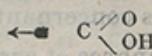
biner pour donner des composés mixtes, dans lesquels les chaînes fermées subissent la greffe de chaînes arborescentes on obtient ainsi des carbures tels que le cymène



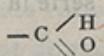
De tels carbures renfermant des fonctions de la série grasse ont un certain nombre des propriétés de cette série et peuvent donner, dès lors, des alcools, des aldéhydes et des acides.

Les modifications de saturation et d'isométrie que tous ces carbures peuvent subir n'altèrent en rien leur rôle vis-à-vis de la fonction aldéhydique.

Dans tous les cas, si à chacun des individus de l'infinité de carbures qui sont compris dans les trois classes ci-dessus, on enlève un atome d'hydrogène monoatomique, et qu'on le remplace par le radical aldéhydique monoatomique



selon la loi de la substitution, on obtiendra une monoaldéhyde simple, sans complication d'autre fonction. De même on pourra, aux carbures, enlever un second, un troisième.... un $N^{\text{ième}}$ atome d'hydrogène pour le remplacer par le radical



et on obtiendra ainsi des di, des tri, des N — aldéhydes.

On peut donc classer les aldéhydes simples comme les alcools mono, di, tri, polyatomiques. Mais de même qu'on peut substituer à l'hydrogène des hydrocarbures, une ou deux fonc-

Pouchet.

tions aldéhydiques, on pourra lui substituer en même temps que des radicaux caractéristiques des aldéhydes, des radicaux caractérisant les alcools, les phénols, les acides, les amines, les éthers, etc..., et on aura ainsi des aldéhydes complexes ou à fonction mixte.

On pourra donc classer et désigner les aldéhydes par un nom en énonçant le nombre des fonctions aldéhydiques fixées sur un carbure, les autres fonctions avec leur nombre, et, enfin, le nom complet du carbure portant ces fonctions avec l'indication des positions isomériques, au besoin.

On définit ainsi une aldéhyde, bien que ce soit au prix d'un nom composé souvent très long et compliqué.

Sur un même noyau carboné peuvent exister simultanément le radical aldéhydique et d'autres radicaux ; il y a là indépendance des fonctions ayant chacune leurs propriétés particulières.

Fonctions dérivées de la fonction aldéhydique. Acétones. — D'ordinaire en même temps que les questions relatives aux aldéhydes, on traite celles concernant les acétones, les quinones, les carbonyles et camphres et accessoirement les coumarines. Cet usage est fondé sur une grande similitude de propriétés et sur les rapports existant entre les formules.

Si les fonctions dont nous parlons se rapprochent des aldéhydes, nous devrons dériver facilement leurs formules de celle du radical aldéhydique. La série la plus voisine des aldéhydes est celle des acétones.

Si dans la formule

$$R' - \text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{cases}$$

d'une aldéhyde, on remplace H par sa valeur atomique (CH^2),

ou tel autre radical, jouant le même rôle que R' y existant déjà, on obtiendra la formule

la formule non certifiée est : $R' - C \begin{cases} / \\ \backslash \\ \end{cases} O$ comme ça, mais selon A. L. B. (moi, je suis pas sûr que c'est ça) c'est aussi le résultat de additions d'une acétone.

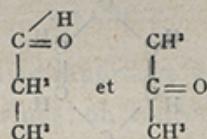
[$R' = (CH_3)^n (C_2H_5)^m (CH_3Cl)^p (CO_2H)^q$ etc...]. Je n'en sais rien.

Ce qu'il y a de fondamental dans la fonction aldéhydique, c'est le carbonyle.



lié d'une part à un radical hydrocarboné (plus ou moins compliqué par d'autres fonctions), et d'autre part à l'hydrogène, c'est un carbonyle primaire. Les acétones ont pour caractère théorique d'être des carbonyles à deux liaisons carbonées, des carbonyles secondaires.

Pour dénommer donc les deux corps isomères très simples,



l'un aldéhyde, l'autre acétone, on peut dire hydroéthylcarbonyle et méthylméthylcarbonyle. Ce n'est pas ici le lieu, dans une thèse sur les propriétés générales des aldéhydes, de discuter complètement la formule rationnelle des acétones; et en remarquant qu'elles dérivent de réactions parallèles à celles des aldéhydes (réaction de Piria), qu'elles se combinent aux bisulfites le plus souvent, et que le perchlorure de phosphore les attaque de la même façon, nous considérerons comme bien établie cette formule. De ces deux fonctions principales

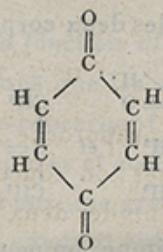
nous dériverons maintenant trois fonctions secondaires, les quinones, les coumarines et les carbonyles proprement dits qui, à notre sens, comme dérivés de carbures non saturés et capables de fixer de l'eau, pour engendrer des acides, sont très voisins des coumarines qui fixent, sinon de l'eau, au moins des hydrates alcalins.

Quinones. — Les travaux sur ce sujet ont fait adopter pour les quinones l'idée de deux fonctions acétoniques

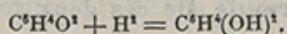


fixées simultanément sur deux points symétriques d'un carbure à chaîne fermée.

Prenant comme exemple le cas le plus simple, celui de l'anneau phénylique, la quinone de ce carbure serait :



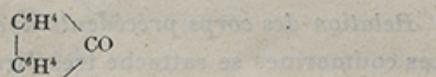
En plus d'une série de caractères acétoniques, notamment le mode de destruction par oxydation, les quinones, comme les acétones, ont la propriété de fixer de l'hydrogène et de le perdre par une oxydation légère; mais, par ce fait même que les fonctions $=\text{CO}$ de l'acétone sont incluses dans le cycle d'un carbure qui les affecte d'une partie de ses propriétés, ce sont des diphenols qui se forment.



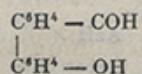
Il y a donc, comme nous l'avons dit plus haut, un lien de parenté assez étroit entre les quinones et les diphénols, nous n'avons pas, du reste, à insister sur leur constitution définitive.

Carbonyles. — De même qu'il y a des aldéhydes de carbures non saturés, par exemple l'acroléine, il y a des acétones de ces sortes de carbures, et dans le cas où une seule molécule de carbure non saturé s'unit au groupe =CO, on obtient des acétones qui, outre les propriétés générales de cette fonction, ont, de par la nature du carbure auquel elles sont liées, la propriété de fixer de l'eau pour donner des acides, à ces acétones particulières, M. Berthelot donne le nom de *carbonyles*.

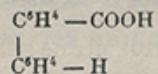
Le corps qui résume le plus nettement les propriétés des carbonyles est la diphénylène-acétone



dont la constitution se rapproche à la fois de celle des quinones et des coumarines ; on conçoit que l'hydratation de ce corps puisse fournir l'un des deux corps stables suivants :

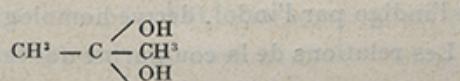


ou

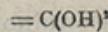


c'est le dernier qui se forme.

L'hydratation d'une acétone formée avec deux résidus carbonés saturés, comme l'acétone ordinaire $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$, ne peut mener forcément qu'au composé

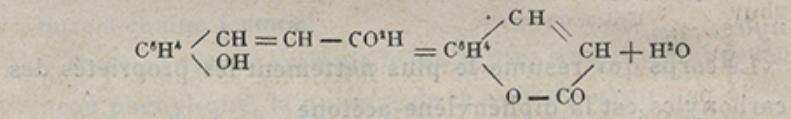


qui est instable, les groupes

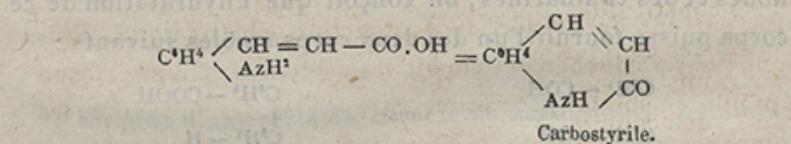


qu'on a cherché à constituer s'étant toujours détruits, sauf dans le cas de l'acide mésoxalique où il est un peu moins précaire.

Coumarines. — Les coumarines sont d'ordinaire classées parmi les corps aldéhydiques; elles contiennent, en effet, un groupe $=\text{CO}$. Ce sont, d'après Strecker, des anhydrides internes dérivés d'oxyacides. La coumarine ordinaire, qu'on peut prendre pour le type de cette classe de corps, résulte de la déshydratation de l'acide oxycinnamique (ortho)



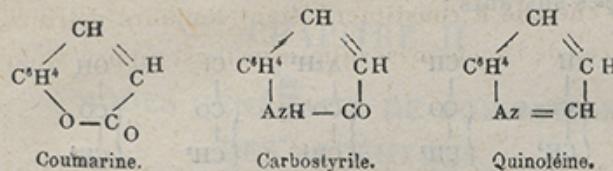
Relation des corps précédents avec la série pyridique. — A ces coumarines se rattache très directement, par ses propriétés et toutes ses analogies de fonction, le carbostyrile dérivé, de même, de l'acide orthoamidocinnamique.



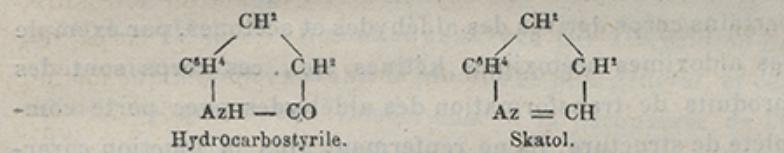
Cette relation est intéressante à noter, car si le carbostyrile présente d'étroites relations avec les coumarines, qui sont des corps à fonction d'acétone, il se rattache par des liens encore plus étroits à la série pyridique y compris le skatol, et à celle de l'indigo par l'indol, dérivé homologue.

Les relations de la coumarine qui fait partie de notre sujet,

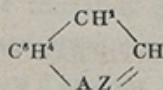
avec le carbostyrile et la quinoléine, base pyridique, sont représentées par les trois formules :



A ces corps correspondent l'hydrocarbostyrene et le skatol qui sont des hydrodérivés des précédents



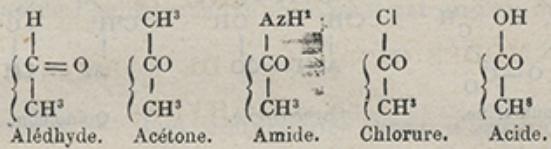
— Au premier degré d'homologie inférieure se trouve l'indol



qui nous amène à la série indigotique sur laquelle nous n'avons pas à insister.

En partant de l'étude de la fonction aldéhydique, nous avons pu y rattacher nettement les acétones, et d'une façon de moins en moins précise les carbonyles, les quinones, les coumarines. A partir de là, bien des corps pourraient encore être rattachés aux aldéhydes, corps qui par les carbostyryles nous entraîneraient dans les séries de l'indigo et de la pyridine. Mais alors nous nous écarterions trop de notre sujet, et, d'ailleurs, ce travail serait sans fin, car il faudrait étudier tous les corps qui renferment le groupe $=\text{CO}$ et forment, si nous pouvons nous exprimer ainsi, l'ensemble des fonctions carbony.

liques qui comprennent une grande partie des fonctions chimiques, comme le montrent bien incomplètement, les quelques types suivants :



Nous n'avons pas non plus à nous inquiéter ici de donner la formule ni d'indiquer la fonction qui a été attribuée à certains corps dérivés des aldéhydes et acétones, par exemple les aldoximes acétoximes kétines, etc... ces corps sont des produits de transformation des aldéhydes avec perte complète de structure, ils ne renferment plus la fonction caractéristique $=\text{CO}$; nous en traiterons dans les chapitres consacrés aux dérivés.

Il est à noter que les aldéhydes et les acétones sont des corps très réactifs, leur réactivité est due à la présence d'un atome d'hydrogène très facile à éliminer, ce qui leur donne des propriétés particulières. Ainsi, par exemple, les aldéhydes peuvent réagir avec des corps oxydants pour donner des dérivés oxydés, tels que les carboxylic acids. De plus, les aldéhydes peuvent réagir avec des corps réducteurs pour donner des dérivés réduits, tels que les alcohols. Ces propriétés sont très utiles dans la synthèse organique, car elles permettent de préparer de nombreux types de composés à partir d'éléments simples.

CHAPITRE II

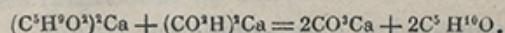
MODES GÉNÉRAUX DE FORMATION DES ALDÉHYDES

1° Les aldéhydes prennent naissance par l'oxydation mé-nagée des alcools : c'est là le procédé le plus général, et celui d'ailleurs qui amena Doeberiner à la découverte de l'aldéhyde ordinaire. L'hydrogène enlevé à l'alcool se sépare à l'état d'eau, et une aldéhyde prend naissance. Ce procédé n'est guère applicable toutefois qu'aux alcools normaux en raison de la facile destruction des alcools non normaux, surtout lorsque le nombre d'atomes de carbone du composé est assez grand.



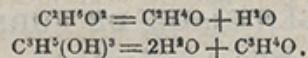
Le chlore peut être employé comme oxydant, mais on doit alors le faire agir en présence de l'eau, sans quoi il se forme des produits de substitution : une certaine quantité de l'acide correspondant à l'alcool prend naissance dans ces conditions ;

2° Par l'action d'une température élevée sur un mélange de formiate de calcium et du sel de calcium de l'acide correspondant à l'alcool dont on veut obtenir l'aldéhyde, il y a formation de carbonate et production de l'aldéhyde (Piria) ;



3° La déshydratation des glycols et de certains alcools po-
Pouchet.

lyatomiques donne également naissance à des aldéhydes; mais tandis que la déshydratation des glycols se fait aisément, celle des alcools polyatomiques donne des réactions en général beaucoup plus compliquées;

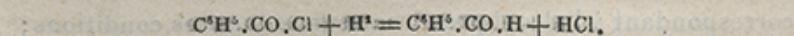


4° On obtient encore des aldéhydes par l'action de l'eau à haute température sur les alcools polyatomiques ou mieux sur leurs éthers bromhydriques ou chlorhydriques (Carius, Névolé, Linnemann).

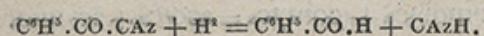
Un mélange d'éther chlorhydrique, d'eau et de nitrate de cuivre ou de fer fournit très facilement l'aldéhyde correspondant. Il y a très probablement oxydation par l'acide azotique du nitrate mis en liberté, soit par dissociation en présence de l'eau bouillante, soit par l'action de l'acide chlorhydrique devenu libre à la suite de la saponification de l'éther par l'eau bouillante.

A côté de ces méthodes générales d'obtention des aldéhydes viennent se placer les suivantes, plus spéciales aux aldéhydes de la série aromatique.

1° Action de l'hydrogène naissant sur les chlorures des radicaux acides : c'est ainsi que M. Lippmann a obtenu l'aldéhyde benzoïque.

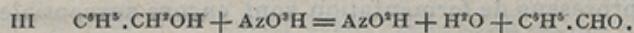
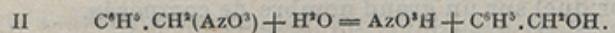
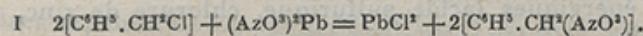


2° Action de l'hydrogène naissant, dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique sur les cyanures des radicaux acides : M. Kolbe a obtenu ainsi l'aldéhyde benzoïque mélangé à un peu de benzoïne.



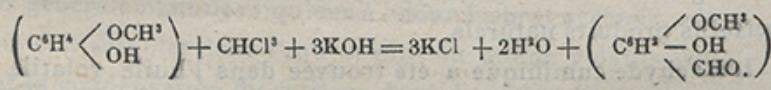
3° Oxydation par l'acide nitrique des alcools aromatiques

dans les conditions spéciales suivantes : *saponification des éthers nitriques par l'eau* : l'acide nitrique oxyde l'alcool au fur et à mesure de leur formation et produit l'aldéhyde. MM. Lauth et Grimaux, à qui est dû ce procédé, ont fait voir qu'il suffit de faire bouillir le chlorure de l'alcool (hydrocarbure chloré dans la chaîne latérale) avec du nitrate de plomb et de l'eau. La réaction se passe en trois phases.



4° Oxydation des hydrocarbures par le chlorure de chromyle en solution dans le sulfure de carbone : on obtient comme produit intermédiaire une combinaison directe de l'hydrocarbure avec $\text{CrO}_2^2\text{Cl}^2$, combinaison qui, décomposée par l'eau, donne l'aldéhyde. La séparation de l'aldéhyde doit être faite très rapidement, par suite de sa facile oxydation en présence de l'acide chromique qui se forme comme produit de la réaction (A. Etard).

5° Action de la potasse en solution aqueuse en présence du chloroforme sur les phénols : on obtient ainsi des composés mixtes, à fonction à la fois aldéhydique et phénolique. C'est ainsi que le galacol donne avec le chloroforme et la potasse de la vanilline.



Galacol.

Vanilline.

Les phénols polyatomiques, les acides phénols, tous les composés renfermant un OH phénolique donnent de la même façon, en présence du chloroforme et des alcalis, des composés à fonction aldéhydique.

Enfin les aldéhydes prennent encore naissance dans un grand nombre de réactions : c'est ainsi que l'oxydation de composés très complexes, tels que les matières albuminoïdes, la gélatine, le gluten, l'huile de ricin, etc., donne naissance à une certaine proportion d'aldéhydes diverses. La distillation sèche de la plupart des composés organiques fournit entr'autres produits des aldéhydes. Il en est de même de l'action des déshydratants énergiques (acide sulfurique, chlorure de zinc, acide phosphorique) sur un grand nombre de composés.

Les processus de fermentation sont encore susceptibles de donner lieu à la formation de composés aldéhydiques : c'est ainsi que M. Ossikowski a signalé la présence de l'aldéhyde cinnamique parmi les produits de la décomposition de la fibrine en présence du pancréas.

L'aldéhyde ordinaire se trouve dans l'alcool brut de betteraves, de pommes de terre, et dans l'alcool de garance.

Plus récemment encore, M. Reinke et MM. Loewe et Bokorny ont signalé la présence de substances aldéhydiques dans le protoplasma ainsi que dans les cellules végétales vivantes : il faut reconnaître toutefois que les méthodes employées par ces auteurs ne paraissent pas suffisantes pour établir avec certitude la nature aldéhydique des substances existant primitivement dans les matières végétales.

Un grand nombre d'aldéhydes existent toutes formées dans certains produits naturels.

L'aldéhyde cuminique a été trouvée dans l'huile volatile de ciguë vireuse, l'essence de cumin : les essences de fenouil, anis, badiane, estragon, renferment un isomère de l'aldéhyde cuminique ne possédant pas les propriétés des aldéhydes.

L'aldéhyde laurique existe dans l'essence de rue ; l'aldé-

hyde cinnamique dans les essences de canelle et de cassia ; l'aldéhyde pélargonique dans l'huile volatile de géranium ; l'aldehyde valérique dans l'essence de valériane ; la vanilline, dans la vanille ; l'aldéhyde salicylique, dans l'essence de reine des prés et les bourgeons floraux de certaines plantes du genre *spiraea*. Enfin, dans beaucoup de plantes on rencontre, sinon des aldéhydes toutes formées, du moins des substances capables de les donner facilement par leur dédoublement : l'aldehyde benzoïque, qui se trouve toute formée dans l'huile volatile de laurier-cerise, se produit encore par le dédoublement de l'amygdaline, glucoside existant dans les amandes douces ou amères ; et l'aldéhyde salicylique se produit également dans le dédoublement d'un assez grand nombre de glucosides, tels que salicine, saligénine, hélénine, populine, que l'on rencontre dans les bourgeons et les feuilles de certaines espèces de peupliers, saules, trembles. En résumé, les corps de nature aldéhydique sont très répandus dans le règne végétal, et cette fréquence peut, à bon droit, être rapprochée des synthèses totales que l'organisme végétal est susceptible de réaliser avec le carbone et les éléments de l'eau.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les aldéhydes de la série grasse sont généralement des liquides à odeur forte et spéciale, plus ou moins solubles dans l'eau et plus ou moins volatils, suivant la condensation du carbone dans la molécule. Leur saveur est à la fois douceâtre et piquante : les aldéhydes des alcools hexatomiques sont des corps solides, cristallisés, de saveur généralement sucrée, non volatils sans décomposition, et possèdent, de plus, certains caractères spéciaux qui légitiment leur classement en un groupe particulier. Cer-

taines aldéhydes peuvent être utilisées comme dissolvants de quelques métalloïdes, l'iode et le phosphore, par exemple, ou de diverses résines : telle est l'aldéhyde valérique.

Dans la série aromatique, les aldéhydes constituent le plus souvent des liquides huileux, à odeur agréable, aromatique, à saveur acre et brûlante, peu solubles dans l'eau, assez ou très solubles dans les dissolvants hydrocarbonés, et susceptibles de distiller sans décomposition, au moins dans le vide.

Ces corps sont, pour la plupart antiférentescibles et antiputrides par suite de leur action toxique sur les organismes inférieurs. Quelques-uns de ces composés actuellement connus sont solides, bien cristallisés : l'état solide se rencontre principalement chez les aldéhydes à fonctions mixtes et les composés de structure moléculaire compliquée. Les aldéhydes dihydroxylées sont généralement solides et cristallisables, et leur solubilité est plus grande. Il en est de même pour les di-aldéhydes.

Certaines réactions sont générales et caractéristiques de la fonction aldéhydique ; telles sont : la faculté de s'oxyder en donnant un acide, l'hydrogénéation et la transformation en alcool sous l'influence de l'hydrogène naissant, la formation de combinaisons directes, définies et bien cristallisées, avec les bisulfites alcalins.

Ce sont ces réactions générales et les composés intéressants qui prennent naissance dans certaines conditions particulières que nous allons étudier dans les chapitres suivants.

Il est à noter que les aldéhydes sont des corps très sensibles et instables, et que leur stabilité dépend de diverses conditions, dont la température, la pression, la nature de l'atmosphère, la présence d'oxygène, la concentration des aldéhydes, la nature des solvants, etc. Ces facteurs peuvent entraîner diverses réactions chimiques, telles que l'oxydation, la réduction, la polymérisation, la dégradation, la condensation, etc. Ces réactions peuvent être utilisées pour la préparation de diverses substances, telles que les acides, les alcools, les éthers, les amides, les nitriles, les sulfates, les sels, etc. Cependant, il est important de prendre des précautions pour éviter les réactions indésirables et dangereuses.

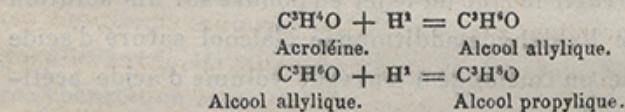
CHAPITRE III

MÉTAMORPHOSSES DES ALDÉHYDES

I. — ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT.

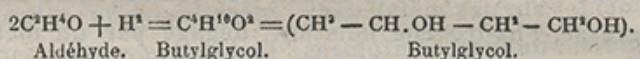
Les aldéhydes fixent l'hydrogène naissant obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur l'eau et se convertissent en alcools. Mais, et c'est là un fait très remarquable dans la série grasse, l'hydrogène naissant, dégagé par un métal en présence d'un acide, ne paraît pas effectuer cette réaction, bien qu'elle se produise le mieux dans un milieu acide; ainsi le chloral ou aldéhyde trichloré, traité par le zinc et l'acide sulfurique étendu, régénère simplement de l'aldéhyde sans donner d'alcool.

De plus, si cet alcool n'est pas saturé, il peut fixer lui-même de l'hydrogène et fournir l'alcool saturé de la série : l'acroléine donne ainsi l'alcool isopropylique en passant par l'intermédiaire de l'alcool allylique (cette réaction a cependant été récemment contestée par M. Claus).



Mais il est nécessaire, pour arriver à ce résultat, de prolonger l'action réductrice. Il se forme en même temps une combinaison désignée par Linuemann sous le nom d'acropinakone.

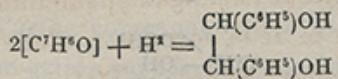
Cette action réductrice de l'amalgame de sodium est, d'ailleurs, toujours accompagnée de la formation d'une petite quantité d'alcools polyatomiques : Kékulé a isolé un butylglycol qui prend naissance dans la réaction de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde ordinaire, dans un milieu légèrement acide. Le fait de cette production d'une petite quantité d'un alcool polyatomique avec l'aldéhyde ordinaire peut s'interpréter, soit en admettant, dans une première phase de la réaction, la formation d'aldol sous l'influence du milieu acide; aldol qui, s'hydrogénant ensuite, se convertirait en butylglycol; soit en admettant l'hydrogénéation directe d'une aldéhyde polymérisée : on peut en effet concevoir que, dans ce cas particulier, une réaction puisse se produire suivant l'équation



La présence constante d'une petite quantité d'alcools polyatomiques dans les produits de réduction, par l'amalgame de sodium, de toutes les aldéhydes, semble légitimer cette dernière interprétation.

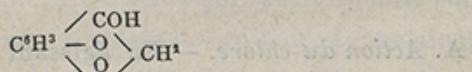
Dans la série aromatique, l'hydrogène naissant, dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique, ou par le fer et l'acide acétique, paraît agir sur les aldéhydes; toutefois, il est nécessaire d'opérer dans les conditions indiquées pour la première fois par Zinin lors de la préparation de l'hydrobenzoïne, c'est-à-dire de faire réagir le zinc ou le fer en poudre sur une solution alcoolique de l'aldéhyde additionnée d'alcool saturé d'acide chlorhydrique ou mélangé à un égal volume d'acide acétique cristallisables.

Ainsi traitée, l'aldéhyde benzoïque double sa molécule en fixant H^2 et fournit l'hydrobenzoïne que les recherches de M. Grimaux ont démontré être un glycol stylbénique.

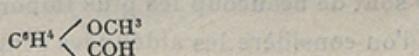


M. Baeyer, en soumettant le chlorure de phtalyle dissous dans l'acide acétique à l'action de l'hydrogène naissant dégagé par du magnésium introduit peu à peu dans le mélange, a obtenu, outre l'aldéhyde phtalique, un liquide plus volatil que cette aldéhyde et qui constituerait l'anhydride du glycol phtalique : ce composé, correspondant peut-être à la désoxybenzoïne, anhydride de l'hydrobenzoïne, nous semble devoir permettre de penser qu'il a pu se former dans cette réaction de l'hydroptaloïne, analogue à l'hydrobenzoïne, et que ce mode d'action de l'hydrogène naissant provenant de la réaction des acides sur les métaux est général dans la série aromatique. Néanmoins, l'action de l'hydrogène naissant provenant d'une source autre que l'amalgame de sodium n'a été bien étudiée que sur l'aldéhyde benzoïque.

Cette réaction, duplication de la molécule et adjonction de H^2 , est d'ailleurs assez habituelle pour les aldéhydes de la série aromatique et se produit même par l'action de l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium et l'eau. C'est ainsi que l'on obtient : l'*hydropipéroïne* $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^6$ avec l'aldéhyde pipéronylique ou méthylène protocatéchique

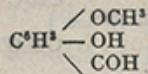


l'*hydranisoïne* $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^3$ avec l'aldéhyde anisique ou méthylparoxybenzoïque



l'*hydrovanilloïne* $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^6$ avec la vanilline ou aldéhyde méthylprotocatéchique

Pouchet.



l'*hydrocumoïne* $\text{C}^{20}\text{H}^{26}\text{O}^2$ avec l'aldéhyde cuminique, etc. La production de ces composés donne toujours lieu en même temps à la formation d'isomères : isohydrobenzoïne, isohydranisoïne, etc.

Pourtant, M. Friedel a fait voir que par une action méénagée de l'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium, on peut obtenir les alcools correspondants aux aldéhydes aromatiques.

L'hydrogène naissant fourni par l'action du zinc en poudre sur l'ammoniaque et agissant sous pression à une température de 30 à 40° a fourni à M. Lorin un assez grand nombre de produits parmi lesquels figurent l'alcool correspondant à l'aldéhyde et des ammoniaques composées.

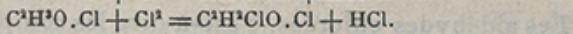
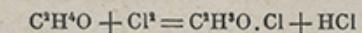
Avec les aldéhydes non saturées l'action de l'hydrogène peut aussi donner naissance à un mélange d'alcools : l'aldéhyde crotonique fournit, par exemple, un mélange d'alcools butylique et crotonylique (Lieben et Zeisel).

II. — ACTION DES CORPS HALOGÈNES SUR LES ALDÉHYDES.

A. *Action du chlore.* — En agissant sur les aldéhydes, le chlore donne naissance à une série de produits de substitution, parmi lesquels le groupe des *chlorals* et celui des *chloralides* sont de beaucoup les plus importants.

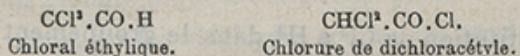
Si l'on considère les aldéhydes comme des hydrures de radicaux acides, on conçoit que le chlore puisse se substituer, soit à l'hydrogène typique, soit à l'hydrogène du radical; dans le premier cas, on obtient un dérivé qui n'est autre chose

que le chlorure d'acide correspondant à l'aldéhyde. Ensuite le chlore porte son action sur l'hydrogène du radical et donne des dérivés chlorés de ce chlorure.



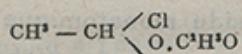
L'action du chlore n'est pas toujours aussi simple et régulière, ainsi l'aldéhyde butyrique donne immédiatement de l'hydrure de chlorobutyryle $\text{C}^4\text{H}^6\text{ClO} \cdot \text{H}$ différent du chlorure de butyryle $\text{C}^4\text{H}^7\text{O} \cdot \text{Cl}$.

Pour l'aldéhyde ordinaire, le composé trisubstitué est également un isomère du chlorure d'acide dichloré.



C'est à ces dérivés trisubstitués, jouissant d'ailleurs des propriétés des aldéhydes qu'a été donné le nom générique de chlorals. Ces corps sont susceptibles de fournir un assez grand nombre de produits d'addition.

Les aldéhydes peuvent se combiner directement aux chlorures d'acides (Simpson) et donner des éthers composés dont la production peut être réalisée d'autre part, comme l'a montré M. Wurtz, en faisant agir le chlore sec sur les aldéhydes : il se forme d'abord un chlorure d'acide qui réagit ensuite sur l'aldéhyde non transformée. L'aldéhyde ordinaire donne ainsi naissance à l'acéto-chlorhydrine d'éthylidène ou éther chloroacétique du glycol éthylidénique.



Dans d'autres circonstances, le produit de la réaction est un acide, le chlore se dégageant à l'état d'acide chlorhydrique : la réaction du chlorure de butyryle sur l'aldéhyde benzoïque

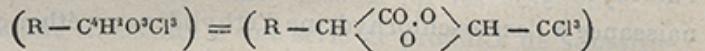
donne naissance à l'acide phénylangélique (Fittig et Bieber).

Les aldéhydes non saturées sont capables de fixer du chlore et fournissent l'aldéhyde bichlorée correspondant à la série saturée.

Les aldéhydes chlorées, c'est-à-dire les composés dans lesquels le chlore est substitué dans le radical, ne peuvent le plus souvent être obtenues que par des procédés indirects. Les aldéhydes monochlorées sont isomères avec les chlorures d'acides correspondants, mais s'en distinguent facilement par leurs propriétés. Les aldéhydes aromatiques peuvent fournir des dérivés correspondant aux positions ortho, para et méta.

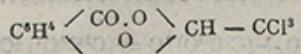
La substitution de Cl^3 à H^3 dans le groupement CH^3 d'une aldéhyde caractérise le groupe des *chlorals*. Ces composés, qui ont été bien étudiés surtout dans la série grasse, donnent des combinaisons avec l'alcool, le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, l'ammoniaque, les amines, etc., comme les aldéhydes.

Les chlorals se combinent directement aux acides alcools, comme l'ont montré Wallach et Th. Heymer puis Hunaeus, pour donner naissance aux composés désignés sous le nom de *chloralides* : ces corps sont représentés par la formule générale

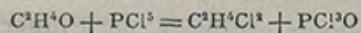


R représentant un résidu monatomique d'acide alcool dont une chaîne alcoolique et une chaîne carboxylique sont reliées aux éléments du chloral, avec élimination d'une molécule d'eau, dans le groupement $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3\text{Cl}^3$, comme le montre la formule développée. Les acides phénols peuvent également

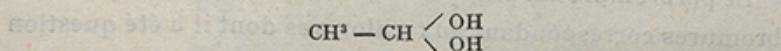
donner des chloralides : Hansen a obtenu le chloralide salicylique



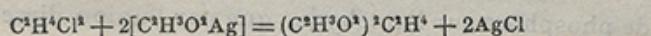
B. Action du perchlorure de phosphore. — Lorsque au lieu de faire agir directement le chlore sur les aldéhydes, on emploie comme agent de chloruration le perchlorure de phosphore, la réaction est très différente : deux atomes de chlore se substituent à l'atome d'oxygène de l'aldéhyde, et il se forme de l'oxychlorure de phosphore et un chlorure isomère des éthers chlorhydriques des glycols et des éthers chlorhydriques chlorés des alcools monatomiques. Cette réaction est une de celles qui ont fait envisager les aldéhydes comme les oxydes de radicaux diatomiques.



Le chlorure d'éthylidène qui se forme dans cette réaction est isomérique avec le chlorure d'éthylène obtenu par fixation directe de Cl_2 sur l'hydrocarbure diatomique C_2H_4 ; et, suivant Beilstein, identique avec le chlorure d'éthyle chloré : dans les séries supérieures, on obtient plusieurs isomères. Les chlorures formés dans ces conditions peuvent réagir sur les sels d'argent et permettent d'obtenir les éthers du glycol éthyldénique inconnu à l'état de liberté

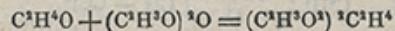


avec l'acétate d'argent on a l'équation



L'acétate d'éthylidène ainsi formé peut être envisagé comme

une combinaison d'aldéhyde et d'anhydride acétique, combinaison que Geuther a réalisée directement.



Se basant sur ce que, dans leurs réactions avec les sels d'argent, ces chlorures donnent des éthers renfermant deux radicaux acides, Limpricht les avait considérés, non pas comme des produits de substitution des aldéhydes, mais comme des chlorures de radicaux diatomiques.

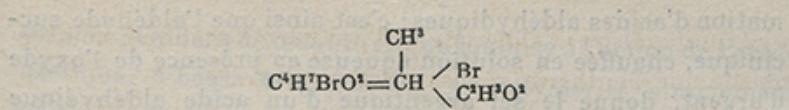
Intérêt pour les collégiens
C. Action de l'iode et du brome. — L'action directe de l'iode et du brome sur les aldéhydes fournit les bromures et iodures des radicaux acides correspondants. Les produits de substitution analogues à ceux que donne le chlore ont été peu étudiés.

Les bromals et le bromalide ont été étudiés et obtenus seulement avec l'aldéhyde ordinaire, par Pinner et Klimenko.

L'iodal, ou aldéhyde triiodée a été obtenu tout récemment par M. Lutz : il constitue de magnifiques aiguilles blanches à éclat nacré, à odeur analogue à celle du chloral et offrant, avec ce dernier, les plus grandes analogies. Glinsky avait déjà décrit une aldéhyde iodée obtenue par lui en faisant réagir l'aldéhyde chloré sur une solution d'iodure de potassium ; mais le composé décrit par cet auteur est liquide et correspond sans doute à l'aldéhyde mono ou di-iodée.

Le perbromure de phosphore donne avec les aldéhydes des bromures correspondant aux chlorures dont il a été question ci-dessus.

M. Tawildaroff a obtenu tant par l'action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde, que par l'union directe du bromure d'acétyle et de l'aldéhyde, une acétobromhydrine d'éthylène

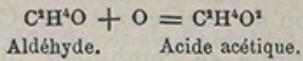


anologue à la combinaison chlorée correspondante obtenue par M. Wurtz, dans l'action du chlore sur l'aldéhyde.

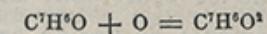
III. — ACTION DES OXYDANTS SUR LES ALDÉHYDES.

Toutes les monaldéhydes ont pour l'oxygène une affinité considérable : la plupart absorbent en effet directement l'oxygène atmosphérique et cette oxydation s'accompagne assez fréquemment de phénomènes physiques plus ou moins accentués. C'est ainsi que presque toutes les aldéhydes se colorent fortement à l'air en s'oxydant, que l'aldéhyde benzoïque ozonise l'oxygène de l'air pendant son oxydation et que les para et métaldéhyde sont phosphorescentes quand on les dissout dans la potasse alcoolique et qu'on expose la solution à l'air.

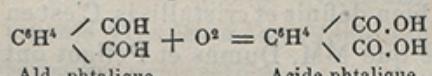
Le produit de cette oxydation est l'acide correspondant à l'aldéhyde.



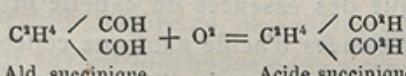
Aldéhyde. Acide acétique.



Ald. benzoïque. Acide benzoïque.



Ald. phthalique. Acide phthalique.



Ald. succinique. Acide succinique.

Les dialdéhydes et les aldéhydes complexes sont plus stables que les monaldéhydes et ne s'oxydent que sous l'influence d'actions énergiques. En ménageant cette action oxydante, on peut obtenir des oxydations partielles donnant lieu à la for-

mation d'acides aldéhydiques: c'est ainsi que l'aldéhyde succinique, chauffée en solution aqueuse en présence de l'oxyde d'argent, donne le sel argentique d'un acide aldéhydique
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOAg}$$

intermédiaire entre l'aldéhyde et l'acide succiniques.

Outre son action oxydante habituelle, l'acide azotique est susceptible de donner avec certaines aldéhydes, et dans des conditions particulières, des composés fort intéressants.

Dans la série aromatique, on obtient très facilement un dérivé nitré de l'aldéhyde par substitution du groupe AzO_2 à un atome d'hydrogène du radical. Ces aldéhydes nitrés sont généralement accompagnées d'isomères qui possèdent la propriété de ne pas former de combinaisons cristallisées avec les bisulfites. L'action des agents réducteurs donne lieu à la production de bases particulières, différentes de celles obtenues par l'action de l'ammoniaque et des amines, sur les mêmes aldéhydes: il en est de même de l'hydrogène naissant.

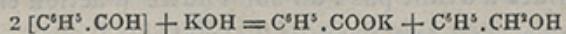
La production de ces dérivés nitrés n'est pas le seul fait intéressant de l'action de l'acide azotique. Certaines aldéhydes de la série aromatique se combinent directement, à basse température, aux éléments de l'acide azotique, et donnent des composés bien définis et cristallisés. C'est en se basant sur cette propriété que MM. Dumas et Péligot ont retiré l'aldéhyde cinnamique des essences de canelle et de cassia. Ces essences, additionnées d'acide azotique concentré, et abandonnées au froid, à l'abri de l'humidité, fournissent une masse cristalline d'azotate d'aldéhyde cinnamique $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_3^+$. Au contact de l'eau, ce composé régénère l'aldéhyde cinnamique inaltérée.

Dans la série grasse, on n'observe pas de pareilles combi-

naissons: l'aldéhyde cénanthylique soumise à l'action de l'acide azotique, à basse température, se polymérise simplement en fournissant le métœnanthol. La plupart des autres aldéhydes de cette série s'oxydent avec une grande énergie et quelques-unes, l'aldéhyde valérique, par exemple, donnent des dérivés nitrés des acides gras.

On obtient assez facilement des dérivés nitrés des aldéhydes de la série grasse en faisant réagir l'acide azotique fumant sur les aldéhydes chlorées.

L'action des alcalis, surtout à une température élevée, est oxydante. La potasse en fusion donne le sel de potassium correspondant à l'acide avec dégagement d'hydrogène. Pour beaucoup d'aldéhydes, notamment pour celles de la série grasse, cette réaction est accompagnée de la formation d'une quantité variable de l'alcool correspondant. Cette formation d'alcool accompagne toujours les produits de l'action oxydante d'une solution de potasse alcoolique.



En même temps, une partie de l'aldéhyde est résinifiée, s'il s'agit d'une aldéhyde grasse. Cette partie résineuse, soumise à l'action de la potasse fondante, donne des produits identiques à ceux fournis dans les mêmes conditions, par les résines naturelles, acides protocatéchique et paroxybenzoïque, orcine, pyrocatechine, résorcine, phloroglucine, etc.

La chaux agit sur les aldéhydes de la série grasse comme la potasse sur les aldéhydes de la série aromatique; on obtient de l'alcool et le sel de calcium de l'acide. M. Fittig, en étudiant cette réaction avec l'aldéhyde valérique, a en outre séparé du mélange des composés plus complexes paraissant appartenir à la série des éthers glycoliques de M. Vurtz: il est bon de

Pouchet.

5

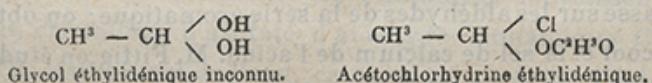
rappeler à propos de ce fait que certaines aldéhydes se polymérisent facilement en présence de composés alcalins dont l'action sur ces aldéhydes ne soit pas trop énergique.

Avec les aldéhydes de degré supérieur (dialdéhydes notamment) la potasse fondante donne le sel d'un acide monobasique et d'atomicité égale à celle de l'alcool duquel l'aldéhyde dérive.

IV. — ACTION DE L'EAU ET DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LES ALDÉHYDES.

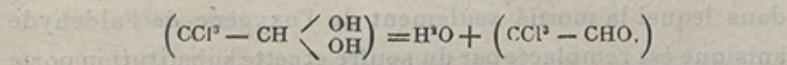
L'action de l'eau sur les aldéhydes est sans grand intérêt. On a pu constater une élévation de température par le mélange, en proportion convenable d'aldéhyde et d'eau, et M. Berthelot a étudié ce phénomène à l'aide de ses remarquables procédés calorimétriques : ce savant a constaté le dégagement d'une quantité de chaleur supérieure à celle relative au mélange de deux liquides n'ayant pas l'un sur l'autre d'action chimique bien notable, tels que l'eau et l'alcool ou l'acide acétique. M. Berthelot estime qu'il y a formation d'un hydrate d'aldéhyde qui serait comparable à l'hydrate de chloral.

D'autre part, la connaissance de dérivés du glycol éthyldénique porte à envisager la fixation d'une molécule d'eau sur une aldéhyde comme pouvant donner naissance à un glycol éthyldénique ou, en thèse générale, à un glycol contenant ses deux oxhydryles liés au même atome de carbone.



L'aldéhyde ordinaire serait en effet l'anhydride d'un tel glycol, et nous savons que toutes les fois que deux oxhydryles

se trouvent unis au même atome de carbone, il peut y avoir production et élimination d'une molécule d'eau sous les plus légères influences : dans le cas actuel, la combinaison d'eau et d'aldéhyde régénère l'aldéhyde par simple distillation, de même que l'hydrate de chloral ou glycol éthylidénique trichloré régénère, en se dissociant, le chloral ou aldéhyde trichlorée.

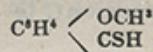


L'action de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes donne naissance à des composés plus intéressants et, pour la plupart, assez faciles à isoler. Ce gaz réagit directement sur la plupart des aldéhydes et fournit des composés dans lesquels l'oxygène de l'aldéhyde est remplacé par du soufre : ces composés sont désignés par la dénomination d'*aldéhydes sulfurées*. Dans la réaction qui sert à les produire, ces aldéhydes sulfurées se séparent le plus souvent à l'état de combinaisons formées par l'union d'une molécule d'hydrogène sulfuré à une molécule d'aldéhyde sulfurée, combinaisons comparables aux hydrates d'aldéhydes et aussi instables que ces dernières : l'addition d'acide chlorhydrique permet de dégager l'hydrogène sulfuré et d'obtenir l'aldéhyde sulfurée à l'état de pureté.

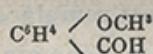
M. Pinner a obtenu une combinaison d'aldéhyde et d'aldéhyde sulfurée qu'il a décrite sous le nom de sulfaldéhyde ; et Schiff a préparé un oxysulfure d'œnanthylidène qui représente un produit de condensation sulfuré de l'œnanthol.

Pour la production de certains dérivés sulfurés, on est

obligé d'avoir recours à des procédés différents, comme par exemple la réaction du sulfhydrate d'ammoniaque sur les hydramides : c'est cette réaction qui a permis à M. Cahours de préparer, par l'action du sulfure d'ammonium sur l'anis-hydramide, le thioanisol



dans lequel la moitié seulement de l'oxygène de l'aldéhyde anisique est remplacée par du soufre et cette substitution porte sur l'oxygène aldéhydique, ce qui autorise à considérer comme générale cette réaction de H^2S sur les composés à fonction aldéhydique. Si nous nous reportons à la formule de l'aldéhyde anisique,

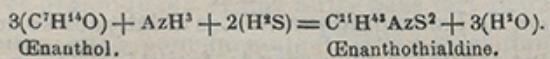
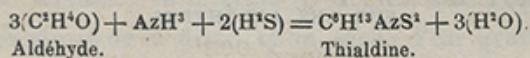


nous voyons que l'atome d'oxygène non remplacé par le soufre est uni à un groupe CH^3 et l'on sait, en effet, que ce composé est une aldéhyde éther : l'hydrogène sulfuré ne peut donc agir par substitution sur l'oxygène du groupe éther (OCH^3).

On utilise encore l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique d'hydramide : c'est ce procédé qui permet de préparer le thiofurfol $\text{C}^5\text{H}^4\text{SO}$ qui présente avec le furfurole, $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^2$, la même relation que le thioanisol avec l'aldéhyde anisique ; le soufre s'y substitue également à l'oxygène aldéhydique.

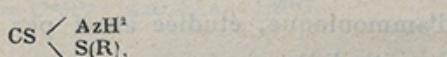
L'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium sur les composés, résultant de l'union des éléments de l'ammoniaque (AzH^3) aux éléments des aldéhydes de la série grasse, fournit des composés à la fois azotés et sulfurés qui ont reçu le nom générique de *thialdines*.

Les thioldines sont formées par l'union de trois molécules d'une aldéhyde avec 1 molécule d'ammoniaque et 2 molécules d'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il s'élimine 3 molécules d'eau.



Schiff, qui a étudié et décrit un assez grand nombre de ces bases sulfurées, les envisage comme des monamines tertiaires dans lesquelles 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 radicaux différents. Dans ces radicaux, le soufre existerait à l'état de sulfhydryle (SH), analogue à l'oxhydryle (OH). Ces bases ne sont pas, comme on le voit, des produits de réduction des aldéhydates ammoniques. Elles sont caractérisées par l'existence simultanée de l'azote et du soufre dans leur molécule.

Si l'on fait agir le sulfure de carbone sur les dérivés ammoniacaux des aldéhydes, en présence du sulphydrate d'ammoniaque, on obtient des composés qui ont reçu le nom de *Carbothialdines*, et que l'on peut encore préparer en faisant réagir les aldéhydes sur le thiosulfocarbamate d'ammonium. Ces composés peuvent être représentés par la formule générale



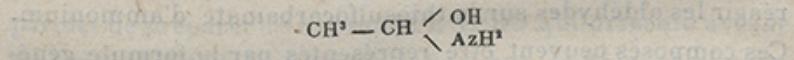
(R) représentant un résidu monatomique azoté du dérivé ammoniacal formé par l'aldéhyde. La constitution de ces composés n'est d'ailleurs pas encore établie avec certitude.

En remplaçant l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène sélénié,

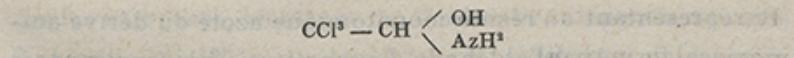
on obtient une série de composés analogues aux précédents, et dans lesquels le soufre est remplacé par du sélénium.

V. — ACTION DE L'AMMONIAQUE, DES AMINES ET DES AMIDES
SUR LES ALDÉHYDES.

A. *Action de l'ammoniaque.* — Les aldéhydes se combinent directement et avec la plus grande facilité à l'ammoniaque : les produits de ces combinaisons sont cristallisés et très solubles dans l'eau. Ils avaient été comparés tout d'abord aux composés mal définis que donne la réaction des métaux alcalins sur les aldéhydes : on pensait qu'ils résultaient du remplacement d'un atome d'hydrogène du radical aldéhydique par l'ammonium (AzH^4) ; mais les recherches de Schiff ont démontré que ces composés doivent être rapportés au type du glycol éthylidénique ; et cette façon d'envisager ces corps rend beaucoup mieux compte de leurs propriétés et de leurs réactions. Les combinaisons ainsi formées représentent les monamines des glycols dont les aldéhydes constituent les anhydrides : ainsi la combinaison d'aldéhyde acétique et d'ammoniaque est l'hydroxéthylidène amine



de même que la combinaison correspondante de chloral et d'ammoniaque, étudiée aussi par Schiff, est la trichlorhydroxéthylidène amine



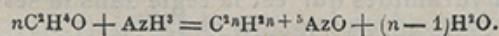
Des composés bien différents prennent naissance quand on laisse réagir pendant longtemps l'aldéhyde ordinaire sur de

l'ammoniaque en solution alcoolique; ou bien, s'il s'agit d'aldéhydes supérieures, en chauffant l'aldéhyde avec de l'ammoniaque alcoolique. Schiff a obtenu, par digestion prolongée de l'aldéhyde acétique avec l'ammoniaque alcoolique, une amine tertiaire, la *picoline* (C^6H^7) Az , que l'on retrouve dans les produits de la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques; et une autre base fort instable, l'*hydracétamide*, qui a pour formule $(C^2H^4)^3 Az^2$, et dont le chlorhydrate se décompose au contact de l'eau en fournissant une nouvelle base oxygénée, suivant l'équation



M. Lubavine a observé, en chauffant à 150° de l'aldéhyde valérique avec de l'ammoniaque alcoolique, la production de deux alcaloïdes volatils, la *valéridine* $C^{10}H^{19}Az$ et la *valéritrine* $C^{15}H^{27}Az$.

Des composés encore plus intéressants ont été désignés par Schiff sous le nom générique d'*oxaldines*: ce sont des bases oxygénées résultant de la combinaison, avec élimination d'eau, de 1 molécule d'ammoniaque avec un nombre variable de molécules d'aldéhyde. Dans le cas de l'aldéhyde ordinaire, la composition de ces bases est représentée par la formule générale $C^{2n}H^{3n-5}AzO$ et leur formation peut être expliquée par l'équation

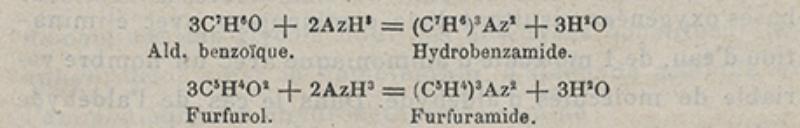


Des bases analogues ont été préparées également par Schiff avec d'autres aldéhydes de la série grasse: l'aldéhyde butyrique lui a fourni la dibutyraldine, et il est fort probable, pour ne pas dire certain, que des homologues supérieurs viendront encore s'ajouter à ces alcaloïdes.

La propriété la plus intéressante de ces composés réside dans leur déshydratation qui permet d'obtenir les bases de la série pyridique. — Schiff, Baeyer et Ador ont déjà obtenu la pyridine, la collidine et la paracollidine, la paraconicine et la paradiconicine, avec les dérivés ammoniacaux des aldéhydes acrylique, éthylique et butylique. Les cenanthonoxaldines ont donné des bases de la série quinoléique.

Les produits de condensation des aldéhydes fournissent aussi des bases sous l'influence de l'ammoniaque : M. Wurtz a obtenu la tricrotonylénamine en faisant réagir l'ammoniaque sur l'aldol. La dialdane a de même donné une base oxygénée, et comme le fait justement observer M. Wurtz, il n'est pas impossible que des corps de ce genre interviennent dans les synthèses naturelles des bases oxygénées.

Dans la série aromatique, les résultats obtenus ne sont pas moins remarquables; mais la réaction se passe d'une façon un peu différente : 3 molécules d'aldéhyde et 2 molécules d'ammoniaque s'unissent avec élimination de 3 molécules d'eau.



les produits de cette réaction forment un groupe spécial de composés qui ont reçu le nom générique d'*hydramides*. La formation des hydramides qui est la règle dans la série aromatique est au contraire une exception dans la série grasse : nous venons de voir que Schiffa obtenu l'hydracétamide (C_2H_4)³ Az^2 , mais en se plaçant dans des conditions particulières d'expérimentation, l'hydroénanthamide et l'hydrovaléramide ont été signalées également.

Les aldéhydes à fonctions mixtes sont elles-mêmes suscep-

tibles de donner des composés de ce genre ; le furfurol (aldéhyde alcool), l'aldéhyde salicylique (aldéhyde phénol), l'aldéhyde anisique (aldéhyde éther) donnent la furfuramide, l'hydrosalicylamide, l'anishydramide.

C'est Laurent qui découvrit le premier corps de ce genre, l'hydrobenzamide. Ces hydramides constituent des composés neutres, solides, cristallisés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, non susceptibles de se volatiliser sans décomposition. Par l'ébullition avec l'eau ou par l'action des acides étendus, plusieurs d'entre eux se décomposent en régénérant de l'aldéhyde et donnant un dégagement d'ammoniaque : tels sont l'hydrobenzamide, l'hydrosalicylamide et la furfuramide. Dans ces mêmes conditions, d'autres, comme la cuminhydramide et l'anishydramide, n'éprouvent aucune décomposition.

Une propriété très remarquable de ces composés est la suivante : quand on les maintient pendant quelque temps à une température supérieure à leur point de fusion ou bien quand on les traite par la potasse étendue bouillante, les hydramides se convertissent en véritables alcalis isomères par une simple transposition moléculaire : ainsi l'hydrobenzamide se transforme en amarine [tritoluylène diamine $(C^6H^3 \cdot CH^3)^3Az^1$], l'anishydramide en anisine $(C^7H^5 \cdot OCH^3)^3Az^1$, la furfuramide en furfurine $(C^5H^4)^3Az^2$. On n'a pas encore observé cette métamorphose avec l'hydrosalicylamide et la cuminhydramide : nous venons précisément de voir que ces hydramides présentent aussi une stabilité bien plus grande vis-à-vis des actions d'hydratation. L'alcaloïde isomère qui a pris naissance est devenu incapable de régénérer l'aldéhyde primitive par ébullition avec l'eau ou les acides étendus : le radical aldéhydique s'est transformé en radical alcoolique ou phénolique.

Traitées par l'hydrogène sulfuré, les hydramides donnent des aldéhydes sulfurées (Cahours) : cette réaction est comparable à l'hydratation effectuée par l'eau bouillante ou les acides étendus bouillants, et il y a de plus substitution du soufre à l'oxygène aldéhydique par suite de l'affinité particulière que présentent les aldéhydes pour cette substitution.

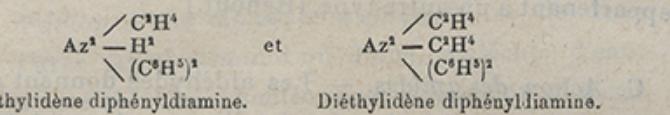
Ce fait permet d'expliquer la transformation par l'hydrogène sulfuré qui a lieu à froid, tandis que la simple hydratation exige le concours d'une élévation de température. Les hydramides une fois transformées en alcaloïdes isomères ne régénèrent plus d'aldéhydes sulfurées sous l'influence de l'acide sulfhydrique.

B. Action des Amines. — Les aldéhydes forment avec les amines des combinaisons analogues à celles qui viennent d'être signalées : ces combinaisons, comparables aux diamines secondaires, comme l'a montré Schiff, se font par l'union directe de l'amine à l'aldéhyde avec élimination d'eau. L'œnanthroïde et l'amylamine donnent ainsi la diœnanthylidène diamyldiamine $(C_7H^{14})^2Az^2(C_8H^{14})^2$, l'aldéhyde benzoïque donne la dibenzylidène diamyldiamine.

Schiff a fait voir que la réaction de l'aniline sur les aldéhydes est générale et capable de servir à caractériser la fonction aldéhyde. Il y a, comme dans le cas précédent, élimination d'eau, et il se forme des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols.

Les aldéhydes acétique, benzoïque, cuminique et cinnamique sont susceptibles de fournir deux amines, l'une contenant encore deux atomes d'hydrogène, la seconde ayant tous ses atomes d'hydrogène remplacés par des radicaux hydrocar-

bonés : l'aldéhyde acétique donne par exemple les deux composés,



Les aldéhydes valérique et œnanthylique ne donnent que le dérivé correspondant à la combinaison diéthylidénique.

Les combinaisons des aldéhydes avec l'aniline et la rosaniline ont une très grande importance au point de vue de la production des couleurs artificielles. M. Lauth le premier avait signalé la production d'une couleur violette dans l'action de l'aldéhyde sur l'aniline et avait appelé ce produit violet à l'aldéhyde. Schiff a étendu cette observation à la rosaniline ainsi qu'à la toluidine, l'éthylaniline et aux autres aldéhydes. Il a également constaté la formation de bases composées en faisant réagir les aldéhydes sur la conicine, la morphine et la strychnine. Certaines de ces combinaisons ont des caractères basiques assez faibles, il en existe même, telles que la diœnanthylidène diparacrésyldiamine et la diœnanthylidène diamyldiamine, obtenues par Schiff en faisant réagir l'œnanthol sur la paratoluidine et sur l'amylamine, qui sont complètement dénuées de propriétés basiques. Ce caractère est même assez général pour les dérivés de l'aldéhyde œnanthilique.

L'orthonitrobenzaldéhyde traitée par du sulfate d'aniline et du chlorure de zinc pendant 10 heures à 100° se condense et il se fait, comme dans la condensation des para et métadérivés de O. Fischer, une leucobase isomère, le triamidotriphényleméthane $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^3$.

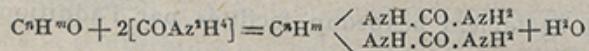
La salicylaldéhyde, de même, chauffée 40 heures à 120° avec du sulfate d'aniline et du chlorure de zinc donne une

base qui, cette^e fois, est oxygénée et renferme $C^{19}H^{18}Az^2O$ appartenant à un autre type. (Renouf.)

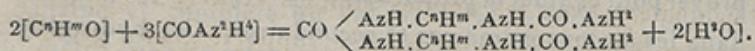
C. Action des amides. — Les aldéhydes donnent avec les amides des combinaisons cristallisées, et constituées par l'union de deux molécules d'amide et d'une molécule d'aldéhyde avec élimination d'eau : l'addition d'une trace d'acide chlorhydrique au mélange de l'amide avec l'aldéhyde favorise singulièrement la combinaison qui, dans ces conditions et pour certaines aldéhydes, peut même devenir instantanée. Cette réaction tout aussi générale que les précédentes s'accompagne également avec les amides simples et avec les amides complexes. Les composés formés se rapportent aux glycols dont les aldéhydes sont les anhydrides : l'oxygène aldéhydique est éliminé à l'état d'eau et deux groupes monatomiques viennent prendre sa place.

Les composés les plus intéressants de cette classe sont les produits formés par l'action des aldéhydes sur l'urée et les urées composées. Laurent et Gerhardt ont observé la première réaction de ce genre et étudié la benzoyl uréide provenant de l'union de trois molécules d'aldéhyde benzoïque avec quatre molécules d'urée et élimination de trois molécules d'eau, composé qui, d'après Schiff, serait un mélange de diverses uréides. C'est ce dernier observateur qui a surtout fait connaître les uréides aldéhydiques : il a décrit les uréides formées par les aldéhydes oenanthylique, benzoïque, acétique, salicylique. Ses travaux ont montré que dans l'action d'une aldéhyde sur l'urée on obtient des combinaisons diverses, constituant des urées condensées, suivant les proportions des substances mises en présence et les conditions de la réaction.

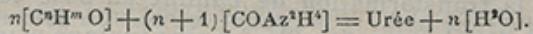
Ainsi lorsqu'on fait réagir une aldéhyde sur des solutions aqueuses ou alcooliques d'urée, on obtient des diurées provenant de l'union d'une molécule d'aldéhyde et de deux molécules d'urée avec élimination d'une molécule d'eau. CⁿH^mO étant une aldéhyde quelconque, la réaction se passe suivant l'équation



En faisant réagir la même aldéhyde sur l'urée en poudre, on obtient une triurée par l'union de deux molécules d'aldéhyde avec trois molécules d'urée et élimination de deux molécules d'eau. L'équation devient



Si l'on fait réagir un excès d'aldéhyde sur les urées précédentes on peut obtenir des tétra-urées et des hexa-urées. La production de ces urées condensées est représentée par la formule générale.



Les formules ci-dessus donnent une idée de la constitution de ces uréides complexes : l'oxygène aldéhydique est enlevé à l'état d'eau, en s'unissant à deux atomes d'hydrogène, de deux molécules d'urée, et le résidu hydrocarboné diatomique de l'aldéhyde soude les restes des deux molécules d'urée en donnant naissance à la diuréide aldéhydique. Cette diuréide et une nouvelle molécule d'urée venant à réagir sur une autre molécule d'aldéhyde, la même interprétation permet d'expliquer la formation d'une triuréide par la liaison de la diuréide primitive à l'urée au moyen du reste diatomique d'aldéhyde, et cette réaction continuant peut donner naissance aux uréides aldéhydiques plus condensées.

L'urée correspondant à l'aldéhyde ordinaire fait exception, elle se forme par l'union d'une seule molécule d'aldéhyde éthylique avec une seule molécule d'urée et élimination d'une molécule d'eau.

Les aldéhydes se comportent encore avec les éthers carboniques comme avec les amides et la formation des combinaisons est également beaucoup facilitée par l'addition d'une très légère quantité d'acide.

Réaction de Schiff. — L'action exercée par les aldéhydes sur les amines étant très énergique, Schiff a cherché à l'employer pour évaluer la proportion d'hydrogène typique contenu dans les amines primaires et secondaires. Cet hydrogène se trouvant remplacé par le résidu hydrocarboné diatomique de l'aldéhyde, tandis qu'il sert à former de l'eau avec l'oxygène de cette aldéhyde ; on conçoit qu'en cherchant à apprécier les conditions dans lesquelles cette formation d'eau cessera, par suite de la transformation de l'amine en base tertiaire, on puisse évaluer la quantité d'hydrogène typique primitivement contenue dans l'amine et ayant servi à former de l'eau avec l'oxygène fourni par l'aldéhyde.

En mettant l'aldéhyde et l'amine en solution dans la benzine ou tout autre véhicule insoluble dans l'eau, la formation d'eau aux dépens de l'oxygène de l'aldéhyde et de l'hydrogène typique de l'amine sera accusée par la production d'un louche dans la liqueur ; si l'on ajoute à cette liqueur un corps très avide d'eau, du chlorure de calcium fondu, par exemple, ce sel s'emparera de l'eau formée, et après quelque temps d'agitation, la liqueur surnageante sera redevenue limpide. Enfin, lorsque l'hydrogène typique de l'amine sera complètement éliminé à l'état d'eau et remplacé par le résidu hydro-

carboné de l'aldéhyde, la formation d'eau n'aura plus lieu par l'addition d'une nouvelle quantité de la solution renfermant l'aldéhyde et l'apparition d'un trouble au moment du mélange des liquides cessera également.

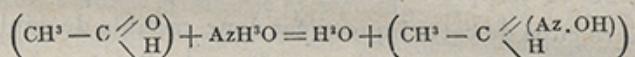
C'est sur les considérations précédentes que Schiff a basé son procédé de dosage. Parmi les aldéhydes, il prend de préférence l'œnanthol qui agit presque instantanément sur les amines à la température ordinaire, et qu'il est assez facile de se procurer dans un état de pureté satisfaisant.

L'expérience lui ayant appris que 69 cc. 5 d'œnanthol contiennent une quantité d'oxygène correspondant à un atome d'hydrogène, il fait dissoudre ce volume de l'aldéhyde dans de la benzine et complète un volume total de 100 cc. ; chaque centimètre cube de cette liqueur est donc capable de déplacer 1 centigramme de l'hydrogène typique de l'amine pour le transformer en eau.

Schiff dissout d'autre part dans de la benzine, de 2 à 4 grammes de l'amine à essayer, ajoute à cette dissolution un peu de chlorure de calcium fondu, et y verse goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, la solution titrée d'œnanthol. L'eau formée par suite de la réaction, produit un louche dans la liqueur ; mais cette eau se trouvant rapidement absorbée par le chlorure de calcium, la liqueur redevient limpide. Lorsque l'addition de la solution aldéhydique cesse de produire ce trouble, la réaction est terminée. Connaissant le poids moléculaire de l'amine soumise à l'essai, et le volume de la solution d'œnanthol employé, un simple calcul de proportion permet d'évaluer la quantité d'hydrogène typique contenu primitivement dans la molécule de l'amine.

D. Action de l'hydroxylamine sur les aldéhydes. — En tra-

tant du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse, par une quantité strictement suffisante de potasse et ajoutant une aldéhyde au mélange refroidi avec soin, MM. Meyer et Janny et M. Pétraczek ont obtenu, par élimination d'eau, des dérivés fort bien définis, résultant du remplacement de l'oxygène aldéhydique par le résidu (Az O H) de l'hydroxylamine ; ils ont donné à ces composés le nom générique d'*aldoximes*. Les travaux de ces auteurs ont montré que cette réaction est générale quoiqu'elle ait lieu plus difficilement avec les aldéhydes aromatiques. En prenant par exemple la réaction de l'hydroxylamine sur l'aldéhyde ordinaire, ce qui est le cas le plus simple, on a l'équation.



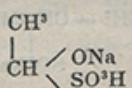
Les aldoximes réagissent violemment sur le chlorure d'acétyle et sur une lessive de soude ou de potasse.

Les recherches actuellement en cours d'exécution, permettront sans doute de déterminer la relation du groupe résidual (Az O H) vis-à-vis de l'atome de carbone et de savoir si l'on peut envisager ces composés comme des dérivés nitrosés des aldéhydes. Quelques résultats ont déjà été obtenus dans cette voie par MM. Meyer et Janny à propos des combinaisons correspondantes produites par les acétones. Quoi qu'il en soit, la théorie permet de prévoir des isomères de ces composés.

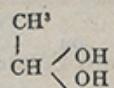
VI. — ACTION DES BISULFITES SUR LES ALDÉHYDES

A. Bisulfites alcalins. — Les bisulfites alcalins donnent avec les diverses aldéhydes des composés cristallisés, presque insolubles dans les solutions concentrées des bisulfites, solu-

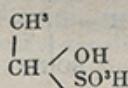
bles dans l'eau, et facilement décomposables par les acides et les alcalis en régénérant l'aldéhyde. Cette propriété est commune à un grand nombre d'acétones. La formation de ces composés est d'un grand secours pour la séparation et la purification de la plupart des aldéhydes. Elle est de plus, par suite de sa généralité, un des principaux caractères de la fonction aldéhydique et se retrouve jusque dans les dérivés chlorés, bromés et nitrés. Les formules rationnelles de ces composés ne sont pas encore établies avec certitude, cependant on les envisage comme se rapportant au glycol éthylidénique.



Hydroxéthylidène sulfite de sodium.



Glycol éthylidénique.



Acide hydroxéthylidène sulfureux.

M. Erlenmeyer pense qu'ils forment des sels sulfonés analogues aux lactates.



Lactate de sodium.

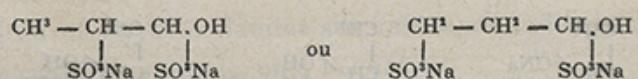


Aldéhyde sulfite de sodium.

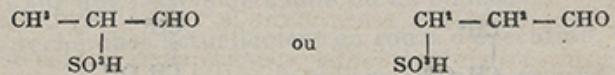
La combinaison cristallisée se produit par la simple agitation d'un mélange renfermant une aldéhyde avec le bisulfite alcalin, et permet ainsi de l'isoler des alcools et des hydrocarbures auxquels elle peut se trouver mélangée : on purifie ces cristaux par expression et recristallisation dans l'eau. Ces composés sont bien définis et, pour la plupart, susceptibles de faire une double décomposition avec d'autres sels minéraux. C'est ainsi que la solution aqueuse de sulfite d'oenanthyle sodium précipite les sels de baryum, de plomb et d'argent ; ces précipités renferment de l'oenanthol en combinaison.

D'après M. Max Muller, l'aldéhyde allylique se comporte—
Pouchet.

rait d'une façon différente en présence des bisulfites alcalins. L'acroléine ajoutée par petites portions à une solution concentrée de bisulfite de sodium, dégage une grande quantité de chaleur. Si l'on a soin de refroidir fortement le mélange pour éviter une décomposition due à cette élévation de température, on obtient un liquide épais, dans lequel l'addition d'alcool absolu détermine la précipitation d'un composé visqueux qui finit par cristalliser quand on le laisse au contact de la solution fortement alcoolisée. La composition de ce sulfacroléine sulfite de sodium répondrait à l'une des deux formules :



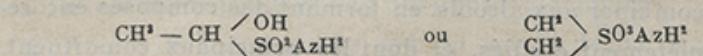
L'acide sulfurique, ou un autre acide énergique, réagissant sur ce composé, en dégage de l'anhydride sulfureux sans régénérer d'acroléine par suite de la formation d'un acide



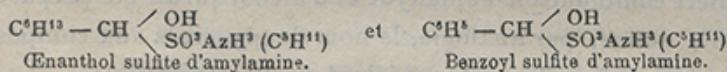
appelé par l'auteur : acide *acroléine sulfureux*. L'existence de cet acide paraît un peu douteuse, l'auteur n'ayant pu en obtenir de sels à l'état de pureté. Les alcalis donneraient, avec le premier composé, un sulfite et un sel de l'acide précédent : M. Max Muller a pu vérifier toutefois que l'action d'un alcali sépare ainsi la moitié du soufre contenu dans la combinaison primitive. On avait déjà observé antérieurement que l'aldéhyde allylique ne fournit pas directement de combinaison cristallisée avec les bisulfites alcalins.

B. Action des bisulfites d'ammoniaques composées. — Schiff a décrit des combinaisons des aldéhydes avec le bisulfite d'a-

mylamine, analogues à celles que l'on obtient avec le bisulfite d'ammonium. Toutefois, la formule de ces composés n'est pas absolument comparable à celle de l'aldéhyde sulfite d'ammonium, qui renferme une molécule d'eau de moins, et qui est représentée par l'une des deux formules :

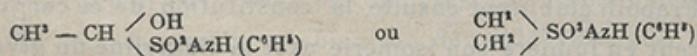


tandis que les formules des composés signalés par Schiff seraient :



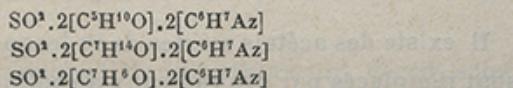
Ces combinaisons se dédoublent, comme toutes les combinaisons des aldéhydes avec les bisulfites, par l'addition des acides en léger excès, en régénérant les aldéhydes. Sous l'influence de la chaleur ou en présence d'un excès d'alcali, elles donnent des diamines renfermant le radical hydrocarboné.

Les sulfites d'amines sont également susceptibles de s'unir aux aldéhydes en donnant des combinaisons analogues à celles que fournit le sulfite d'ammonium. L'aldéhyde éthylique donne, par exemple, avec le sulfite d'aniline le composé :



que la chaleur décompose avec formation de diéthylidène diphenamine.

Schiff a encore montré, qu'avec les aldéhydes valérique, œnanthylique, benzoïque, le sulfite d'aniline se comporte autrement et produit les composés plus complexes,

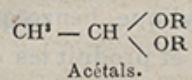
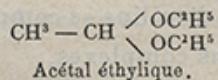


VII. — ACTION DES ALCOOLS SUR LES ALDÉHYDES.

Dans certaines conditions, les aldéhydes sont susceptibles de se combiner aux alcools en formant des composés encore incomplètement étudiés, et dont les principaux constituent les *acétals* et les *glycéral*s.

Les acétals ont reçu leur qualification du nom de la première combinaison d'aldéhyde et d'alcool qui ait été préparée ; on a donné, par analogie, le nom de *glycéral*s aux composés analogues formés par les aldéhydes et la glycérine.

Observé, pour la première fois, comme l'aldéhyde, par Doeberiner, parmi les produits de l'oxydation de l'alcool éthylique, l'acétal fut envisagé, d'abord, par Stas, comme une combinaison de deux molécules d'éther avec une molécule d'aldéhyde ; puis, prenant en considération la résistance de ce corps à la plupart des agents modificateurs de l'aldéhyde, il le considéra comme résultant de la condensation de trois molécules d'alcool en une seule avec perte d'hydrogène (2 H), et d'une molécule d'eau. Les travaux de MM. Wurtz et Frapolli établirent ensuite la constitution de ce corps et mirent en lumière son isométrie avec la diéthyline du glycol. L'acétal peut être regardé comme provenant du remplacement des deux atomes d'hydrogène des groupes oxhydrile du glycol éthylidénique par deux radicaux alcooliques ;



Il existe des acétals mixtes dans lesquels les deux atomes sont remplacés par des radicaux alcooliques différents.

Dans la série aromatique, on ne connaît encore qu'un acétal correspondant à l'aldéhyde benzoïque.

Un assez grand nombre de procédés peuvent être mis en œuvre pour la production de l'acétal : je citerai seulement les deux suivants qui sont généraux et permettent de préparer les dérivés correspondant aux différentes aldéhydes :

1^o Action de l'éthylate de sodium sur le dérivé bichloré, mais mieux encore bibromé de l'aldéhyde : cette réaction est due à MM. Wurtz et Frapolli;

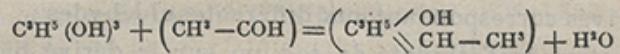
2^o Action d'un courant de gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable sur une solution alcoolique d'aldéhyde maintenue dans un mélange réfrigérant à — 20°. Ce procédé a été indiqué par MM. Engel et de Girard.

Les acétals chauffés sous pression avec de l'ammoniaque ou des amines s'y combinent en donnant des produits basiques. Ils peuvent fournir des produits de substitution avec les corps halogènes, et ces dérivés, chauffés à 160 — 180°, avec une solution alcoolique de potasse ou avec une solution alcoolique concentrée d'éthylate de sodium, donnent des composés dans lesquels l'élément halogène est remplacé par un oxydryle : ces derniers constituent les *oxacétals*.

On ne connaît pas encore de composés, correspondant aux acétals, formés par la combinaison des aldéhydes avec les alcools diatomiques. M. Wurtz, en chauffant en tubes scellés du glycol et de l'aldéhyde éthylique, a observé une déshydration du glycol par l'aldéhyde qui s'unit à l'oxyde d'éthylène ainsi formé, en donnant un corps que l'on peut considérer comme un oxyde mixte d'éthylène et d'éthylidène ; il se produit, en outre, une petite quantité d'aldéhyde crotoneique.

MM. Harnitz-Harnitzki et Menschutkine ont décrit, sous

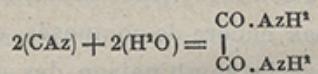
la dénomination de *glycéral*s, des composés analogues aux acétals résultant de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde avec une molécule de glycérine et élimination d'une molécule d'eau. Ainsi l'aldéhyde éthylique donne la réaction suivante :



quand on la chauffe en tubes scellés, vers 180 — 200°, pendant 30 heures, avec de la glycérine sèche. Les aldéhydes aromatiques se comportent de la même façon. Les composés formés sont peu stables et se décomposent déjà à l'air humide en régénérant leurs constituants.

VIII. — ACTION DES COMPOSÉS CYANOGÉNÉS SUR LES ALDÉHYDES

L'action du cyanogène n'a été étudiée que sur l'aldéhyde éthylique : ce gaz agissant sur une solution aqueuse d'aldéhyde fournit de l'oxamide par simple addition d'eau (Liebig).

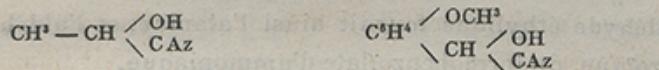


On obtient une combinaison formée par l'union d'une molécule d'aldéhyde avec deux molécules d'oxamide et élimination d'une molécule d'eau, en dirigeant un courant de cyanogène dans le produit brut, renfermant de l'aldéhyde, obtenu par oxydation de l'alcool (Berthelot et Péan de Saint-Gilles).

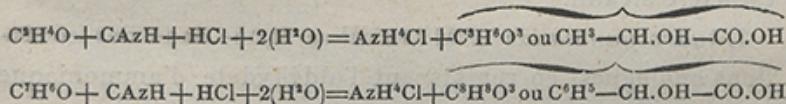
L'aldéhyde fortement refroidie a la propriété de dissoudre une grande quantité de cyanogène gazeux qui, lorsqu'on

abandonne la dissolution au repos dans des tubes scellés, détermine la polymérisation de l'aldéhyde sans subir lui-même la moindre altération (Lieben).

La plupart des aldéhydes mélangés en solutions alcooliques ou éthérées à de l'acide cyanhydrique anhydre s'y combinent, par simple addition des éléments de l'aldéhyde à ceux de l'acide cyanhydrique, en donnant des cyanures assez instables : tels sont les composés suivants formés par les aldéhydes éthylique et anisique.



Lorsqu'on fait intervenir, dans cette réaction, la présence d'un acide, et plus particulièrement de l'acide chlorhydrique, la nature des produits formés est complètement différente ; et cette action de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes, en présence d'acide chlorhydrique, constitue un mode général de préparation des acides diatomiques et monobasiques. Il est presque toujours nécessaire d'abandonner le mélange au repos pendant un certain temps pour que la réaction s'effectue entièrement. M. Wislicenus a obtenu, dans ces conditions, de l'acide lactique, au moyen de l'aldéhyde éthylique ; et Zinin, de l'acide formobenzoïlique ou phénylglycolique, avec l'aldéhyde benzoïque.



Ces deux acides remplissent, en outre, les fonctions d'alcools secondaires, et l'expérience a fait voir que ce mode d'action pouvait être utilisé pour la préparation de beaucoup des composés à la fois acides et alcools secondaires. L'acide qui prend

ainsi naissance appartient à la série supérieure à celle d'où dérive l'aldéhyde. Si l'on substitue les combinaisons ammoniacales des aldéhydes aux aldéhydes elles-mêmes, la réaction donne, dans la série $C^nH^{2n}O$, une amide ; dans la série aromatique, un sel ammoniacal : les acides formés dans les équations théoriques ci-dessus peuvent encore s'obtenir en chauffant ces premiers produits avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau, quand il s'agit du sel ammoniacal, ou en faisant réagir l'acide azoteux sur l'amide, en présence de l'eau. L'aldéhyde éthylique fournit ainsi lalanine, et l'aldéhyde benzoïque, du formobenzoïlate d'ammoniaque.

Dans d'autres circonstances, l'action de l'acide cyanhydrique peut donner naissance à des composés de nature aminique ou à des produits de polymérisation.

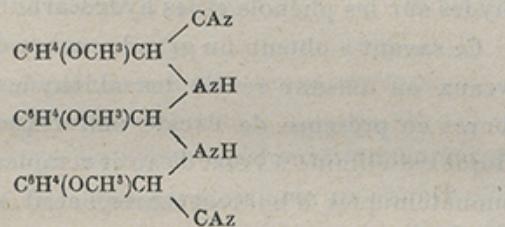
En agissant sur un mélange pâteux d'aldéhydate d'ammoniaque et de cyanure de potassium, l'acide chlorhydrique détermine la séparation d'un corps $C^6H^9Az^3$, soluble dans l'éther, et qui, chauffé en tubes scellés avec un acide, se décompose en donnant de l'aldéhyde, de l'acide cyanhydrique et de lalanine. Un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique, abandonné à lui-même, laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux incolores d'*hydrocyanaldine* $C^9H^{12}Az^4$: ce composé n'a pas de caractère alcalin.

L'*hydrocyanosalide* $C^{22}H^{16}Az^2O^3$ se forme dans des conditions analogues, en remplaçant l'aldéhydate d'ammoniaque par l'hydrosalicylamide.

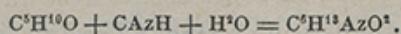
L'aldéhyde benzoïque, additionnée d'acide cyanhydrique, puis traitée par l'ammoniaque, donne, après une assez longue digestion, différents produits, parmi lesquels se trouve un corps de formule $C^{32}H^{25}Az^3$, soluble dans l'éther et l'alcool

bouillant, qu'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique dédouble en acide cyanhydrique, amarine, et un chlorhydrate $C^{14}H^{16}Az^2 \cdot 2(HCl)$ insoluble dans l'alcool.

L'acide cyanhydrique s'unit à l'anishydramide pour donner un produit très complexe, que M. Schäuffelen qualifie de diimidoo-cyanure et dont la formule est :



Ce corps offre surtout de l'intérêt en ce que l'acide chlorhydrique le décompose en aldéhyde anisique et en un acide $C^9H^{11}AzO^3$ fusible à 153° et isomérique avec la *tyrosine*. Le valéral ammoniaque, additionné d'acide cyanhydrique, abandonne de la *leucine* par évaporation spontanée du mélange.



Il se fait une simple addition des éléments de l'acide cyanhydrique et de l'eau aux éléments de l'aldéhyde valérique.

Certaines aldéhydes, mélangées d'acide cyanhydrique, se transforment sous l'influence de la potasse alcoolique en polymères : les aldéhydes benzoïque et anisique donnent la benzoïne et l'anisoïne.

L'acide cyanique réagit sur les aldéhydes grasses et fournit des composés qui ont été rapportés à l'acide trigénique dont la formation a été observée par Liebig et Wöhler comme produit de la réaction de l'acide cyanique sur l'aldéhyde éthylique ; M. Grimaux considère l'acide trigénique comme dérivant du biuret.

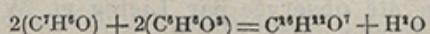
IX. — ACTION DES HYDROCARBURES ET DES PHÉNOLS.

C'est aux remarquables recherches de M. Baeyer qu'est due la connaissance des produits formés par la réaction des aldéhydes sur les phénols et les hydrocarbures.

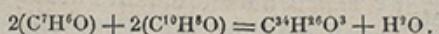
Ce savant a obtenu un grand nombre d'hydrocarbures nouveaux en faisant réagir les aldéhydes sur les hydrocarbures en présence de l'acide sulfurique : l'oxygène aldéhydique est éliminé à l'état d'eau et remplacé par deux radicaux monatomiques d'hydrocarbures, et il se forme un nouvel hydrocarbure non normal. C'est ainsi que la benzine et l'aldéhyde formique, ou mieux le méthylal à cause de l'instabilité de l'aldéhyde formique, réagissent en donnant le diphénilméthane $\text{CH}^2(\text{C}^6\text{H}^5)^2$. Les dérivés chlorés des aldéhydes donnent, dans les mêmes conditions, des hydrocarbures chlorés.

Vient-on à substituer un phénol à l'hydrocarbure, la combinaison se produit toujours avec élimination d'eau : deux molécules de chaque corps entrent en réaction et donnent comme résultat de leur combinaison des produits analogues aux phtaléines, possédant souvent une coloration propre, et se dissolvant dans les alcalis avec une coloration violette : ces corps fixent l'hydrogène naissant en donnant des produits incolores.

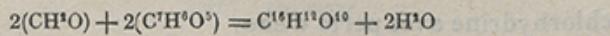
L'aldéhyde benzoïque donne avec le pyrogallol



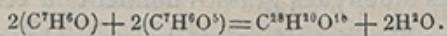
avec le naphthol



Cette réaction a lieu avec tous les phénols, et même avec les corps à fonction phénolique, tels que l'acide gallique ; ce dernier donne avec l'aldéhyde formique la réaction



avec l'aldéhyde benzoïque



X. — ACTION DES ACIDES SUR LES ALDÉHYDES.

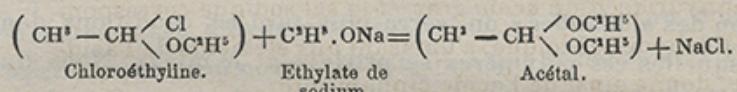
D'une façon générale, les acides favorisent la polymérisation des aldéhydes ; on verra plus tard les conditions dans lesquelles ces polymères se produisent le mieux. Nous étudierons seulement dans ce paragraphe l'action générale des acides au point de vue des métamorphoses qu'ils sont susceptibles de déterminer en réagissant sur les diverses aldéhydes.

A. Acides minéraux. — Parmi les acides minéraux, l'action de l'acide chlorhydrique, qui n'a d'ailleurs été nettement étudiée que sur l'aldéhyde éthylique, a seule de l'intérêt. Lieben observa que cette aldéhyde, fortement refroidie, absorbe une grande quantité de gaz chlorhydrique et augmente de volume : il y a production d'eau et d'un composé qu'il a nommé oxychlorure d'éthylidène ; ce composé se dédouble par la chaleur en acide chlorhydrique et aldéhyde. D'autres aldéhydes grasses donnent une réaction analogue. Geuther et Cartmell ont signalé, dans cette réaction, la production d'un composé $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Cl}^2\text{O}^2$ qui serait formé par trois molécules d'aldéhyde condensées en une, avec substitution de deux atomes de chlore à un atome d'oxygène.

M. Hanriot a repris dernièrement l'étude de cette réaction :

il a constaté la formation de la monochlorhydrine éthylidénique en même temps que celle de l'éther bichloré symétrique provenant de la condensation de deux molécules de monochlorhydrine avec perte d'eau.

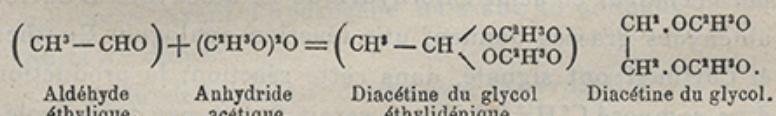
Si l'on fait réagir l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool absolu, les aldéhydes grasses donnent la chloroéthyline d'un glycol, tandis que cette réaction ne s'observe pas avec les aldéhydes aromatiques. Les chloroéthyliques ainsi obtenues, traitées par l'éthylate de sodium, échangeant leur chlore contre un oxéthyle et donnent des diéthyliques ou acétals.



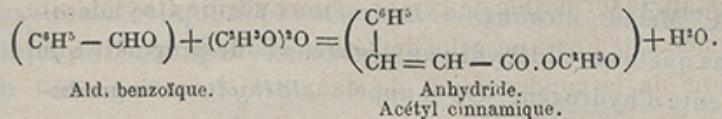
L'acide iodhydrique, par suite de son action réductrice énergique, transforme les aldéhydes en hydrocarbures.

Les anhydrides sulfurique et phosphorique résinifient les aldéhydes. L'anhydride sulfurique donne, dans certains cas, des dérivés sulfonés.

B. Acides organiques. — Ces acides et leurs anhydrides se combinent assez facilement aux aldéhydes en donnant des composés peu stables qui sont isomériques avec les éthers des glycols correspondants.

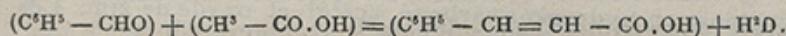


On peut obtenir avec les aldéhydes aromatiques des anhydrides mixtes contenant un radical d'acide aromatique de la série acrylique, tel est le cas dans la réaction suivante :

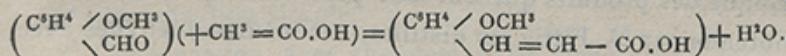


Sous l'influence des alcalis, ces anhydrides régénèrent les deux acides correspondants.

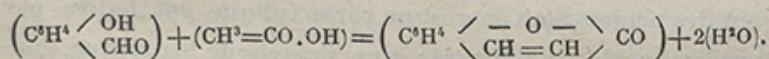
M. Perkin a institué un procédé général de synthèse des cides aromatiques, basé sur la propriété que possèdent les aldéhydes de cette série de s'unir avec élimination d'eau aux éléments des acides gras quand on les chauffe en tubes scellés à 180°, ou quand on les soumet à une ébullition prolongée avec l'anhydride d'un acide gras et le sel sodique correspondant. L'aldéhyde benzoïque, s'unissant aux éléments de l'acide acétique, donne ainsi de l'acide cinnamique.



Les aldéhydes à fonctions mixtes donnent une réaction semblable : l'aldéhyde anisique fournit l'acide méthyl paracoumarique.



Avec les aldéhydes phénols, le produit de la réaction est constitué par l'anhydride de l'acide phénol ; l'aldéhyde salicylique donne, avec l'acide acétique, la coumarine, anhydride de l'acide coumarique ou orthoxycinnamique.



Nous signalerons pour terminer ce qui a trait aux métamorphoses générales des aldéhydes, quelques réactions moins bien approfondies ou applicables seulement à quelques représentants de ce groupe de composés.

A. Métaux alcalins. — Les métaux alcalins se dissolvent dans quelques aldéhydes en dégageant une proportion équivalente d'hydrogène. On a appelé *aldéhydures* le produit de cette réaction qui est le plus souvent fort complexe et ne donne guère de composés définis. L'eau décompose ces corps en donnant de l'hydrate alcalin et un mélange d'aldéhyde et de l'alcool correspondant. Les métaux alcalins favorisent d'ailleurs la formation de polymères.

B. Zinc-éthyle. — En chauffant sous pression pendant plusieurs heures du zinc-éthyle avec de l'aldéhyde éthylique, on obtient une combinaison s'effectuant sans dégagement de gaz: il s'est formé un composé organo-métallique, que l'eau décompose en hydrogène carboné, acétal et oxyde de zinc. Les autres aldéhydes donnent une réaction différente, et dont l'étude demanderait à être reprise. MM. Beilstein et Rieth ont obtenu avec les aldéhydes valérique, cénanthylique et benzoïque des produits qui leur ont paru identiques avec ceux obtenus par M. Fittig en distillant ces mêmes aldéhydes avec de la chaux vive.

C. Chlorures de radicaux acides. — Certaines aldéhydes, chauffées en tubes scellés avec des chlorures d'acides, donnent des acides, dont le groupe carboxylique est fourni par le radical acide du chlorure: ainsi l'aldéhyde benzoïque, soumise à l'action du chlorure d'acétyle, donne de l'acide cinnamique.

Dans d'autres cas, il se forme des anhydrides mixtes comparables à ceux que l'on prépare en faisant agir les anhydrides d'acides sur les aldéhydes: le chlorure de cumyle et l'al-

déhyde salicylique donnent le produit appelé par M. Cahours : anhydride cumosalicyleux ou cumosalicyle.

Produits de polymérisation et de condensation des aldéhydes.

Presque toutes les aldéhydes sont susceptibles de fournir des produits de polymérisation ou de condensation. La tendance à la polymérisation est très accusée surtout dans les premières aldéhydes de la série grasse : c'est ainsi que l'aldéhyde formique se convertit spontanément en trioxyméthylène en triplant simplement sa molécule. Son homologue supérieure, l'aldéhyde éthylique, se polymérise encore avec la plus grande facilité. Pour les aldéhydes de composition plus complexe, l'intervention d'agents extérieurs devient nécessaire.

Les modifications éprouvées dans ces conditions peuvent se ranger sous trois chefs :

- 1^o Condensation simple.
- 2^o Condensation avec changement de structure.
- 3^o Condensation avec élimination d'eau.

I. *Condensation simple.* — Ce type de condensation est réalisé dans le trioxyméthylène ainsi que dans la paraldéhyde et la métaldéhyde. Ces corps condensés régénèrent facilement par la chaleur, et sans subir d'altération, s'ils sont purs, les aldéhydes, dont ils dérivent ; cependant, la paraldéhyde peut distiller sans altération. La véritable constitution de ces produits condensés n'est pas connue : on suppose que les différentes molécules sont unies entre elles par l'intermédiaire de l'oxygène, et la facilité avec laquelle le produit de polymérisation

sation repasse à l'état d'aldéhyde peut permettre cette interprétation.

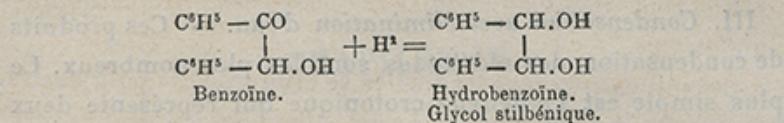
Les influences, sous lesquelles se produit cette polymérisation, sont très nombreuses : c'est ainsi que les acides chlorhydrique et sulfurique, les chlorures de zinc et de calcium, le cyanogène, certains métaux (Na - Zn), le gaz phosgène, l'acide sulfureux, l'hydrogène phosphoré, déterminent plus ou moins rapidement la formation des paraldéhyde et métaldéhyde. Certains de ces corps agissent même, lorsqu'ils sont ajoutés seulement, à l'état de traces, à de l'aldéhyde éthylique. La métaldéhyde se forme surtout quand on refroidit fortement l'aldéhyde, et la paraldéhyde à la température ordinaire ou à chaud.

Le carbonate de potassium transforme, à froid, l'acroléine en disacryle.

L'acide azotique donne, avec l'aldéhyde œnanthylique, refroidie à 0°, le metoenanthol.

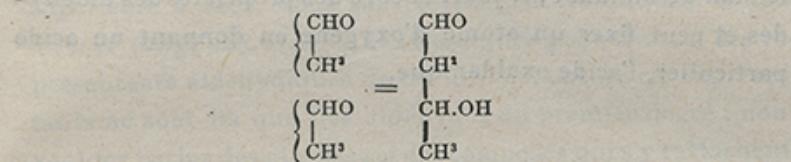
II. Condensation avec changement de structure. — Ce type de condensation est représenté par la benzoïne, l'anisoïne, la cumoïne. Les réactions de ces corps, au moins pour la benzoïne et l'anisoïne, et la production d'éthyl et d'acétylbenzoïne montrent que ces produits de condensation ne doivent plus avoir la structure aldéhydique, et l'expérience a prouvé, en effet, que la benzoïne doit être considérée comme une acétone alcool : la transformation de la benzoïne, de l'anisoïne et de la cumoïne en glycols, hydrobenzoïne, hydranisoïne et hydrocumoïne sous l'influence de l'hydrogène naissant, confirme cette manière de voir.

Le métaldéhyde se forme surtout quand on refroidit fortement l'aldéhyde, et la paraldéhyde à la température ordinaire ou à chaud.

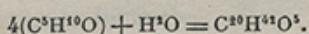


Ces polymères s'obtiennent par l'action de la potasse alcoolique sur le mélange des aldéhydes avec de l'acide cyanhydrique.

Il convient de ranger encore dans ce groupe l'aldol, résultant de la condensation de deux molécules d'aldéhyde éthylique et formant un corps à la fois aldéhyde et alcool : la liaison des deux molécules d'aldéhyde a lieu par l'intermédiaire des atomes de carbone, ainsi que le montre la formule suivante, établie d'après les réactions et les propriétés de ce corps :



On n'a pas encore réussi à généraliser cette réaction, et jusqu'à présent, l'aldol est, dans la série grasse, le seul corps de ce genre qui soit connu. Cependant, M. Borodine a obtenu par l'action du sodium sur le valéral, un produit $\text{C}^{20}\text{H}^{42}\text{O}^5$ qui pourrait, jusqu'à un certain point, être considéré comme un hydrate du valéraldol, ce dernier étant formé par la condensation de quatre molécules de valéral : on a, en effet, l'équation.



L'aldol établit en quelque sorte la transition entre ce groupe et le suivant, car sa formation s'accompagne d'une élimination d'eau.

Pouchet.

9

III. *Condensation avec élimination d'eau.* — Ces produits de condensation des aldéhydes sont les plus nombreux. Le plus simple est l'aldéhyde crotonique qui représente deux molécules d'aldéhyde éthylique unies avec perte d'une molécule d'eau. L'aldéhyde valérique a fourni à MM. Riban et Borodine un produit analogue sous l'influence de la chaleur seule. M. Riban a généralisé ces faits en montrant que les aldéhydes en solution éthérée, traitées soit à froid par le sodium, soit à chaud par le zinc, sont capables de donner des produits de condensation avec perte d'eau : il désigne ces corps par le nom générique d'*aldanes*.

L'aldol lui-même peut doubler sa molécule en éliminant une molécule d'eau. Le corps formé dans ces conditions a reçu le nom de dialdane ; il jouit encore des propriétés des aldéhydes et peut fixer un atome d'oxygène en donnant un acide particulier, l'acide oxaldanique.

III. *Condensation avec élimination d'eau.* — Ces produits de condensation des aldéhydes sont les plus nombreux. Le plus simple est l'aldéhyde crotonique qui représente deux molécules d'aldéhyde éthylique unies avec perte d'une molécule d'eau. L'aldéhyde valérique a fourni à MM. Riban et Borodine un produit analogue sous l'influence de la chaleur seule. M. Riban a généralisé ces faits en montrant que les aldéhydes en solution éthérée, traitées soit à froid par le sodium, soit à chaud par le zinc, sont capables de donner des produits de condensation avec perte d'eau : il désigne ces corps par le nom générique d'*aldanes*.

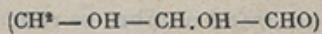
L'aldol lui-même peut doubler sa molécule en éliminant une molécule d'eau. Le corps formé dans ces conditions a reçu le nom de dialdane ; il jouit encore des propriétés des aldéhydes et peut fixer un atome d'oxygène en donnant un acide particulier, l'acide oxaldanique.

CHAPITRE IV

APPENDICE AUX ALDÉHYDES

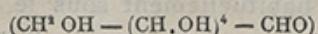
HYDRATES DE CARBONE A FONCTION ALDÉHYDIQUE

Si l'on fait exception pour une aldéhyde



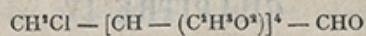
qui paraît prendre naissance par l'électrolyse de la glycérine; on peut dire que les aldéhydes des alcools d'atomicité supérieure à deux nous sont totalement inconnues. Il faut arriver jusqu'aux alcools hexatomiques pour trouver des représentants aldéhydiques de ces alcools, encore ces représentants ne sont-ils que des aldéhydes du premier degré : nous voulons parler des glucoses et des composés qui s'y rattachent.

Si nous prenons comme type le glucose ordinaire, nous pouvons observer, parmi les réactions de ce corps, un ensemble de métamorphoses qui permettent de la considérer comme une aldéhyde. Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il donne de la mannite, alcool saturé correspondant dont il diffère seulement par H^2 ; et comme d'après l'étude des propriétés et des réactions de la mannite, ce corps doit être considéré comme dérivant de l'hexane normal, on est conduit à attribuer au glucose la formule



qui en fait une aldéhyde encore cinq fois alcool. Et l'expé-

rience vient justifier ces prévisions en fournissant, comme l'a fait voir M. Colley, une acétochlorhydrose



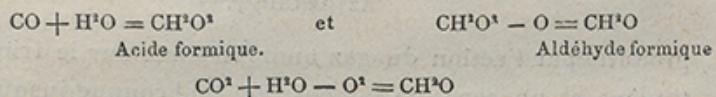
résultant de la substitution par l'action du chlorure d'acétyle, des cinq oxhydryles du glucose dont quatre sont remplacés par l'oxacétyle et le cinquième par du chlore. Le chlorure de sulfuryle donne de même un éther tétrasulfochlorhydrique; et l'on connaît encore une tétracétonitrine.

Par ses radicaux alcooliques, le glucose peut donner naissance à une quantité de dérivés éthéris que l'on a appelés glucosides, dont un grand nombre se rencontre dans les différentes parties des organismes végétaux, et qu'il faudrait, en admettant comme démontrée la nature aldéhydique du glucose, rattacher, mais de loin seulement, en raison de l'extrême complexité de leur constitution, au groupe des aldéhydes. C'est surtout dans leur fonction alcool que les glucoses ont été étudiés, on connaît peu de dérivés formés dans la partie aldéhyde.

En perdant les éléments de l'eau, les glucoses donnent naissance à des produits dont la constitution n'est pas encore établie avec certitude, et qui peuvent résulter soit de la déshydratation d'une seule molécule de glucose, soit de la déshydratation de plusieurs molécules condensées en une seule; dans ce dernier cas, la déshydratation peut porter à la fois sur des molécules différentes et donner lieu à des produits fort complexes. Nous ne nous occuperons, dans ce chapitre, que des glucoses et des produits de déshydratation et de condensation que l'on désigne habituellement sous le nom d'hydrates de carbone, c'est-à-dire des substances cellulosiques, amylocées et sucrées.

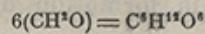
La nature aldéhydique des glucoses a été mise en doute tout récemment par M. Tollens, et les expériences de cet auteur ont une telle importance que nous ne croyons pas nous écarter du sujet de cette thèse en les rapportant et les discutant ici.

On sait que Liebig, pour expliquer la fixation du carbone dans les végétaux et la formation des composés carbonés, avait admis, en se basant sur des expériences qui ont été confirmées par les travaux de M. Boussingault, que l'oxyde de carbone formé par réduction de l'acide carbonique et de l'eau dans les cellules végétales pouvait, par sa combinaison avec les éléments de l'eau, donner naissance à des acides organiques, et que ceux-ci, une fois formés, étaient capables de fournir des aldéhydes par une réduction ultérieure : des aldéhydes peuvent aussi prendre naissance directement par la réduction incomplète de l'acide carbonique et de l'eau, et ce point de vue diffère de celui de Liebig, quoique le résultat soit le même. M. Brodie a encore obtenu de la formaldéhyde en soumettant à la décharge obscure un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène. De toute façon ces aldéhydes, une fois formées, doivent subir dans le végétal des transformations telles que le produit de ces métamorphoses soit assez stable pour résister aux phénomènes chimiques corrélatifs des actes vitaux qui s'accomplissent dans les cellules de la plante. L'équation la plus simple qui puisse rendre compte de ces faits est l'une des suivantes :

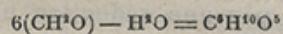


qui représentent toutes deux la formation de l'aldéhyde formique dans l'une et l'autre des hypothèses sus-énoncées.

Mais la formaldéhyde est éminemment instable, et se polymérisé spontanément en fournissant le trioxyméthylène résultant de la condensation de trois molécules en une seule. La remarque que deux molécules de trioxyméthylène ou six molécules de formaldéhyde condensées en une seule représentaient les éléments du glucose

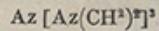


n'a pas échappé aux observateurs, et cette considération nous semble plaider encore en faveur de la nature aldéhydique du glucose; de même, six molécules de formaldéhyde condensées en une seule avec élimination d'une molécule d'eau représentent les éléments du premier anhydride glucosique



chef de toute une série de corps, dont les formules sont des polymères de $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$; substances amylose, glycogène, cellulose, inuline, tunicine, dextrines, gommes, qui toutes peuvent reproduire la glucose par hydratation, et qui constituent les anhydrides polyglucosiques.

De nombreuses expériences ont été tentées dans le but de transformer en glucose le trioxyméthylène, mais jusqu'à présent, ces expériences n'avaient pas donné de résultats intéressants à cause, sans doute, de la grande stabilité de ce produit de condensation; on connaissait une base l'hexaméthylénamine



produite par l'action du gaz ammoniac sec sur le trioxyméthylène et un corps de composition mal connue jusqu'alors, la méthylénitane qui se forme par l'action de la potasse ou de la chaux sur l'aldéhyde condensée.

M. Tollens a cherché à obtenir, au moyen de la formaldéhyde, un produit de condensation supérieur au trioxyméthylène. Il a préparé de la formaldéhyde par une méthode analogue à celle d'Hoffmann, en faisant passer de l'alcool méthylique en vapeur dans un tube contenant de la mousse et des rognures de platine légèrement chauffées; en condensant avec soin le produit résultant, il a constaté que ce mélange est surtout formé d'alcool méthylique inaltéré avec 1 1/2 à 2 0/0 de formaldéhyde. Ce mélange soumis à la distillation, laisse passer très peu d'aldéhyde et s'enrichit ainsi jusqu'à contenir de 6 à 12 0/0 de ce corps; en évaporant ce dernier produit le plus possible et à très basse température, il obtient finalement un corps solide qu'il est possible de séparer, et qui donne par sublimation du trioxyméthylène pur.

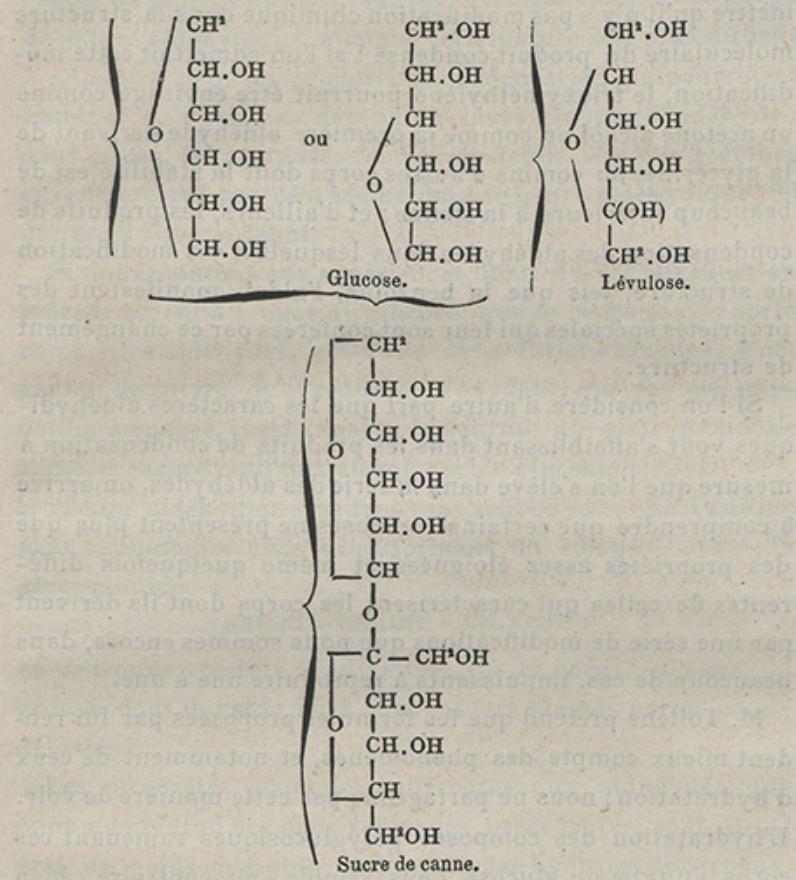
Traité par les alcalis, il se convertit en formiate et alcool méthylique, sans donner de méthylénitane s'il est bien pur: cette dernière se forme au contraire très facilement par l'action de la baryte à 55-60° sur la formaldéhyde brute. M. Tollens a constaté que cette méthylénitane est une sorte de gomme, qui, séchée d'abord sur l'acide sulfurique et ensuite dans le vide, donne à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^6 H^{10} O^5$.

La méthylénitane n'a pas les propriétés d'un hydrate de carbone de la série des sucres; elle ne réduit en effet que très incomplètement la liqueur de Fehling, n'a pas de pouvoir rotatoire, se dissout dans l'alcool absolu, ne fermente pas, et enfin, sous l'influence des acides étendus, se convertit, non pas en un corps glucosique, mais bien en acides lactique et dilactique.

Dans toutes ces expériences, l'auteur a attribué à la présence du caoutchouc utilisé pour rallier ou fermer ses appa-

reils, la présence d'une petite quantité de substance sucrée qu'il pense provenir de la dambonite contenue dans le caoutchouc.

Se basant sur ces expériences, M. Tollens compare les matières sucrées au trioxyméthylène qui, d'après lui, sans avoir la fonction aldéhydique, réduit les sels d'argent : puis, écartant l'hypothèse de la présence de groupes aldéhydiques ou acétoniques dans les corps dont il est question, groupes dont l'existence n'a jamais été démontrée par des réactions directes, dit-il, il pense que les formules à fonctions d'anhydrides internes expliquent beaucoup mieux les faits, particulièrement ceux, si fréquents, d'hydratation. Laissant donc de côté les formules à fonction $H-C=O$ et $=C=O$, généralement admises, l'auteur propose d'écrire le glucose, le lévulose et le sucre de la façon suivante :



Tout en rendant justice aux très intéressantes recherches que nous venons de décrire, ces expériences ne nous paraissent pas suffisantes pour justifier les conclusions de M. Tollen, et il ne nous semble pas admissible de refuser aux produits de condensation des aldéhydes, tels que le trioxyméthylène ou la métaldéhyde, le rôle de corps aldéhydiques. Étant donnée la facilité avec laquelle ces produits se transforment intégralement dans l'aldéhyde génératrice, on est fondé à ad-

Pouchet.

10

mettre qu'il n'y a pas modification chimique dans la structure moléculaire du produit condensé : si l'on admettait cette modification, le trioxyméthylène pourrait être envisagé comme un acétone alcool ou comme la première aldéhyde dérivant de la glycérine, ou comme d'autres corps dont la stabilité est de beaucoup inférieure à la sienne ; et d'ailleurs, les produits de condensation des aldéhydes dans lesquels il y a modification de structure, tels que la benzoïne, l'aldol, manifestent des propriétés spéciales qui leur sont conférées par ce changement de structure.

Si l'on considère d'autre part que les caractères aldéhydiques vont s'affaiblissant dans les produits de condensation à mesure que l'on s'élève dans la série des aldéhydes, on arrive à comprendre que certains composés ne présentent plus que des propriétés assez éloignées et même quelquefois différentes de celles qui caractérisent les corps dont ils dérivent par une série de modifications que nous sommes encore, dans beaucoup de cas, impuissants à reproduire une à une.

M. Tollens prétend que les formules proposées par lui rendent mieux compte des phénomènes, et notamment de ceux d'hydratation ; nous ne partageons pas cette manière de voir. L'hydratation des composés polyglucosiques ramenant ces corps au type du glucose nous semble, au contraire, bien simple et bien nette et plaider en faveur de la nature aldéhydique de ces corps, le glucose étant considéré comme leur point de départ. Les expériences de M. Musculus sur l'hydratation ménagée de l'amidon et la formation de produits successifs d'hydratation représentant des molécules de moins en moins condensées, des anhydrides glucosiques pour arriver finalement au glucose, nous semblent démontrer que les composés dont il s'agit sont bien réellement des anhydrides suc-

cessifs de glucose et qu'il faut les envisager comme des corps de nature aldéhydique, quoique cette nature soit plus difficile à admettre pour les produits de condensation qui pourraient éliminer de l'eau aux dépens de leurs groupes d'aldéhyde : dans ce cas, les composés formés deviendraient des acétones et rentreraient par cela même dans le genre aldéhydique tel que nous l'avons défini.

Si nous ajoutons aux expériences, dont il a été fait mention précédemment à propos du glucose, que ce corps se comporte comme les aldéhydes, vis-à-vis des solutions alcalines d'argent et de cuivre, qu'il réduit en s'oxydant; que par une oxydation ménagée, il est capable de fournir un acide monobasique, et encore cinq fois alcool, l'acide *gluconique* ($C^6 H^{12} O^7$), le groupe aldéhydique, se trouvant seul oxydé; que l'aniline peut se combiner avec lui en formant un composé défini, la *glucosanilide* ($CH^3 OH — (CH.OH^4 — CH.AzC^6H^5)$; on se trouve conduit à admettre que ce corps, et ceux du groupe dont il est le chef, doivent être classés parmi les aldéhydes.

Les propriétés générales, afférentes aux aldéhydes, que nous avons étudiées dans les pages précédentes, sont, il est vrai, de moins en moins, nettes pour les hydrates de carbone, dont nous nous occupons, à mesure que croît leur complication moléculaire, et il devient impossible, par la seule considération de leurs propriétés générales, d'admettre la nature aldéhydique de corps tels que la celluse ou l'amidon. Mais nous pouvons remarquer d'autre part, que ces propriétés générales, que nous avons décrites comme caractéristiques des aldéhydes ne se retrouvent que fort atténues quand on les cherche dans les produits de condensation des aldéhydes les

mieux caractérisées, et l'étude de ces produits de condensation pour les aldéhydes supérieures est encore très peu avancée.

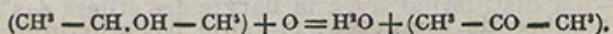
En outre, il faut avoir égard à ce fait, auquel nous attachons, certainement à juste titre, une grande importance. Dans les glucoses et leurs produits de condensation, les groupes alcooliques l'emportent de beaucoup par le nombre sur les groupes aldéhydiques : rien d'étonnant par suite à ce que la prédominance de ces fonctions arrive à masquer la fonction aldéhydique en imprimant au composé un ensemble de caractères qui l'éloigne plus ou moins des corps dans lesquels le groupe aldéhydique peut être appelé la dominante de la fonction. Cette considération peut d'ailleurs trouver sa place à propos des fonctions diverses que peuvent remplir un grand nombre de composés ; et toute hypothétique qu'elle soit, elle ne nous paraît pas plus hasardée que l'explication de la valeur électrique d'un composé déterminée par la valeur electro-positive ou négative de chacun des éléments qui constituent ce composé ; l'élément de valeur électrique la plus forte imprimant au résultat de la combinaison son caractère positif ou négatif.

De toute façon, que l'on admette ou non la nature aldéhydique de ces composés, ils forment par l'ensemble de leurs caractères et de leurs propriétés un groupe particulier qui justifie leur classement dans une division spéciale.

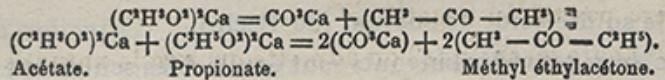
CHAPITRE V

MODES GÉNÉRAUX DE FORMATION DES ACÉTONES.

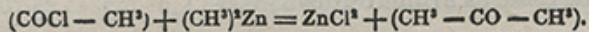
I. — Les acétones peuvent s'obtenir par l'oxydation ménagée des alcools secondaires : comme dans la formation des aldéhydes, l'hydrogène est éliminé à l'état d'eau (Friedel).



II. — La distillation sèche du sel de calcium ou de baryum d'un acide organique, ou d'un mélange de sels d'acides différents, donne naissance à une acétone (Derosne, Lasson et Monnet).



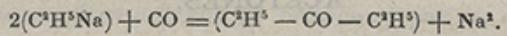
III. — Les acétones se produisent dans la réaction des chlorures des radicaux acides sur les composés organo-métalliques du zinc (Pebal et Freund, Boutlerow).



Comme celles obtenues précédemment à l'aide d'un mélange de sels de calcium, les acétones ainsi préparées peuvent renfermer deux groupes hydrocarbonés différents suivant la com-

position du radical d'acide et du dérivé organo-métallique employé.

IV. — L'oxyde de carbone peut produire une acétone en se fixant sur les composés organo-métalliques du potassium et du sodium (Wanklyn).



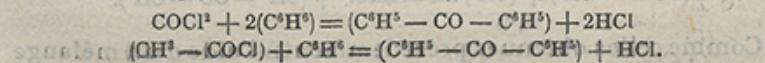
V. — Par l'action des anhydrides d'acides monobasiques sur les combinaisons organo-métalliques, les iodures de préférence, on obtient, au bout de vingt à trente heures de contact un liquide renfermant une forte proportion d'acétone (Saytzeff).

VI. — La distillation avec la baryte des éthers des acides carbacétoniques les scinde en acétone, alcool et acide carbonique (Geuther, Frankland et Dupper).

VII. — Le sodium, réagissant sur un mélange d'iodure alcoolique et de chlorure d'acide fournit un produit d'où, il est facile d'extraire l'acétone par distillation ou combinaison avec le sulfite acide de sodium (de Bechi).

Les deux procédés suivants sont applicables seulement aux acétones de la série aromatique.

MM. Friedel et Crafts ont obtenu des acétones aromatiques ou mixtes par l'action de l'oxychlorure de carbone ou des chlorures acides, en présence du chlorure d'aluminium, sur les hydrocarbures aromatiques



Les auteurs pensent qu'il se forme une combinaison organo-métallique entre le chlorure d'aluminium et la benzine, et que

cette combinaison réagit sur les chlorures acides à la façon du zinc méthyle.

Il faut rapprocher de ce mode de synthèse, celui indiqué par MM. Grucarevic et Merz, et consistant à chauffer un chlorure d'acide avec un hydrocarbure en présence du fer ou du zinc : il doit se former des chlorures de fer ou de zinc qui ramènent cette réaction au type de la précédente.

En présence des acides aromatiques, l'anhydride phosphorique réagit sur la benzine en donnant une acétone (Collaritz et Merz).

Des acétones peuvent encore prendre naissance par l'oxydation de certains composés hydrocarbonés ou oxygénés. M. Wurtz a observé la formation de plusieurs acétones en oxydant l'amylène et l'hydrate d'amylène, et M. Zincke a trouvé qu'il se forme de la benzophénone par l'oxydation, au moyen du bichromate de potassium, du diphenylméthane : au moment de sa préparation, cette acétone se présente sous une modification douée de propriétés physiques particulières, puis se transforme peu à peu en benzophénone ordinaire. La transformation est instantanée au contact d'un cristal de benzophénone ordinaire.

On obtient encore des acétones parmi les produits de la distillation sèche d'un grand nombre de corps organiques.

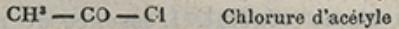
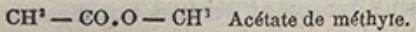
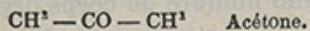
Des acétones se trouvent en très nombreuse quantité dans les produits du règne végétal. L'essence de rue contient de l'acétone méthyl-nonylique : les camphres sont très répandus, et certaines essences, l'essence de coriandre, par exemple, sont en grande partie formées d'hydrates d'hydrocarbures aromatiques dont la constitution est identique ou analogue à celle du camphre des laurinées. La plupart des essences provenant des myrtacées, des ombellifères, des valérianées, des labiées,

des géraniacées et d'un grand nombre de synanthérées contiennent des composés oxygénés de la nature des camphres.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les acétones inférieures constituent des liquides plus ou moins volatils et solubles dans l'eau: leur odeur, spéciale, n'est pas désagréable; leur saveur est à la fois amère et légèrement sucrée.

Si l'on compare les points d'ébullition de ces composés, on voit que, pour les acétones à résidus normaux, la différence des points d'ébullition de deux termes homologues voisins est assez régulière et sensiblement égale à 21°. Les isomères par compensation ont des points d'ébullition très voisins. Les isomères à résidus différemment constitués ont au contraire des points d'ébullition nettement distincts; le plus faible correspondant aux composés renfermant des résidus tertiaires (R^3) CH — ou quaternaires (R^3) C — .

M. Schröder a fait récemment des recherches intéressantes dans lesquelles il démontre que les acétones ont le même point d'ébullition que les éthers et les chlorures d'acides correspondants: l'auteur en déduit que la fixation des groupes (CH^3) , (OCH^3) , (Cl) sur un résidu acétonique ($R-CO$) n'influe pas sur le point d'ébullition. — C'est ainsi que les composés



bouillent à la même température de 56°.

Les acétones supérieures et toutes les acétones aromatiques sont solides à la température ordinaire et, pour la plupart, cristallisées.

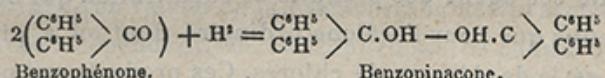
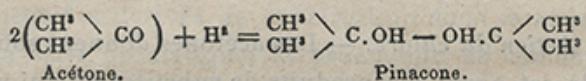
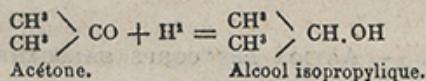
CHAPITRE VI

MÉTAMORPHOSES DES ACÉTONES.

I. — ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT.

M. Friedel a montré que l'hydrogène naissant peut se fixer directement sur les acétones et les transformer en alcools secondaires. Cette réaction, analogue à celle de la transformation des aldéhydes en alcools primaires, permet d'envisager les acétones comme les aldéhydes des alcools secondaires.

Mais, de même que pour les aldéhydes, la réaction ne se borne pas à la formation de cet alcool; deux molécules de l'acétone s'unissent en fixant seulement deux atomes d'hydrogène et donnent ainsi naissance à un composé qui constitue un glycol tertiaire. L'acétone donne la pinacone; la benzophénone fournit la benzopinacone (glycol téraphénylénéthique).

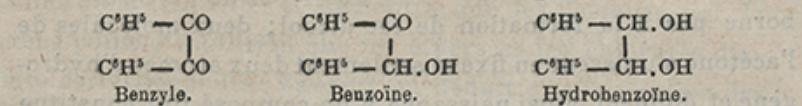


La benzophénone, réduite en solution alcoolique par le zinc
Pouchet.

et l'acide chlorhydrique ou sulfurique, donne naissance à un produit de déshydratation de la benzopinacone; c'est la benzopinacoline qui représente l'acétone moins une molécule d'eau: on obtient dans ce cas deux benzopinacolines isomériques. La benzophénone peut cependant se convertir en un alcool secondaire, le benzhydrol, quand on la traite en solution alcoolique étendue par l'amalgame de sodium.

L'hydrogène dégagé par l'action du zinc sur l'ammoniaque est également capable de réduire les acétones, mais il se forme en même temps un assez grand nombre de produits.

La formation de l'alcool correspondant à l'acétone est souvent difficile à obtenir; cependant, par une action suffisamment prolongée des agents hydrogénants, on finit par arriver à cet alcool d'où l'on peut faire dériver l'acétone. Ainsi le benzyle (diacétone stilbénique) donne successivement la benzoïne (acétone alcool) et l'hydrobenzoïne (glycol stilbénique):



il se forme en outre divers produits intermédiaires, désoxybenzoïne (benzoyl benzyl acétone), stilbopinacone et alcool stilbylique.

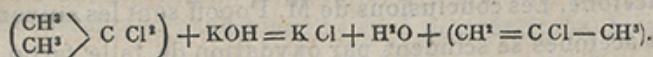
II. — ACTION DES CORPS HALOGÈNES.

A. — *Action du chlore.* — Les acétones donnent sous l'influence de cet agent des produits de substitution qui ne sont bien connus que pour l'acétone ordinaire dont on a préparé toute la série de dérivés de chlorés. Ces produits ont permis de réaliser la préparation d'un grand nombre d'autres dérivés des acétones.

Dans la série aromatique, l'action du chlore sur les acétones est parfois très complexe, et il se forme des produits intermédiaires entre l'acétone et le produit de substitution chloré : Dans beaucoup de cas, le chlore ne s'unit même pas directement à l'acétone et donne simplement des produits de déshydrogénéation : la benzoïne en fusion dans laquelle on fait passer un courant de chlore tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, donne du benzyle.

B. — *Action du perchlorure de phosphore.* — Si l'on substitue à l'action directe du chlore celle du perchlorure de phosphore, la réaction est alors commune à toutes les acétones et l'on obtient facilement des produits de substitution qui sont des hydrocarbures chlorés formés par le remplacement de l'oxygène acétonique par 2 atomes de chlore : le produit chloré renferme ces deux atomes de chlore unis au même atome de carbone.

Ces dérivés chlorés ne fournissent pas de glycol tertiaire quand on les traite par la potasse alcoolique : ils perdent les éléments de l'acide chlorhydrique et donnent le dérivé chloré de l'hydrocarbure correspondant à l'acétone.



Propylène chloré.

C. — *Action du brome et de l'iode.* — Le brome donne assez facilement des dérivés de substitution dans la série grasse ; dans la série aromatique, la production de ces dérivés est plus difficile en raison de la grande stabilité des acétones aromatiques : cependant, la benzophénone, à chaud en tubes scellés, donne un dérivé bromé, $\text{C}^{26} \text{H}^{15} \text{Br}^5 \text{O}^2$, formé par con-

densation de deux molécules de l'acétone et remplacement de H^s par Br^s .

L'action de l'iode et du periodure de phosphore n'a pas encore été bien nettement étudiée.

Le perbromure de phosphore agit comme le perchlorure.

III. — ACTION DES OXYDANTS.

L'oxygène acétonique étant directement lié à l'atome de carbone, on conçoit aisément que les acétones ne puissent fournir par l'oxydation un acide correspondant, ainsi que cela a lieu pour les aldéhydes. Cette réaction les différencie nettement de ces derniers corps et constitue leur principal caractère. On obtient toujours deux acides qui peuvent différer suivant la nature des résidus qui, combinés au carbonyle (CO), constituent l'acétone.

On doit à M. Popoff des recherches systématiques fort intéressantes entreprises dans le but de déterminer si la nature de ces acides peut être prévue d'après la constitution de l'acétone ; ou, inversement, s'il est possible, d'après la nature des acides formés par l'oxydation, d'en déduire la constitution de l'acétone. Les conclusions de M. Popoff sont les suivantes.

Les acétones se scindent par oxydation de telle façon que le groupe carbonyle reste attaché au groupement hydrocarboné le plus simple, et que le radical plus complexe est oxydé de son côté en donnant un acide.

L'éthylpropylacétone par exemple donnera uniquement de l'acide propionique.

L'acide formé par le radical le plus complexe sera normal si ce radical est lui-même normal ; ce sera un isoacide si ce radical est celui d'un isoalcool.

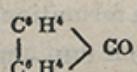
Dans le cas où ce radical serait celui d'un alcool secondaire, l'oxydation donnerait une acétone susceptible elle-même de s'oxyder encore suivant ce processus ; et enfin, il se formerait deux ou plusieurs produits d'oxydation avec le radical d'un alcool tertiaire.

Pour les acétones de la série aromatique, telles que le méthylbenzoyle, le groupe carbonyle reste attaché au radical phénylique pour donner de l'acide benzoïque, et le radical hydrocarboné restant s'oxyde de son côté en fournissant de l'acide carbonique si c'est le méthyle, de l'acide acétique si c'est l'éthyle, etc.

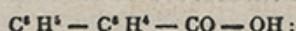
Lorsqu'un des acides qui prend ainsi naissance est lui-même susceptible de s'oxyder, on obtient les produits de cette seconde oxydation : c'est ainsi que l'acide phénylacétique qui devrait être obtenu dans l'oxydation de la dibenzylacétone se scinde en acides benzoïque et carbonique, tandis que la benzylméthylacétone donne les acides benzoïque et acétique.

Les alcalis en fusion ainsi que la chaux potassée agissent comme oxydants sur les acétones : ils les dédoublent en acide et hydrocarbure.

L'action des alcalis en solution aqueuse ou mieux alcoolique est différente et peut donner lieu à des réactions bien moins nettes. Les acétones d'acides bibasiques peuvent fixer une molécule d'eau en présence de la potasse et donnent alors comme produit de transformation un acide monobasique : la diphenylène acétone

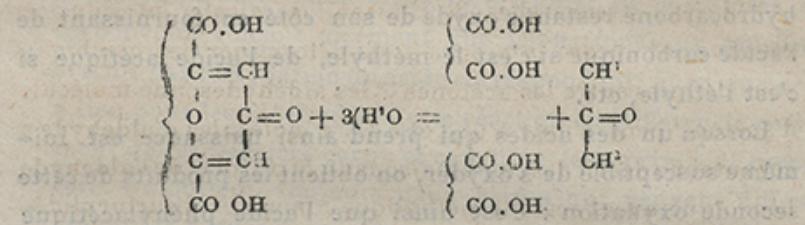


fournit, dans ces conditions, l'acide phénylbenzoïque



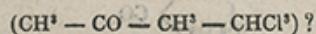
le benzyle et la benzoïne donnent de l'acide benzylque mélangé à de l'hydrobenzoïne. La phénylbenzylacétone (désoxybenzoïne) donne au contraire un acide bibasique l'acide : amarique. La benzophénone donne avec la potasse alcoolique du benzhydrol (C_6H_5) $_2$ CH.OH. ; en même temps il y a oxydation de l'alcool.

La potasse dédouble, par simple hydratation, l'acide chélidomique en deux molécules d'acide oxalique et une molécule d'acétone :



Les acétones constituées par l'union au carbonyle de deux radicaux hydrocarbonés identiques présentent, en général, une remarquable stabilité vis-à-vis des différents agents de transformation : ainsi la potasse fondante attaque à peine la propione, la valérone, la butyrone, la caprinone et l'oxydation de quelques-unes de ces acétones est même difficile à réaliser à l'aide d'un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique.

M. Willgerodt a montré que les solutions d'alcalis ou les alcalis caustiques eux-mêmes, avaient la propriété de déterminer des combinaisons entre l'acétone ordinaire et certains composés halogènes maintenus en dissolution dans l'acétone. Une solution alcaline agissant sur un mélange d'acétone et de chloroforme détermine la formation d'un composé



il en est de même pour un mélange d'acétone et de bromoforme ou d'acétone et de tétrachlorure de carbone : on obtient dans

les trois cas des corps cristallisés et bien définis. Les alcalis caustiques solides agissant sur une dissolution dans l'acétone méthylique de chlorure de benzoyle, d'iodure de méthyle ou d'iodure d'éthyle donnent naissance à des combinaisons liquides. L' α dinitrobenzine chlorée, dissoute également dans l'acétone, donne avec les alcalis solides un composé cristallisé.

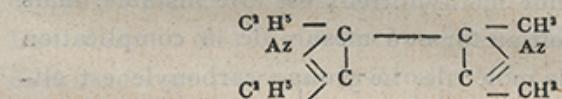
D'après les recherches de Claisen, les alcalis en solution étendue ont encore la propriété de déterminer des combinaisons définies entre les acétones et les aldéhydes, une molécule d'acétone peut s'unir à une et à deux molécules d'aldéhyde : cet auteur a décrit des combinaisons du furfural et de l'aldéhyde benzoïque avec l'acétone méthylique : mono et difurfurylidénacétone, mono et dibenzylidénacétone, benzylidéno-furfurylidénacétone.

L'action de l'acide azotique sur les acétones de la série grasse donne lieu à la formation de produits intéressants qui ont été obtenus par M. Chancel et étudiés avec détail. Ces composés ont été reconnus identiques avec les dérivés binitrés des carbures forméniques. Il se forme un dérivé nitré de l'acétone que M. Chancel envisage comme renfermant deux fois le groupe (AzO) rattaché au carbone par de l'oxygène : ces composés constituent toute une série d'acides nitreux dont le premier terme, l'acide méthylnitreux est fort instable, mais dont la stabilité croît au fur et à mesure de la complication hydrocarbonée de la molécule. Le groupe carbonyle est éliminé à l'état d'acide carbonique et si l'acétone contient deux résidus distincts, la substitution nitreuse porte, de préférence, sur le groupe le plus condensé. Les dérivés ammoniacaux de ces acides se décomposent facilement sous l'influence de la chaleur en dégageant de l'azote pur ; les acides eux-

mêmes donnent, dans ces conditions, du bioxyde d'azote et un acide monobasique. L'action de l'hydrogène naissant (zinc et HCl, ou amalgame de sodium en présence de l'acide sulfurique très étendu) donne de l'hydroxylamine et un acide correspondant au radical hydrocarboné.

L'acide azotique n'agit le plus souvent comme oxydant que sous l'influence d'une élévation de température et quelquefois même avec difficulté : on peut obtenir des dérivés nitrés des acides correspondants. Comme il était facile de le prévoir, la formation de dérivés nitrés se fait surtout très aisément dans la série aromatique dont les acétones donnent des composés dans lesquels il y a simplement substitution du groupe (AzO²) à un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné.

Les nitroso-acétones, réduites par l'hydrogène naissant, donnent des bases volatiles étudiées par MM. Mayer et Treadwell et désignées par ces auteurs sous le nom de *kétines*. Leur formule générale est CⁿH²ⁿ⁻⁴Az². Ces bases peuvent former des hydrates et des sels bien définis dont l'étude n'est pas encore entièrement terminée. Ce sont là de véritables produits de condensation des acétones avec les amines. L'une de ces kétines, la diéthylkétine, ne diffère de la nicotine, quant à sa formule, que par H² en plus ; sa constitution que nous prenons comme type de celle des kétines est exprimée par la formule



IV. — ACTION DES COMPOSÉS AMMONIACAUX.

L'action des composés ammoniacaux sur les acétones four-

nit une grande quantité de produits qui offrent, comme les dérivés correspondants des aldéhydes, le plus vif intérêt. La formation d'un grand nombre de bases artificielles dont quelques-unes possèdent une constitution très complexe, et la grande dissémination dans le règne végétal des composés de nature aldéhydique et acétonique donnent lieu d'espérer que l'on arrivera bientôt à réaliser, par des procédés de laboratoire, la synthèse d'alcaloïdes végétaux qui n'ont pu être retirés jusqu'ici que des plantes. Nous étudierons successivement, comme nous l'avons fait pour les aldéhydes, l'action sur les acétones de l'ammoniaque, des amines, des amides, et de l'hydroxylamine.

A. *Action de l'ammoniaque.* — L'action de l'ammoniaque a été surtout bien étudiée avec l'acétone méthylique ; les bases obtenues ont reçu le nom d'*acétonamines* ; elles se produisent avec élimination d'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sec à la surface d'acétone maintenue en ébullition, on obtient la *diacétonamine* $C^6H^{13}AzO$. L'acétone, saturée d'ammoniaque, et chauffée en tubes scellés, donne la *triacétonamine* $C^9H^{17}AzO$ et la *vinyldiacétonamine* $C^8H^{15}AzO$ qui est une base aldéhydique. Deux autres bases, la *déhydrotriacétonamine* $C^9H^{15}Az$ et la *déhydrodiacétonamine* $C^6H^{11}Az$, se forment aux dépens de la précédente, par perte d'une molécule d'eau : elles ne renferment plus d'oxygène, et leur stabilité est plus grande que celle des deux autres. L'acide chlorhydrique concentré, réagissant à chaud sur la triacétonamine donne, avec perte d'eau, un produit encore plus condensé, appelé par Heintz, *déhydropentacétomine* dont la formule est $C^{15}H^{23}Az$.

Toutes ces bases dérivent de produits de désydratation de

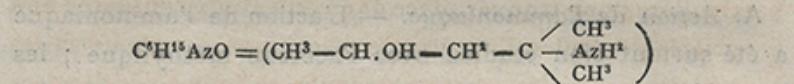
Pouchet.

12

l'acétone. La diacétonamine dérive de l'oxyde de mésityle qui la produit d'ailleurs facilement quand on le mélange à de l'ammoniaque. La triacétonamine correspond à la phorone, et la déhydrotriacétonamine au déhydromésitylène. Les deux premières sont à la fois amines et acétones, la dernière, amine seulement.

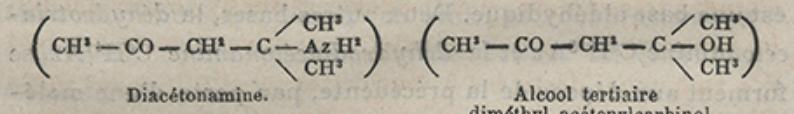
Les acétonamines sont des bases puissantes, susceptibles de donner des sels cristallisés et bien définis. En raison de leur oxygène acétonique, la di et la triacétonamine sont capables de fixer de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium et de se convertir en composés, amines et alcools secondaires, qui ont été appelés par Heintz *acétonalcamines*.

La diacétonamine donne ainsi l'amine alcool secondaire



Ces dérivés sont très instables et s'oxydent facilement au contact de l'air en se résinifiant.

Sous l'influence de l'acide azoteux, un alcool tertiaire acétonique prend naissance, par suite du remplacement du groupe AzH_2 par OH ; la diacétonamine donne



La triacétonamine se comporte d'une façon différente, elle fournit un dérivé nitré; la *nitrosotriacétonamine* qui, chauffée avec de la potasse concentrée, régénère la phorone.

L'action de l'ammoniaque sur les autres acétones doit fournir, très probablement, des composés analogues, mais l'étude de ces corps n'est pas encore faite,

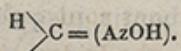
B. Action des amines. — Les ammoniaques composées peuvent se combiner aux acétones. M. Gœtschmann a signalé des combinaisons de l'acétone méthylique avec la méthylamine et la diméthylamine.

L'aniline ne se combine pas directement aux acétones, caractère qui peut servir à les différencier des aldéhydes : on peut cependant obtenir des dérivés basiques en faisant réagir l'aniline sur les dérivés chlorés des acétones. Il se forme ainsi des amines non oxygénées.

C. Action des amides. — L'étude des combinaisons que les amides peuvent effectuer avec les acétones est entièrement à faire. Quelques recherches dont les résultats sont trop particuliers pour trouver place dans une étude consacrée aux propriétés générales d'un groupe de composés, ont été faites tout récemment sans aboutir jusqu'à ce jour à des données générales.

D. Action de l'hydroxylamine. — La réaction de l'hydroxylamine sur les acétones est générale, et les composés qui prennent ainsi naissance sont, maintenant encore, l'objet d'études très suivies. — MM. Meyer et Janny, à qui l'on doit les premiers travaux à ce sujet, poursuivent en ce moment des recherches destinées à élucider la constitution des corps obtenus dans ce genre de réaction, et auxquels ils ont donné le nom générique d'*acétoximes*. Nous avons déjà signalé, à propos des dérivés correspondants des aldéhydes, les intéressants résultats auxquels ces savants sont arrivés. Leurs recherches démontrent que les groupes carbonyle d'une acétone ou d'une aldéhyde sont susceptibles de se transformer en groupe (C.AzHO) lorsqu'on mélange des solutions (très éten-

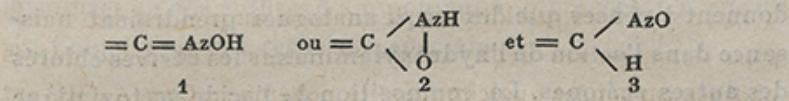
dues pour éviter l'action de l'ammoniaque) d'aldéhydes ou d'acétones et de chlorhydrate d'hydroxylamine additionné de la quantité de potasse ou de soude strictement suffisante pour saturer le chlore. Les *aldéhydes* donnent des **ALDOXIMES** dont nous avons déjà parlé, et les *acétones* des **ACÉTOXIMES**. Ces composés sont caractérisés par un groupe (CAzOH) combiné à des chaînes hydrocarbonées quelconques. Le résidu (AzOH) de l'hydroxylamine fonctionne dans ce groupe comme bivalent; et lorsque l'atome de carbone auquel est lié ce résidu échange ses deux autres valences avec deux autres chaînes carbonées quelconques, le schéma $=\text{C}=(\text{AzOH})$ est caractéristique des acétoximes; si cet atome de carbone échange seulement une valence avec une autre chaîne carbonée, la seconde étant saturée par un atome d'hydrogène, le composé est une aldoxime caractérisée par le schéma



Les groupes carboxyliques, de même que leurs dérivés, ne sont pas attaqués par l'hydroxylamine. Il en est encore de même des groupes phénolique et alcoolique et de leurs dérivés (amides, etc.); le phénol, la résorcine n'éprouvent aucune transformation. Certains dérivés des aldéhydes et des acétones réagissent aussi sur l'hydroxylamine, tels sont le chloral et les acétones chlorées. Pour qu'un atome d'oxygène soit attaqué par l'hydroxylamine, il est nécessaire qu'il soit lié par ses deux valences au même atome de carbone. MM. Meyer et Janny espèrent trouver dans ces propriétés remarquables la possibilité de différencier les quinones des diacétones: en effet, la quinone est transformée, par l'hydroxylamine, en hydroquinone, sans qu'il y ait production d'un dérivé azoté de la quinone.

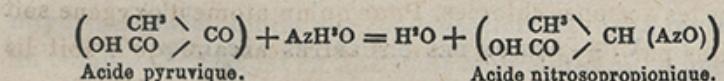
Les acétoximes aromatiques se forment un peu plus difficilement que celles de la série grasse, mais leur production est aussi générale.

En agissant sur les acétones, de même que sur les aldéhydes, l'hydroxylamine semble pouvoir donner lieu à la formation de composés isomériques : on peut en effet interpréter par les trois schémas suivants les échanges d'atomicité dans le groupe (CAzHO).



Le schéma 3 ferait des aldoximes et des acétoximes, des composés nitrosés. En ayant égard à certaines réactions communes à ces deux classes de composés, MM. Meyer et Janny pensent que cette interprétation ne peut être admise : les aldoximes et les acétoximes sont violemment attaqués par le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique, ce qui est incompatible avec l'hypothèse d'un dérivé nitrosé, et indiquerait plutôt pour ces corps la composition d'une oximide représentée par les schémas 1 ou 2.

D'autre part, l'acide pyruvique a donné par l'action de l'hydroxylamine une acétoxime qui paraît identique avec l'acide nitro-propionique.

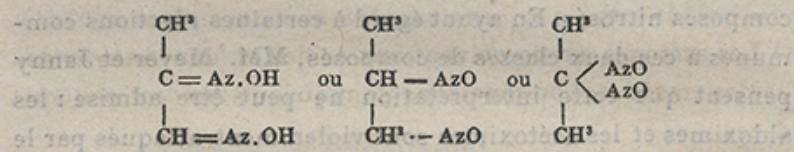


Aussi ces auteurs ont-ils institué des expériences à l'effet de rechercher si les alodoximes et les acétoximes renferment le groupe AzO ou un groupe différent; ces expériences sont actuellement en cours d'exécution.

Les acétoximes sont des combinaisons azotées neutres.

cristallisées, se volatilisant facilement, même à la température ambiante; peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther qui les abandonne à l'état pur par évaporation.

A côté de ces composés neutres, MM. Meyer et Janny ont obtenu, avec l'acétone méthylique, un corps à fonction acide, qu'ils ont nommé *acide acétoximique*, en faisant réagir la dichloracétone sur l'hydroxylamine; et les faits précédents donnent à penser que des corps analogues prendraient naissance dans l'action de l'hydroxylamine sur les dérivés chlorés des autres acétones. La composition de l'acide acétoximique peut être représentée par l'une des formules

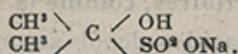


MM. Treadwell et Westenberger en abandonnant au repos une solution potassique d'acétylacétate d'éthyle additionnée de nitrite de sodium et acidulée par l'acide sulfurique en ont retiré, en épuisant par l'éther, un corps solide, cristallisé, sublimable en aiguilles blanches qu'ils ont reconnu être identique avec l'acide acétoximique de MM. Meyer et Janny.

V. — ACTION DES BISULFITES ALCALINS

Cette réaction est loin d'être générale chez les acétones comme chez les aldéhydes. On a remarqué que le plus grand nombre des acétones formant des combinaisons avec les bisulfites alcalins renferment le groupe méthylique. Ces combinaisons sont cristallisées, quand elles existent, et ont pro-

bablement une constitution analogue à celle des combinaisons aldéhydiques. L'acétone sulfite de sodium est probablement



Elles régénèrent l'acétone et un sulfite alcalin par l'action des alcalis ou des carbonates alcalins.

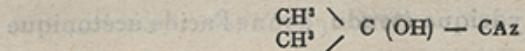
La manière dont les acétones se comportent en présence des bisulfites ou des sulfites d'ammoniaque composés n'a encore été l'objet d'aucune recherche spéciale.

VI. — ACTION DES ACIDES. ACIDE CYANHYDRIQUE

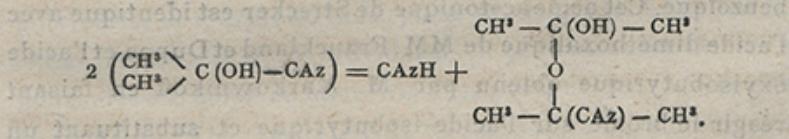
Les acétones se combinent aux acides et aux anhydrides acides ; mais ces combinaisons sont jusqu'à présent peu étudiées.

On connaît, principalement dans la série aromatique des acides sulfonés formés par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les acétones.

L'acide cyanhydrique, au lieu de donner le composé

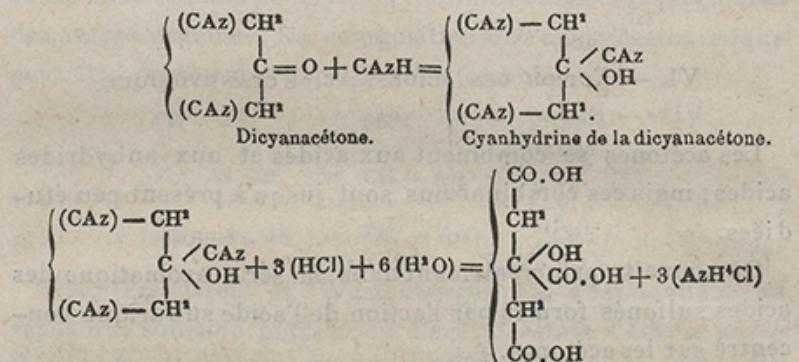


qui devrait prendre naissance avec l'acétone, fournit une cyanhydrine diacétonique par condensation de deux molécules du composé précédent en une seule et élimination d'une molécule d'acide cyanhydrique (Tiemann et Friedlander)



Mais la propriété la plus intéressante de l'acide cyanhydrique

résiste dans l'action qu'il exerce sur les acétones en présence de l'acide chlorhydrique et de l'alcool : on obtient dans ce cas des acides alcools tertiaires, comme la même réaction donne avec les aldéhydes les acides alcools secondaires, et cette réaction a permis à MM. Grimaux et Adam d'effectuer la synthèse de l'acide citrique au moyen de la dicyanacétone qui, fixant d'abord de l'acide cyanhydrique, donne un composé que l'acide chlorhydrique dédouble en chlorure d'ammonium et acide citrique comme le montrent les équations suivantes.



Un mélange de méthylacétone, d'alcool, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique étendu, donne l'acide acétonique (Strecker)

CH² > C < OH
CH² < CO.OH
dont la formation est comparable à celle de l'acide formobenzoïlique dans la réaction d'un pareil mélange sur l'aldéhyde-benzoïque. Cet acide acétonique de Strecker est identique avec l'acide diméthoxalique de MM. Franckland et Dupper et l'acide oxyisobutyrique obtenu par M. Markownikoff en faisant réagir le brome sur l'acide isobutyrique et substituant un OH au brome dans le produit de substitution.

Bien que sa dénomination semble l'indiquer, cet acide n'est pas un véritable acide acétonique, c'est-à-dire un corps à la fois acide et acétone.

Des réactions analogues ont lieu avec les acétones de la série aromatique.

Par l'action d'un mélange de cyanure et de cyanate de potassium sur l'acétone méthylique en présence de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, M. Urech a obtenu, par fixation de CAzH et CAzOH un composé $\text{C}^3\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^2$ qui représente l'acétonylurée.

VII. — PRODUITS DE CONDENSATION DES ACÉTONES.

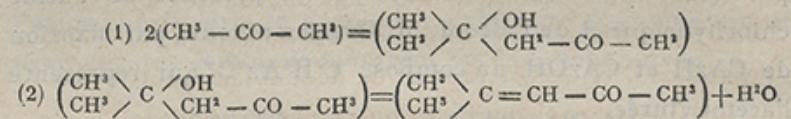
Ainsi que les aldéhydes, les acétones, sous l'influence des agents déshydratants principalement, mais aussi sous l'influence de certains autres corps, sont susceptibles de donner naissance à des produits de condensation.

Les composés organo-métalliques, tels que le zinc éthyle (Beilstein et Rieth) l'acide chlorhydrique (Bäyer) certains chlorures des radicaux acides (Beilstein et Wigand), les métaux alcalins, réagissent sur l'acétone ordinaire en donnant deux produits de condensation : la phorone et l'oxyde de mésityle. L'acide sulfurique, la chaux vive, les alcalis peuvent également condenser l'acétone : mais leur action demande à être ménagée, sans quoi elle donne naissance à un hydrocarbure qui se polymérise et fournit du mésitylène ou triméthyl benzine.

La phorone $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$ provient de la condensation de trois molécules d'acétone en une seule avec perte de deux molécules d'eau. L'oxyde de mésityle $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$ représente deux molécules d'acétone condensées avec perte d'une molécule d'eau.

D'après les travaux de M. Wurtz sur l'aldol, il est fort probable que toute condensation d'acétone se fait avec élimination d'eau et en deux phases en passant par l'intermédiaire d'acétone alcool tertiaire par suite d'un premier degré de condensation.

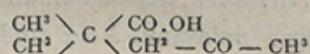
Les réactions suivantes représentent cette hypothèse (Pinner)



M. Pinner a obtenu de la phorone en répétant l'expérience de Bäyer concernant la condensation de l'acétone sous l'influence du gaz chlorhydrique sec.

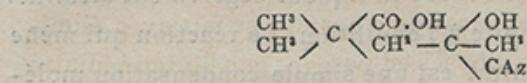
En répétant également l'expérience faite en 1868 par Simpson, et consistant à saturer de l'acétone de gaz chlorhydrique sec, laver le produit brun résultant avec une solution alcaline et à le chauffer avec du cyanure de potassium dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, cet auteur a obtenu par addition d'eau et d'acide chlorhydrique au produit de la réaction, deux composés acides qui peuvent être séparés par cristallisation.

L'un deux a pour formule $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ et a reçu le nom d'acide mésitonique : sa constitution est très probablement exprimée par le schéma.



et la production de ce composé semblerait justifier l'interprétation de M. Pinner.

Le second produit cristallisé répond à la formule $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AzO}_3$ qui en fait un dérivé cyanhydrique du précédent.



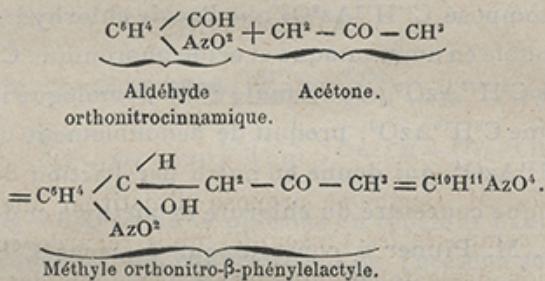
Ce schéma peut encore être figuré sous la forme d'une chaîne hydropyridique fermée. Dans cette réaction, il se produit en outre un composé $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{O}^2$ que l'acide chlorhydrique fumant dédouble en ammoniaque et acide phoronique $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^3$.

Le corps $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{AzO}^3$ a la formule d'un homologue inférieur de l'ecgonine $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{AzO}^3$, produit de dédoublement de la cocaïne $\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{AzO}^4$, qui donne en outre par l'action de l'acide chlorhydrique concentré du chlorure de méthyle et de l'acide benzoïque. M. Pinner a constaté que le corps $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{AzO}^3$, converti en éther méthylique et traité par le chlorure de benzoïle, donne un isomère non basique de la cocaïne.

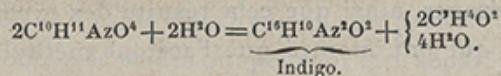
Les acétones possèdent encore la propriété de former, avec les aldéhydes, des produits mixtes de condensation dont l'étude a été faite par MM. Claisen et Claparède : la combinaison s'effectue entre le groupe aldehydique et le groupe méthyle des acétones, ainsi que cela résulte des expériences de ces auteurs qui ont montré que l'acétone méthylique peut fixer deux molécules d'aldéhyde benzoïque, tandis quell'acétophénone n'en peut fixer qu'une seule. Ces combinaisons s'effectuent en présence des agents qui déterminent la condensation des aldéhydes et des acétones.

C'est d'une réaction de ce genre que Baeyer a tiré sa dernière synthèse de l'indigo. Par son origine, le groupe indigotique est donc en relation très directe avec les aldéhydes et acétones. L'indigo se prépare d'une façon très simple et sans aucune précaution particulière, en chauffant un mélange formé de 1 p. d'aldéhyde orthonitro-benzoïque avec 7 p. d'acétone étendue de son volume d'eau et de la quantité de soude à

10/0, nécessaire pour rendre la liqueur légèrement alcaline. L'indigo pur se précipite à l'ébullition. La réaction qui mène à cet intéressant résultat est une simple condensation moléculaire analogue à celle qui produit l'aldol, la potasse est l'agent de cette condensation.



Ce produit de transformation immédiate est stable, il a été isolé et bien étudié, toutefois, en présence de l'eau à 100°, il perd son groupe — CO—CH² à l'état d'acide acétique, et le résidu restant se double en perdant de l'eau pour former l'indigo.



CHAPITRE VII

APPENDICE AUX ACÉTONES. — CAMPHRES. — CARBONYLES.

En 1874, M. Berthelot proposa d'instituer une nouvelle classe de composés *les carbonyles* qu'il regarda comme une subdivision de la fonction générale des aldéhydes. (*Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. VI, p. 460.)

Les carbonyles comprendraient, dès à présent, quelques composés bien étudiés : le camphre ordinaire, l'oxyde d'allylène ou *diméthylène carbonyle*, le *diphénylène carbonyle*, désigné sous le nom de *diphénylacétone* par MM. Fittig et Ostermayer, et la *subérone*, ces composés étant regardés comme les types de séries homologues.

Les réactions qui donneraient à ces composés un caractère spécial et qui les réuniraient sont les suivantes :

1^o Les carbonyles peuvent fixer de l'hydrogène et se changer en alcools ; réciproquement, ces alcools peuvent régénérer les carbonyles par perte d'hydrogène.

2^o Les carbonyles peuvent être formés par la substitution de l'oxygène à l'hydrogène dans des carbures incomplets comme le propylène, l'hydrure de camphène et le fluorène.

3^o On peut encore les obtenir en traitant par l'acide chromique des carbures plus incomplets que les précédents, tels que l'allylène ou le camphène.

Ces deux caractères peuvent se résumer en disant que les aldéhydes et les acétones dérivent d'hydrocarbures saturés et que les carbonyles sont fournis par des hydrocarbures non saturés.

4° La fixation de l'eau sur les carbonyles les change en acides monobasiques.

5° Les carbonyles peuvent être transformés en acides bibasiques par fixation de trois atomes d'oxygène.

6° Les carbonyles peuvent être formés analytiquement, au moyen d'une seule molécule d'acide bibasique, par perte d'eau et d'acide carbonique.

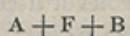
Ce sont ces réactions générales qui rappellent à la fois ce que nous avons déjà dit sur les aldéhydes et sur les acétones qui ont amené M. Berthelot à établir cette nouvelle classe des carbonyles. Voici, du reste, comment ce savant s'exprime à cet égard :

« Tous les carbures peuvent être dérivés du formène, par l'union successive de ce carbure à une première molécule de formène, avec séparation d'un volume d'hydrogène égal ou supérieur à celui du formène qui entre en combinaison. Les aldéhydes, à leur tour (aldéhydes proprement dits, acétones, carbonyles), résultent, en fait, de la substitution de l'oxygène à l'hydrogène, à équivalents égaux, O^2 à H^2 , dans les carbures. On peut donc admettre que les aldéhydes résultent tous de l'oxydation d'une certaine molécule de formène ; mais leurs propriétés doivent varier suivant le nombre et la nature des réactions préalables déjà accomplies sur la molécule de formène qui leur donne naissance.

« Cette molécule F peut n'avoir subi qu'une seule réaction, à savoir : celle qui l'a réunie avec un autre carbure A, quelconque d'ailleurs : A + F. Dans ce cas, l'oxydation qui

« produit un aldéhyde représente une seconde réaction effec-
« tuée sur le formène F, qui forme en quelque sorte l'extré-
« mité de la chaîne moléculaire. Cette oxydation engendre un
« corps comparable à l'aldéhyde ordinaire, qui dérive simple-
« ment de deux molécules de formène assemblées dans l'hy-
« drure d'éthylène : il pourra, de même, par une oxydation
« ultérieure, produire un acide monobasique, tel que l'acide
« acétique. Ce sont là les aldéhydes proprement dites.

« Supposons maintenant que la molécule du formène qui
« s'oxyde ait déjà subi deux réactions ; par exemple, qu'elle
« ait été associée avec deux autres carbures d'hydrogène B et
« A, quelconques d'ailleurs



« F se trouvant en quelque sorte au milieu de la chaîne mo-
« léculaire. Dans ce cas, l'oxydation qui produit un aldéhyde
« représente une troisième réaction effectuée sur le formène,
« c'est-à-dire une réaction de plus que pour les aldéhydes
« proprement dits : de là résultent les aldéhydes secondaires
« ou acétones. Le cas le plus simple est celui de l'acétone or-
« dinatoire, qui dérive de trois molécules de formène assem-
« blées. Il existe une multitude d'aldéhydes ainsi engendrés
« et comparables à l'acétone ; ils ne pourront pas davantage
« donner naissance, par une oxydation ultérieure, à un acide
« de même richesse en carbone, qui soit comparable à l'acide
« acétique. Bien que la formation d'un acide unique d'une
« autre constitution ne paraisse pas exclue, en principe, jus-
« qu'ici l'expérience a montré que les acétones se séparent, en
« général, en deux par oxydation, et fournissent à la fois
« deux acides monobasiques, formés chacun suivant la même
« loi que l'acide acétique, aux dépens de l'hydrure d'éthylène :

« l'un correspond au carbure A + F ; l'autre au carbure B.
« dont l'association a constitué le carbure primitif.

« Mais un troisième cas peut aussi se présenter, celui où la
« molécule du formène a déjà subi deux réactions telles que
« l'une ait eu pour effet de le combiner avec un autre carbure,
« tandis que l'autre lui ait fait perdre de l'hydrogène H². Le
« nouveau carbure sera alors un dérivé du méthylène M =
« C²H², plutôt que du formène, F = C²H⁴, le méthylène occu-
« pant, comme le formène dans les carbures générateurs des
« aldéhydes, l'extrémité de la chaîne moléculaire, A + M et
« non le milieu, comme le formène sur lequel on agit pour
« produire les acétones.

« Cela posé, faisons éprouver à ce méthylène une troisième
« réaction, telle que la substitution de O² à H², qui engendre
« les aldéhydes : le corps résultant aura une propriété nou-
« velle, et qui n'appartient ni aux aldéhydes proprement
« dits, ni aux acétones. Ce sera, d'après son mode de généra-
« tion, un composé incomplet ; et cela, indépendamment de
« sa fonction d'aldéhyde. A ce titre, il pourra fixer, en prin-
« cipe, quatre volumes d'un corps quelconque : par exemple
« H²O², ce qui le changera en un acide formé suivant la même
« loi que l'acide formique, au moyen de l'oxyde de carbone :
« telle est la caractéristique des carbonyles. »

Nous ferons remarquer que si cette manière d'envisager les phénomènes paraît justifier la formation d'un groupe spécial, celui des carbonyles, elle n'apporte aucun fait nouveau relativement à la formation probable de ces composés : la genèse des aldéhydes et des acétones nous paraît aussi claire et aussi simple dans les interprétations qu'en donne la théorie atomique ; et l'on se trouve conduit, dans tous les cas, à faire des camphres et des produits analogues un groupe à part, carac-

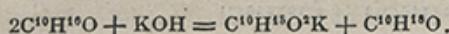
térisé par des propriétés spéciales et qui peut venir se ranger à la suite des acétones, comme le groupe des glucoses à la suite des aldéhydes, mais sans qu'il puisse y avoir de comparaison à établir entre ces deux subdivisions.

Les propriétés générales de ces composés se rapportent tantôt à celles des acétones, tantôt à celles des aldéhydes : produits intermédiaires entre la série grasse et la série aromatique, les camphres ont, en outre, certaines propriétés spéciales qui leur sont imprimées par ce caractère.

Nous laisserons de côté l'oxyde d'allylène de M. Berthelot et le diphenylène carbonyle ou diphenylacétone de MM. Fittig et Ostermayer, pour ne nous occuper que des propriétés générales des camphres.

Nous passerons rapidement en revue les propriétés du camphre ordinaire ou camphre dextrogyre, ne faisant que signaler les camphres gauche et inactif. Du reste, nous savons qu'une élévation de température de 300° suffit pour transformer les camphres droit et gauche en isomères complètement inactifs (Jungfleisch). Nous n'avons pas, dans cette thèse, à nous occuper de la polymérisation ou de l'isomérisation du camphre dextrogyre. Cette question ne nous semble pas s'appuyer sur des faits assez probants pour être déjà discutée avec fruit.

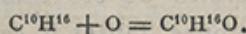
Camphre dextrogyre C¹⁰H¹⁶O. — Le camphre, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, fournit du bornéol et du camphate de potassium



Cette réaction avait fait considérer le camphre comme l'aldéhyde du bornéol. Nous devons rappeler que, dès 1840, Pouchet.

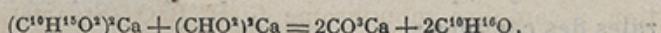
louze avait obtenu le camphre par une réaction inverse, en oxydant le bornéol par l'acide nitrique.

Le camphre peut être obtenu aussi par oxydation du camphène (Berthelot).



Pour que le rendement soit notable, il faut chauffer un mélange de camphène lœvogyre avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique (Ribau).

La distillation d'un mélange de camphate et de formiate de calcium fournit du camphre (de Montgolfier).



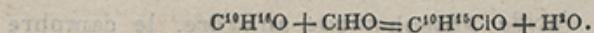
Action de l'oxygène. — Le camphre sous l'action prolongée de l'acide azotique fournit de l'acide camphorique $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$ (Kosegarten). Le camphre sodé $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{NaO}$, abandonné à l'air humide, donne un mélange d'acide camphique et camphorique.

Action du chlore du brome et de l'iode. — A froid, le chlore n'agit pas sensiblement sur le camphre. A 100° en présence d'un peu d'iode il se forme de l'acide carbonique et les dérivés chlorés de l'éthane, du méthane et de la benzine (Ruoff). A chaud, il se produit des dérivés chlorés dont la composition est variable.

Avec le perchlorure de phosphore on obtient les composés cristallisés $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Cl}^2$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Cl}$.

Si l'on emploie le chlore et le perchlorure de phosphore on peut préparer les dérivés de substitution $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Cl}^4\text{O}$ et $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Cl}^6\text{O}$ (Claus).

Le camphre monochloré $C^{10}H^{16}ClO$ est obtenu par l'action de l'acide hypochloreux



et sous l'action de la potasse alcoolique ce camphre monochloré se transforme en oxycamphre $C^{10}H^{16}O^2$ (Whæler).

Plus récemment R. Schilf a obtenu un oxycamphre de propriétés différentes $C^{10}H^{15}(OH)O$ par l'action de l'acide azoteux sur l'amido-camphre.

Le brome s'unit au camphre à froid pour donner un composé cristallisé peu stable $C^{10}H^{16}OBr^2$ (Laurent).

À haute température il se produit des dérivés de substitution : camphre monobromé $C^{10}H^{15}BrO$ (Swarts), camphre dibromé $C^{10}H^{14}Br^2O$ (de Montgolfier). En chauffant le camphre bromé avec l'acide azotique on obtient le camphre bromonitré $C^{10}H^{14}Br(AzO^2)O$ qui, sous l'action de la potasse alcoolique, donne le camphre nitré $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$ (Schiff).

Le camphre nitré en solution potassique traité par l'amalgame de sodium fournit l'amido-camphre $C^{10}H^{15}(AzH^2)O$.

Action des métaux. — Le camphre traité par le sodium donne un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé.

Distillé avec du zinc, il fournit de la benzine, du toluène et du paraxylène.

Action des alcalis. — Nous avons vu plus haut l'action de la potasse. La chaux sodée à 300° fournit de l'acide campholique.

Action des acides. — Les composés formés par l'union du camphre et des acides sont peu stables et se détruisent par l'eau.

Le camphre sodé chauffé à 100° dans un courant d'acide carbonique produit l'acide camphocarbonique $C^{11}H^{16}O^3$ (Haller).

Chauffé avec l'acide phosphorique anhydre, le camphre produit des carbures complexes contenant une notable quantité de cymène.

Camphre lœvogyre. — Les propriétés de ce composé sont identiques à celles du camphre dextrogyre. La seule différence est que son pouvoir rotatoire est inverse. Le camphre droit dévie de + 47°,4, le camphre gauche de - 47°,4. Les dérivés qu'il engendre ne diffèrent de ceux du camphre droit que par leur pouvoir rotatoire. On le retire de l'essence de matricaire par une distillation fractionnée (Chautard).

Camphre inactif. -- On retire des huiles essentielles de certaines labiées, romarin, marjolaine, lavande et sauge une substance présentant la plus grande analogie avec le camphre. La composition et les propriétés sont identiques, seulement le pouvoir rotatoire est nul. Nous estimons que l'on est en présence en ce cas de composés isomères, mais les expériences ne sont malheureusement pas assez nombreuses sur ce sujet pour que nous puissions nous prononcer. Tous ces corps nous fournissent les réactions principales du camphre des laurinées. Leur formule générale est $C^{10}H^{16}O$. Ils donnent avec les déshydratants énergiques du cymène et, traités par la potasse, ils produisent tous un acide monobasique et du bornéol ou un isomère. En présence de l'acide azotique, ils fixent trois atomes d'oxygène et fournissent un acide bibasique.

CHAPITRE VIII

ALDÉHYDES ET ACÉTONES DANS L'ORGANISME ANIMAL ET VÉGÉTAL.

Nous avons dit un mot, à propos de l'état naturel des aldéhydes, des recherches de MM. Reinke, d'une part, Loewe et Bokorny, de l'autre. Ces travaux tendent à résoudre des questions du plus haut intérêt relativement aux synthèses totales qui s'accomplissent dans l'organisme de la plante.

M. Reinke dit avoir obtenu de la formaldéhyde, par distillation du suc des parties vertes des végétaux, préalablement neutralisé avec du carbonate de sodium : de plus, fait remarquable, les plantes à chlorophylle seraient seules capables de fournir, dans ces conditions, des produits aldéhydiques.

MM. Loewe et Bokorny, en examinant au microscope des cellules végétales vivantes plongées dans une solution alcaline de nitrate d'argent étendue au cent millième, ont observé, dans un nombre considérable d'expériences, une réduction énergique due à l'action vitale des cellules. Cette action réductive ne se produit plus lorsque la vie de la cellule a été détruite par un procédé quelconque, élévation de température de 50°, action de l'éther, immersion dans des solutions métalliques, etc. : une partie d'un végétal ayant séjourné quelque temps dans une solution à 1 0/0 de sulfate de cuivre, ne pro-

duit plus aucune réduction de la solution d'argent, tandis qu'une autre partie du même végétal n'ayant pas subi cette immersion est rapidement noircie. Cette réaction s'effectuerait en présence de toute cellule végétale, et ne dépendrait en aucune façon de la présence de la chlorophylle.

Ces résultats sont en contradiction avec le travail de M. Reinke qui, dans aucun cas, n'est parvenu à obtenir de liquide réducteur en distillant des plantes privées de chlorophylle : une discussion intéressante s'est engagée à ce sujet entre les auteurs, et les nouvelles expériences entreprises viendront bientôt sans doute éclairer cette question. Pour le moment, MM. Loewe et Bokorny attribuent cette réduction à un état actif des matières albuminoïdes du protoplasma : elle ne serait aucunement subordonnée à la présence de la chlorophylle, et la formation d'aldéhydes volatiles distillant avec la vapeur d'eau et résistant à l'action des divers agents destructeurs, serait une propriété exclusive des organismes contenant de la chlorophylle. De plus, dans les distillations, on obtiendrait souvent de l'aldéhyde salicylique ou d'autres aldéhydes aromatiques. Cependant, les cellules de diverses plantes conservent, après immersion dans une dissolution d'un sel de quinoléine ou de strychnine, agents éminemment destructeurs de la vie, la propriété de réduire la liqueur d'argent ; et dans ces cas, les matières albuminoïdes seraient par conséquent restées à l'état actif.

Dans le chapitre IV, relatif aux hydrates de carbone à fonction aldéhydique, nous avons examiné le rôle présumé de l'aldéhyde formique dans la synthèse des composés neutres non azotés.

La formation des matières résineuses peut fort bien s'interpréter en partant des aldéhydes et par déshydratation pro-

fondé de ces corps : nous avons vu (page 33) que les résines formées par les aldéhydes réagissent en présence des alcalis, sensiblement comme les résines naturelles. M. A. Gautier a fait voir que, par une déshydratation profonde, le glucose peut donner naissance à des corps tels que la phloroglucine, et il a encore vérifié que le sucre, chauffé à 200°, se déhydrate et fournit un corps voisin de l'acide pyrogallique avec un peu de pyrocatechine. M. Prunier a montré, dans le même ordre de faits, que la quercite donne naissance à l'hydroquinone par simple déshydratation.

Des phénomènes de condensation et de déshydratation constituaient ainsi le mécanisme principal de la formation des substances ternaires avec excès de carbone, non seulement dans la série grasse, mais encore dans la série aromatique : la classe des glucosides naturels réalise d'ailleurs, à cet égard, la plus parfaite des transitions.

Les nombreuses métamorphoses que la formaldéhyde et ses dérivés sont capables d'éprouver sous l'influence des divers agents, permettent de penser que cette aldéhyde et ses polymères doivent encore jouer un rôle des plus actifs dans les phénomènes de synthèse des composés azotés eux-mêmes, notamment des amides et des amines. Malheureusement, les difficultés inhérentes aux recherches de cette nature, font que ces questions sont à peine ébauchées, et que l'on se trouve réduit, quant à présent, à des hypothèses plus ou moins justifiées par des expériences certaines, telles que la synthèse de la paraconicine de Schiff, obtenue au moyen de l'aldéhyde butyrique, la production de l'amarine par transformation isomérique de l'hydrobenzamide en présence des alcalis, la synthèse de l'acide citrique en partant de l'acétone, réalisée par MM. Grimaux et Adam. Cependant, malgré l'état d'imper-

fection de nos connaissances actuelles, les nombreux travaux entrepris dans ces dernières années, et poursuivis actuellement, permettent d'espérer que ces questions de biologie végétale ne tarderont pas à s'enrichir de nouvelles conquêtes.

Les composés aldéhydiques sont représentés presque uniquement, dans l'organisme animal, par des hydrates de carbone : on a cependant constaté directement la présence de l'aldéhyde salicylique dans certains produits de sécrétion, tels que le castoréum et le produit de la sécrétion des larves du *Chrysomela populi*. Il est fort probable que des aldéhydes se rencontraient encore dans la plupart des humeurs normales, mais ces substances n'ont pas été, jusqu'ici, l'objet de recherches spéciales.

Dans le cours de leurs expériences, MM. Lœwe et Bokorny ont signalé l'impossibilité d'obtenir avec les cellules animales la réduction de la liqueur argentique dont ils se servent pour traiter les cellules végétales, tout en faisant observer que la présence de chlorure ou de phosphate dans le protoplasma animal peut suffire à empêcher la réduction de l'argent par les composés aldéhydiques.

Parmi les substances de nature aldéhydique, constituant des hydrates de carbone, nous pouvons citer les diverses variétés de glucoses et de dextrines, la cellulose, chez les êtres inférieurs, l'inosite, le glycogène, composés auxquels nous croyons pouvoir joindre la substance hydrocarbonée que nous avons retirée des poumons et des crachats de phthisiques, mais qui ne paraît pas exister dans l'organisme normal. (Pouchet, comptes rendus de l'Acad. des Sciences, séances des 21 et 28 mai 1883).

Les matières contenues dans l'intestin renferment des aldéhydes et probablement des acétones provenant de l'action

des sucs digestifs sur les aliments : nous avons déjà signalé le fait démontré par M. Ossikowski de la formation d'aldéhyde cinnamique dans la digestion pancréatique des albuminoïdes, ainsi que la formation d'aldéhydes, observées par différents auteurs, dans l'oxydation de ces composés albuminoïdes.

Les substances de la nature des acétones n'ont encore été trouvées avec certitude que dans les cas pathologiques. Dans ces dernières années, on s'est beaucoup occupé de l'acetonémie concomitante, dans certains cas, du diabète sucré. M. Markonikoff, le premier croyons-nous, a signalé la présence de l'acétone dans l'urine des diabétiques. Certains auteurs, Brand, Petters, Cantani, Berti, Ebstein, attribuent à la formation d'acétone aux dépens du sucre les accidents parfois très intenses et souvent terminés par la mort, qui viennent brusquement éclater au cours de la glycosurie et qui déterminent cet état particulier appelé par Kussmaul *coma diabétique*. Kaulich aurait retrouvé l'acétone dans le sang en ces circonstances, mais il lui aurait fallu distiller jusqu'à 700 litres d'urine diabétique pour arriver à isoler une quantité appréciable d'acétone. D'autres observateurs, Geuther et Rüppstein, Bolko Schoeube, font au contraire observer que l'acétone ne se trouve pas dans l'urine et par conséquent pas dans le sang au début des accidents : on pourrait, de plus, faire ingérer à des individus bien portants des quantités assez notables d'acétone sans provoquer d'accidents.

Enfin, plusieurs physiologistes, MM. de Buhl et Tappeiner entre autres, attribuent ces accidents à l'éther acétylacétique et pensent que l'acétone retrouvée dans les urines et les différents liquides analysés provenait de la décomposition de cet éther. Des injections d'éthyldiacétate sodique donneraient lieu à des phénomènes analogues à ceux qui caractérisent la *coma diabétique*.

Pouchet.

15

tique et à des lésions intestinales identiques. M. Hilger a cherché à démontrer dans l'urine la présence de l'éther acétylacétique et n'a pu y parvenir directement, ce qui ôte beaucoup de certitude à ses conclusions. M. Deichmuller, faisant remarquer que les auteurs qui admettaient la présence dans l'urine de l'éther acétylacétique, et prétendaient en démontrer l'existence par l'étude de ses produits de décomposition, n'avaient jamais cherché à démontrer, parmi ces produits, la présence de l'alcool qui devrait se former, chercha en vain ce corps dans l'urine et parvint seulement à isoler de l'acétone qui fut nettement caractérisée par son point d'ébullition, sa densité de vapeur et sa combinaison avec un bisulfite alcalin. Cet auteur pense que la coloration rouge, signalée par plusieurs chimistes, et que prend l'urine dans certains cas graves de diabète au contact du perchlorure de fer, est simplement due à l'acide acétylacétique et c'est également l'opinion de M. Tollens.

Pour M. Rüdolf de Jaksch, cette coloration serait indépendante de l'état comateux du malade et se retrouverait dans beaucoup de cas de diabète sans coma, et même pendant le stade d'éruption de quelques exanthèmes.

Ainsi qu'il résulte des recherches de MM. Albertoni et Lussana, pour l'aldéhyde et l'acétone ordinaires, et de M. Kussmaul pour l'acétone, ces substances sont d'abord légèrement anesthésiques puis toxiques à des doses peu élevées: pour l'aldéhyde, employée en injections intra-veineuses, les premiers observateurs ont reconnu que l'action toxique s'accomplice en deux phases, excitation d'abord, puis asphyxie. Chez le chien, une dose de 0 gr. 7 à 1 gr. par kilo de poids est mortelle, une dose de 0 gr. 3 à 0 gr. 5 est toxique.

L'acétone, employée de même en injections intra-veineuses, est toxique au-dessus de 5 gr. par kilo de poids de l'animal:

l'action toxique s'accomplit également en deux phases; on observe un état d'ivresse et un abaissement notable de la température.

M. Kussmaul conclut de ses expériences que l'administration de grandes quantités d'acétone aux animaux détermine chez eux des symptômes analogues à ceux du coma diabétique.

L'action anesthésique de l'aldéhyde est surtout remarquable dans ses dérivés chlorés; il nous suffira de citer ici le chloral ou aldéhyde trichloré, dont l'action physiologique n'est pas encore complètement élucidée: M. Fauret a admis que l'anesthésie produite par le chloral provient du dédoublement dans l'appareil circulatoire du formiate en oxyde de carbone, ce formiate provenant lui-même d'un premier dédoublement subi par le chloral qui, en présence des alcalis, se transforme en formiate alcalin et chloroforme.

MM. Feltz et Ritter ont pu constater que le sang des animaux chloralisés est plus rouge que le sang normal et ne fixe plus la même quantité d'oxygène.

L'action physiologique des aldéhydes et des acétones supérieures n'a pas encore été l'objet de recherches spéciales: on sait seulement que les camphres possèdent des propriétés toxiques vis-à-vis des êtres inférieurs, et que leur action, d'abord stimulante, peut devenir hyposthénisante et même anesthésique par l'emploi de doses très élevées.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1807.

DEROSNE. — Sur la distillation de l'acétate de cuivre et de ses produits
(Ann. de chim., t. LXIII, p. 267).

1809.

CHENEVIX. — Sur l'acide acétique et quelques acétates (Ann. de chim. et de phys., t. XLIX, p. 5).

1826.

JOHN. — Sur la cristallisation du camphre (Ann. de chimie et de phys., t. XXXI, 2^e série, p. 332).

1832.

LIEBIG. — Sur le chloral (Ann. de chim. et de phys., t. XLIX, 2^e série, p. 157).

— Sur les combinaisons formées par l'action du chlore sur l'esprit pyro-acétique (Ann. de chim. et de phys., t. XLIX, p. 139).

DUMAS. — Sur l'esprit pyro-acétique (Ann. de chim. et de phys., t. XLIX, p. 208).

1833.

— Sur les camphres artificiels des essences de térébenthine et de citron (Ann. de chim. et de phys., t. LII, 2^e série, p. 400).

MATTEUCCI. — Sur les mouvements de rotation du camphre (Ann. de chim. et de phys., t. LIII, 2^e série, p. 216).

1834.

DUMAS. — Recherches sur le chloral (Ann. de chim. et de phys., t. I.VI, 2^e série), p. 125.

PELIGOT. — Sur la distillation du benzoate de chaux (Analyse du benzone. (Ann. de chimie et de phys., t. LVI, 2^e série, p. 62).

1835.

LAURENT. — Analyse de l'essence d'amandes amères (Ann. de chim. et de phys., t. LV, 2^e série, p. 215 et 219).

LIEBIG. — Mémoire sur l'aldéhyde. Préparation, propriétés, réactions sur la potasse et l'oxyde d'argent, analyse (Ann. de chim. et de phys., t. LIX, 2^e série, p. 289).

LAURENT. — Sur le benzoïle et la benzimide (Ann. de chim. et de phys., t. LIX, p. 402).

1836.

LIEBIG et PELOUZE. — Préparation facile de l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. LXII, 2^e série, p. 442).

PELOUZE et LIEBIG. — Sur l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. LXIII, 2^e série, p. 142).

— Sur le benzoate d'hydrure de benzoïle (Ann. de chim. et de phys., t. LXIII, (2^e série), p. 142).

LAURENT. — Recherches sur l'acide camphorique (Comp. rend., t. III, p. 790).

1837.

D'ARCET. — Action du fer sur le camphre à une température élevée (Ann. de chim. et de phys., t. LXVI, 2^e série, p. 110).

LAURENT. — Action de l'acide sulfurique sur l'hydrure de benzoïle (Ann. de chim. et de phys., t. LXV, 2^e série, p. 202).

— Observations sur l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. LXVI, 2^e série, p. 318).

DUMAS et PÉLIGOT. — Sur la nature du camphre ordinaire (Comp. rend., t. IV, p. 496).

1839.

- REGNAULT. — Analyse du chloral insoluble (Ann. de chim. et de phys., t. LXXI, 2^e série, p. 409).
ZEISE. — Préparation de l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. LXXII, 2^e série, p. 115).

1840.

- DUMAS et STAS. — Second mémoire sur les types chimiques. Sur l'aldéhyde valérianique. (Ann. de chim. et de phys., t. LXXIII, 2^e série, p. 146).
PERSOZ. — Nouvelle méthode d'analyse. Analyse du camphre (Ann. de chim. et de phys., t. LXXV, 2^e série, p. 19).

1841.

- Z. DELANDE. — Recherches sur l'action que la potasse exerce sur le camphre (Ann. de chim. et de phys., t. I, 3^e série, p. 120).
DUMAS et STAS. — Analyse du camphre (Ann. de chim. et de phys., t. I, 3^e série, p. 48).

1842.

- ZEISE. — Sur l'action du phosphore sur l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. VI, 3^e série, p. 501).

1845.

- G. CHANCEL. — Sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux (Comp. rend., t. XX, p. 865).
— Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés (Comp. rend., t. XX, p. 1580).
MELSENS. — Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution (Comp. rend., t. XXI, p. 81).
BUSSY. — Mémoire sur l'aldéhyde oenanthylque (Comp. rend., t. XXI, p. 84).
G. CHANCEL. — Recherches sur l'acide valérique (Comp. rend., t. XXI, p. 905).

1847.

- W. R. ROGERS. — Préparation de l'aldéhyde (Journ. de phys (3), t. X p. 467).
J. BOVIS. — Nouvelles combinaisons obtenues par l'action du chlore sur l'esprit de bois (Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXI, p. 111).

1848.

A. BINEAU. — Recherches sur les combinaisons du camphre (Ann. de chim. et de phys., t. XXIV, 3^e série, p. 326).

1851.

BERTAGNINI. — Action de l'acide nitrique sur l'essence d'amandes amères (Ann. de chim. et de phys., t. XXXIII, 3^e série, p. 465).

BERTHELOT. — Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique. Formation d'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. XXXIII, 3^e série, p. 296 et 301).

1852.

FAVRE et SILBERMANN. — Chaleur de combustion de l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. XXXIV, 3^e série, p. 437).

1853.

BERTAGNINI. — Combinaisons de quelques aldéhydes avec les bisulfites alcalins (Ann. der chem. und pharm., t. IX, p. 179, et Ann. de chim., t. XXXVIII, p. 370).

CHIOZZA. — Sur les acides anhydres. Constitution des aldéhydes (Ann. de chim., 3^e série, t. XXXIX, p. 221).

STÖEDELER. — Recherches sur l'acétone (Nachrichten von der gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen, 1853, et Ann. de chim., t. XLII, p. 226).

1854.

VÖLKEL. — Présence de l'acétone dans le goudron de bois de hêtre (Ann. der chem. und pharm., t. X, p. 331, et Ann. de chim., t. XLI, p. 488).

VOELKEL. — Présence de l'aldéhyde parmi les produits de la distillation du sucre (Journ. de pharm. et de chim., t. XXV, p. 159).

PARKINSON. — Sur l'aldéhyde de l'acide valérique (Journ. de pharm. et de chim., t. XXVI, p. 395, et Ann. der chem. und pharm., t. XC, p. 114).

1855.

GOSSMANN. — Distillation du sulfite de benzoïle ammoniaque avec la chaux (amarine et lophine). (Ann. der chem. und pharm., t. XVII, p. 329, et Ann. de chim., t. XLV, p. 423).

- KOPP. — Densité, dilatation et point d'ébullition de l'hydrure de benzoïle (Ann. der chem. und pharm., t. XCIV, p. 257 et Ann. de chim., t. XLVII, p. 415) (1856).
- LIMPRICHT. — Combinaisons des acétones avec les bisulfites alcalins (Ann. der chem. und pharm., t. XVII, p. 238, et Ann. de chim., t. XLIII, p. 489).
- NATANSON. — Substitution des radicaux d'aldéhydes dans l'ammoniaque (Ann. der chem. und pharm., t. XVI, p. 48, et Ann. de chim., t. XLIV, p. 360).
- LIMPRICHT. — Sur l'aldéhyde caprylique (Ann. de chim. et de phys., t. XLIII, p. 490).
- J. BOUIS. — Sur la formation de l'acide caprylique (Comp. rend., t. XLI, p. 603).

1856.

- BERTHELOT et DE LUCA. — Préparation de l'acroléine par l'action du bromure de phosphore sur la glycérine (Ann. de chim. et de phys., t. XLVIII, 3^e série, p. 307).
- KOLBE. — Sur la constitution des aldéhydes et sur un nouveau mode de formation (Ann. de chim. et de phys., t. XLVIII, 3^e série, p. 189, et Ann. der chem. und pharm., t. XXII, p. 344, n. s.).
- LIMPRICHT. — Sur la transformation de quelques acides en aldéhydes (Ann. der chem. und pharm., t. XCIV, p. 364 et Ann. de chim., t. XLVIII, p. 118).
- PIRIA. — Transformation des acides en aldéhydes correspondantes (Il nuovo cimento, t. III, p. 126, et Ann. de chim., t. XLVIII, 3^e série, p. 113).
- LIMPRICHT et RITTER. — Préparation des aldéhydes (Journ. de pharm. et de chim. (3), t. XXX, p. 396).
- WURTZ. — Recherches sur l'acétal (Ann. de chim. et de phys., t. XLVIII, 3^e série, p. 370).

1857.

- WURTZ. — Note sur l'aldéhyde et sur le chlorure d'acétyle (Ann. de chim., 3^e série, t. XLIX, p. 58).
- FRIEDEL. — Sur la constitution des acétones (Comp. rend., t. XLV, p. 1013, et Bull. de la Soc. chim., 1857, p. 3 et 27).
- BERTAGNINI. — Action du chlorure d'acétyle sur l'essence d'amandes amères (Il nuovo cimento, t. IV, p. 46, et Ann. de chim., 3^e série, t. XLIX, p. 376).
- SCHÖENBEIN. — Sur la transformation de l'oxygène en ozone par l'essence

d'amandes amères (Ann. der chem. und pharm., t. XXVI, p. 129, et Ann. de chim., 3^e série, t. LII, p. 221).

1858.

DEAUS. — Produits d'oxydation de l'alcool (sur l'aldéhyde correspondante à l'acide glyoxylique et au glycol) (Ann. der chem. und pharm., t. XXVI, p. 20, et Ann. de chim., t. LII, p. 114).

LIMPRICHT. — Sur la transformation des aldéhydes en alcools (Ann. der chem. und pharm., t. XXV, p. 291, et Ann. de chim., t. LII, p. 110).

LIEBEN. — Action du chlore sur l'alcool hydraté. Dérivés chlorés de l'acétal (Ann. de chim. et de phys. (3), t. LII, p. 313).

BERTHELOT. — Formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates et les butyrates (Ann. de chim. et de phys. (3), t. LIII, p. 158).

GEUTHER. — Sur une combinaison d'aldéhyde avec l'acide acétique anhydre (Ann. de chim. et de phys. (3), t. LIV, p. 231).

— Sur la constitution de l'aldéhyde et du chlorure d'éthylène (Ann. de chim. et de phys. (3), t. LIV, p. 231).

LIEBEN. — Recherches sur l'aldéhyde (Comp. rend., t. XLVI, p. 662).

WURTZ. — Ethers du glycol (Comp. rend., t. XLVII, p. 346).

WURTZ et FRAPOLLI. — Transformation de l'aldéhyde en acétal (Comp. rend., t. XLVII, p. 418).

FRIEDEL. — Note sur la production des acétones mixtes (Comp. rend., t. XLVII, p. 552).

MAXWEL SIMPSON. — Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde (Comp. rend., t. XLVII, p. 874).

1859.

BERTHELOT. — Sur plusieurs alcools nouveaux ; constitution et rôle chimique du camphre de Bornéo (Annales de chimie, t. LVI, p. 78).

DESCLOIZEAUX. — Sur la forme cristalline et les propriétés optiques du camphre (Annales de chimie, t. LVI, p. 219).

FITTIG. — Distillation sèche des acétates ; méthylacétone, éthylacétone (Annalen der chemie und pharmacie, t. CX, p. 17, et Annales de chimie, t. LVI, p. 239).

— Sur l'acétone (Annalen der chemie und pharmacie, t. CX, p. 23, et Annales de chimie, t. LVI, p. 244).

PÉAN DE SAINT-GILLES. — Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse ; production d'acétone par oxydation de l'acide citrique (Annales de chimie, t. LV, p. 393).

Pouchet.

16

- STÖEDLER. — Recherches sur l'acétone (pinacone) (Annalen der chemie und pharmacie, t. CXI, p. 277 et Annales de chimie, 3^e série, t. LVII, p. 489).
- WURTZ. — Mémoire sur les glycols ou alcools diatomiques (Ann. de chim. et de phys. (3), t. LV, p. 413).
- Action du bromure de phosphore sur les aldéhydes (Répert. de chim. pure, 1859, p. 184).
- STÖEDELER. — Sur la préparation de l'aldéhyde (Répert. de chimie pure, 1859, p. 306).
- DEBUS. — Sur l'oxydation du glycol et sur quelques sels de l'acide glyoxylique (Ann. de chim. et phys., 3^e série, t. LVI, p. 336).
- A. RICHE. — Recherches sur l'acétone (Comptes rendus, t. XLIX, p. 176).
- C. FRIEDEL. — Action du perchlorure de phosphore sur la butyronne (Bull. de la Soc. de chim., p. 59).

1860.

- LIEBIG. — Sur la transformation du cyanogène en oxamide (Répert. de chimie pure, p. 181, et Ann. der chemie und pharm., t. CXIII, p. 246).
- FREUND. — Sur la nature des acétones, leur préparation par l'action des chlorures d'acides sur le zinc méthyle et le zinc éthyle (Sitzungsberichte d. Acad. der Wissenschaft zu Wien, t. XXXIX, p. 845, et Annales de chim. et phys., t. LXI, p. 492, 1861).
- GEUTHER et CARTMELL. — Combinaisons des aldéhydes avec les acides (Journ. de pharm. et chim., t. XXXVII, p. 73).
- R. FITTIG. — Sur la préparation des alcools avec les aldéhydes (Journ. de pharm. et de chim., t. XXXVII, p. 465, et Annalen der chemie und pharm., t. CXIV, p. 66).

1861.

- BAUER. — Sur un nouveau corps isomérique de l'aldéhyde (Comptes rendus, t. LI, p. 55).
- PEBAL et FREUND. — Note sur la synthèse et sur la nature des acétones (Répert. de chim. pure, p. 11 et 193).
- R. FITTIG. — Décomposition de certaines aldéhydes sous l'influence de la chaux caustique (Répert. de chimie pure., p. 259).
- A. WÜRTZ. — Sur une combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène (Comptes rendus, t. LIII, p. 378).
- N. ZININ. — Sur le benzile (Ann. de chim. et phys., t. LXIII, p. 373).
- BERTHELOT et BUGNET. — Recherches sur le camphre du succin (Annales de chimie, 3^e série, t. LXI, p. 471.)

GRAHAM. — Ecoulement des acétones par des ajutages capillaires (Philosophical transactions, 1861, et Annales de chimie, 4^e série, t. I, p. 146, 1864.)

1862.

A. WÜRTZ. — Transformation de l'aldéhyde en alcool (Comptes rendus, t. LIV, p. 915 et Répert. de chimie pure, p. 236).

C. FRIEDEL. — Transformation des aldéhydes et des acétones en alcools (Comptes rendus, t. LV, p. 53).

1863.

BEILSTEIN et RIETH. — Action des aldéhydes sur le zinc éthyle (Bull. de la Soc. chim., p. 242).

LORIN. — Action de l'hydrogène développé par l'ammoniaque et le zinc pour la transformation de l'aldéhyde et de l'acétone en alcools correspondants (Comptes rendus, t. LVI, p. 845).

BERTHELOT. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde (Annales de chimie, 3^e série, t. LXVIII, p. 368).

HARDY. — Sur quelques matières ulmiques dérivées de l'acétone (Annales de chimie, 3^e série, t. LXIX, p. 291).

LINNEMANN. — Passage de la série acrylique à la série des corps gras; action du brome sur l'acétone (Annalen der chemie und pharm., CXXV ; p. 307, et Annales de chimie, t. LXVIII, p. 497).

WANKLYN et ERLENMEYER. — Préparation de l'aldehyde hexyligne β par oxydation de l'alcool correspondant (Journal of the chemical Society, 2^e série, t. I, p. 307 et Annales de chimie, 4^e série, t. I, p. 255, 1864).

1864.

WURTZ. — Produits d'oxydation de l'hydrate d'amylène (Ann. de chim. et phys. 4^e série, t. III, p. 443).

A.-H. CHURCH. — Sur quelques réactions de l'hydrure de benzoïle (Bull. de la Soc. chim., t. I, p. 190).

BOUTLEROW. — Sur l'alcool pseudobutyrique tertiaire (Bulletin de la Soc. chim., t. II, p. 106).

MULDER. — Transformation de l'acétone en acide oxalique (Journal für prakt. chemie, t. XCL, p. 479).

CARIUS. — Sur l'isométrie des aldéhydes avec les oxydes des radicaux des alcools diatomiques (Ann. de chim. et phys., t. III, 4^e série, p. 486).

CARSTENDJAEN. — Sur un nouveau mode de production des aldéhydes (Journ. de pharm. et de chim., t. XLV, p. 100).

- TOLLENS et FITTIG. — Sur la nature du camphre (Journ. de pharm. et de chim., t. XLVI, p. 310).
SCHIFF. — Sur une nouvelle série de bases organiques. Sur quelques dérivés phéniques des aldéhydes (Comptes rendus, t. LVIII, p. 367 et t. LIX, p. 35).
MICHAELSON. — Note sur les aldéhydes propylique et butylique (Comptes rendus, t. LIX, p. 388).
WURTZ. — Transformation de l'aldéhyde en alcool (Annales de chimie et de physique; tome II, 4^e série, p. 438).

- BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. — Action du cyanogène sur l'aldéhyde (Ann. de chim. et de phys., t. I, 4^e série, p. 382).
A. CAHOURS. — Sur les corps isomères. Préparation de l'hydrure de benzoïle avec le chloro-benzol (Ann. de chim. et de phys., t. III, 4^e série, p. 422).
— Sur les corps isomères (densité de vapeur de l'hydrure de benzoïle). (Ann. de chim. et de phys., t. III, 4^e série, p. 424).
A. DUPRÉ. — Théorie mécanique de la chaleur. Chaleur latente au point d'ébullition de l'acétone (Ann. de chim. et de phys., t. III, 4^e série, p. 89).
ERLENMEYER et WANKLIN. — Propriétés physiques et chimiques de l'aldéhyde hexylique (3. Zeitschrift für chemie und pharmacie, t. VI, p. 564. et Ann. de chim. et de phys., t. II, 4^e série, p. 380).
CARIUS. — Action de l'eau à 160° sur le bromure d'éthylène (Bull. de la Soc. chim., t. III, p. 133).
KNOP. — Sur une combinaison de cyanamide et d'aldéhyde (Ann. der chem. und pharm., t. CXXX, p. 253).
BERTHELOT. — Chaleur dégagée dans la formation des aldéhydes (Ann. de chim. et de phys., t. VI, 4^e série, p. 399).
SCHIFF. — Action des aldéhydes sur les amines (Comp. rend., t. LX, p. 32).
HARNITZ-HARNITZKI. — Sur les combinaisons de la glycérine avec les aldéhydes (Comp. rend. t. LX, p. 569).
FRIEDEL. — Nouvelle synthèse de l'acétone (Comp. rend., t. LX, p. 930).
LINNEMANN. — Action de l'acide sulfurique et du zinc sur la benzophénone (Bull. de la Soc. chim., t. IV, p. 274).
SCHIFF. — Note sur l'action des aldéhydes sur la rosaniline (Comp. rend., t. LXI, p. 45).

BORSCHÉ et FITTIG. — Dérivés de l'acétone (Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXXIII, p. 111, et Ann. de chim. et de phys., t. V, 4^e sér., p. 500).

BRIEGEL. — Préparation du benzoïle (Annalen der chemie und pharmacie, t. CXXV; p. 171, et Ann. de chim. et de phys. t. VI, 4^e série, p. 474).

1866.

H. BAUBIGNY. — Sur certains dérivés du camphre (Journ. de pharm. et de chim., t. IV, 4^e série, p. 203, et Comp. rend., t. LXIII, p. 221).

WANKLYN. — Action de l'oxyde de carbone sur le sodium éthyle (Ann. de chim. et de pharm., t. CXXXVII, p. 256, et Bull. de la Soc. chim., t. VI, p. 206).

LINNEMAN. — Synthèse nouvelle de l'acétone (Annalen der chemie und pharmacie, t. CXXXVIII, p. 122, et Ann. de chim. et de phys., t. VIII, 4^e série, p. 498).

1867.

KOLBE et WISCHIN. — Sur l'aldéhyde phthalique (Bull. de la Soc. chim., t. VII, p. 172).

GRIMAUX. — Constitution de l'hydrobenzoïne et des corps qui s'y rattachent (Bull. de la Soc. chim., t. VII, p. 378).

SCHIFF. — Sur les monanimes dérivées des aldéhydes (Comptes rendus, t. LXV, p. 320).

SIMPSON et GAUTIER. — Sur une combinaison directe d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique (Comp. rend. t. LXV, p. 414).

SCHIFF. — Sur une nouvelle classe des diamines organiques. (Dérivés aldéhydiques des sulfites d'aniline) (Annalen der chemie und pharmacie, t. CXL, p. 92, et Ann. de chim. et de phys., t. X, 4^e série, p. 508).

BAEYER. — Produits de condensation de l'acétone (Annalen der chemie und pharmacie, t. CXL., p. 297, et Ann. de chim. et de phys., t. X, 4^e série, p. 490).

1868.

FITTIG KÖBRICH et JILKE. — Décomposition du camphre par le bichlorure de zinc fondu (Annalen der chemie und pharmacie ; t. CXLV, p. 129, et Ann. de chim. et de phys., t. XIV, 4^e série, p. 470).

HOFFMANN. — Aldéhyde méthylique (Annalen der chemie und pharmacie, t. CXLV, p. 357, et Ann. de chim. et de phys., t. XIV, 4^e série, p. 456).

E. PATERNO. — Sur l'aldéhyde bichloré (Comp. rend. t. LXVII, p. 456).

1869.

- BERTHELOT. — Carbures pyrogénés (Action de la chaleur sur le camphre) (Ann. de chim. et de phys., t. XVI, 4^e série, p. 165).
- PATERNO et AMATO. — Sur la synthèse de l'aldéhyde crotonique (Comp. rend., t. LXIX, p. 479).
- BEILSTEN et KUHLBERG. — Dérivés chlorés et nitrés des aldéhydes benzylques (Ann. de phys. et de chim. (4), t. XVII, p. 460).
- POPOFF. — Oxydation des acétones (Bull. de la Soc. de chim., t. XII, p. 49).
- G. GLINSKI. — Aldéhyde monochlorée (Bull. de la Soc. de chim., t. XII, p. 50).
- ZININ. — Action de l'acide cyanhydrique sur l'essence d'amandes amères (Bull. de la Soc. de chim., t. XII, p. 56).
- BERTHELOT. — Nouvelles recherches de thermo-chimie (Influence du temps sur la décomposition de l'aldéhyde) (Ann. de chim. et de phys., t. XVIII, 4^e série, p. 154).
- FRIEDEL. — Recherches sur les acétones (Ann. de chim. et de phys., t. XVI, 4^e série, p. 310).
- KÉKULÉ. — Aldéhyde crotonique (Produit de condensation de l'aldéhyde ordinaire (Berichte, etc., t. II, p. 365, et Ann. de chim. et de phys. année 1871, t. XXIII, 4^e série, p. 324).
- MAXWELL SIMPSON. — Dérivés de l'acétone (Proceedings of the royal Society, t. XVI, p. 368, et Ann. de chim. et de phys., t. XVII, 4^e série, p. 466).
- A. ROSEL. — Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde anisique (Annals der chemie und pharmacie, t. CLI, p. 25, et Ann. de chim. et de phys., année 1870, t. XIX, 4^e série, p. 466).
- 1870.
- BERTHELOT. — Hydrogénéation des aldéhydes (Ann. de Phys. et de Chim., 4, t. XX, p. 477).
- Sur l'oxydation des carbures d'hydrogène (Annales de Chim. et de Phys., 4, t. XIX, p. 427).
- B. CREDNER. — Action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétamide (Bull. de la Soc. chim., t. XIII, p. 453).
- E. ROTH. — Sur quelques combinaisons de l'aldéhyde benzoïque avec les monamides primaires (Bull. de la Soc. chim., t. XIV, p. 304).
- J. PERSONNE. — Transformation du chloral en aldéhyde (Bull. de la Soc. chim., t. XIV, p. 381).
- F. MELMS. — Action de l'acide cyanique sur l'acroléine (Bull. de la Soc. chim., t. XIV, p. 395).

HENRI BAUBIGNY. — Recherches sur le camphre et quelques-uns de ses dérivés (Annales de Chimie et de Physique, t. XIX, 4^e série, p. 221).

BERTHELOT. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques. Action de l'acide iodhydrique sur l'hydure de benzoïle. — Annales de Chimie et de Physique, t. XX, 4^e série, p. 493.)

KEKULÉ et TH. ZINKE. — Modifications polymériques de l'aldéhyde (paraldéhyde, métaldéhyde). — (Berichte, etc. t. III, p. 468, et Annales de Chimie et de Physique, 1872, t. XXV, 4^e série, p. 139.)

KRAEMER et PINNER. — Action du chlore sur l'aldéhyde ; nouveau chloral (Berichte, etc., t. III, p. 383, et Annales de Chimie et de Physique, 1871, t. XXIII, 4^e série, p. 328).

V. MEYER. — Nature chimique du chloral hydraté (Berichte, etc., n° 10, p. 445, et Annales de Chimie et de Physique, t. XXI, 4^e série, p. 316).

1871.

ISIDOBÉ PIERRE et PUCHOT. — Recherches sur les produits de la distillation des alcools de fermentation. (Préparation et propriétés de l'aldéhyde amylique, aldéhydes butylique, propylique). — (Annales de Chimie et de Physique, t. XXII, 4^e série, p. 234.)

WURTZ. — Action du chlore sur l'aldéhyde (Compt. Rend., t. LXXIII, p. 528).

G. GLINSKI. — Sur l'hydrate de l'aldéhyde chloracétique (Bull. de la Soc. Chim., t. XV, p. 75).

L. MÉDICUS. — Combinaison de quelques aldéhydes avec les amides (Annales der chem. und pharm., t. CLVII, p. 44, et Bull. de la Soc. chim., t. XV, p. 99).

O. JACOBSEN. — Sur les produits de substitution chlorés de l'éther (Bull. de la Soc. chim., t. XV, p. 212).

H. ABELJANS. — Recherches sur l'éther bichloré (Bull. de la Soc. chim., t. XVI, p. 279).

J. BUTTER-SHALL. — Sur l'aldéhyde du groupe naphthalique (Bull. de la Soc. chim., t. XVI, p. 337, et Zeitschrift für Chemie, t. VI, p. 292).

1872.

KEKULÉ. — Produit nouveau de condensation de l'aldéhyde (Berichte, etc., t. V, p. 56, et Annales de Chimie et de Physique, t. XXVI, 4^e série, p. 121).

LINNEMANN. — Préparation des alcools gras. (Préparation et propriétés de l'aldéhyde propionique ; transformation en alcool propylique.) —

- (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 15, et *Annales de Chimie et Physique*, t. XXVI, 4^e série, p. 565.)
- Préparation des alcools gras. (Préparation de l'aldéhyde isobutyrique. Transformation en alcool butylique de fermentation.) — (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, 4^e série, p. 276.)
- WURTZ. — Action du chlore sur l'aldéhyde (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, 4^e série, p. 554).
- ADOR. — Recherches sur le radical de l'acide phthalique (Préparation et propriétés de l'aldéhyde diphtalique). — (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVI, 4^e série, p. 420.)
- G. BOUCHARDAT. — Sur la dulcite et les sucres en général. (Transformation de l'acétone). — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, 4^e série, p. 103).
- WURTZ. — Sur un aldéhyde alcool (*Journ. de pharm. et de chimie*, 4, t. XVI, p. 119).
- BYASSON. — Sur le sulfhydrate de chloral (*Journ. de pharm. et de chim.*, 4, t. XVI).
- J. RIBAN. — Sur les aldéhydes condensées avec élimination d'eau ou aldanes (*Compt. Rend.*, t. LXXXI, p. 96).
- EMMERLING et ENGLER. — Sur les dérivés de l'acétophénone (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXV, p. 133 et 189).
- A. OPPENHEIM. — Synthèse du camphre (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. XVI, p. 393).
- A. POPOFF. — Sur l'oxydation des acétones pour arriver à connaître la constitution des acides et des alcools (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 496).
- O. WOLLACH. — Action de quelques dérivés amides sur le chloral (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 406).
- A. BÄYER. — Combinaison des aldéhydes avec les phénols (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 276 et 457).
- KÉKULÉ. — Sur le glycol butylénique, nouveau produit de condensation de l'aldéhyde (*Ann. de chim. et de phys.*, 4, t. XXVI, p. 121).
- M. TAWILDAROW. — Combinaison de l'aldéhyde avec l'acétamide (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVIII, p. 231).
- A. BÄYER. — Combinaison des aldéhydes avec les phénols et les hydrocarbures aromatiques (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIX, p. 264).

1873.

- BERTHELOT. — Recherches calorimétriques. Union des alcalis avec les aldéhydes (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXIX, 4^e série, p. 314).
- A. BÄYER. — Action du chloral et de l'aldéhyde sur le toluène, sur les combinaisons de l'aldéhyde et de la benzine (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XX, p. 207 et t. XXIII, p. 359).

1874.

- A. HEKULÉ. — Sur quelques corps appartenant au groupe du camphre
Constitution du camphre (Ann. de chim. et de phys., t. I, 5^e série
p. 549).
ALBERTONI et LUSSANA. — Expériences sur l'action toxique de l'aldéhyde
et de l'acétone (Lo Sperimentalista (décembre, p. 743 et suiv.).
ŒCHSNER et PABST. — De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone (Jour. de
pharm. et de chim., t. XIX, p. 458).
BERTHELOT. — Sur la synthèse du camphre par l'oxydation des camphènes
(Comp. rend., t. LXXX, p. 1425).
M. NENCKI. — Sur quelques combinaisons de l'aldéhyde (Bull. de la Soc.
chim., t. XXII, p. 166).
A. SAYTZEFF. — Sur la réduction du chlorure de succinyle (Bull. de la Soc.
chim., t. XXII, p. 186).
C. BISCHOFF. — Sur quelques dérivés de l'uréthane (Bull. de la Soc.
chim., t. XXII, p. 282).

1875.

- BERTHELOT. — Sur une nouvelle classe de composés organiques, les carbo-
nyles, et sur la fonction véritable du camphre ordinaire (Ann. de
chim. et de phys., t. VI, 5^e série, p. 460).
— Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire (Ann. de chim. et de
phys., t. VI, 5^e série, p. 472).
NÉVOLÉ. — Transformation du glycol iso-butylique en aldéhyde (Bull. de
la Soc. chim., t. XXV, p. 289).

1876.

- K. REIMER. — Nouveau mode de formation des aldéhydes aromatiques
(Journ. de pharm. et de chim., t. XXIV, p. 292 et Bull. de la Soc.
chim., t. XXVI, p. 457).
HEINTZ. — Sur les dérivés ammoniacaux des acétones (Journ. de pharm.
et de chim., t. XXIV, p. 186).
BERTHELOT. — Recherches sur l'aldéhyde (Ann. de chim. et de phys.,
t. IX, 5^e série, p. 174).
WURTZ. — Note sur le paraldol, modification isomérique de l'aldol (Comp.
rend., t. LXXXIII, p. 255).
J. CURIE et MILLET. — Sur une combinaison de chloral et de chlorure acé-
tique (Comp. rend., t. LXXXIII, p. 745).
E. GRIMAUX. — Sur l'aldéhyde téraphthalique (Comp. rend., t. LXXXIII,
p. 325).
Pouchet.

WURTZ. — Sur quelques dérivés du dialdol (Comp. rend., t. LXXXIII, p. 1259).

C. GUNDELAGH. — Aldéhyde isotoluique (Bull. de la Soc. chim., t. XXVI, p. 44).

1877.

FRIEDEL et CRAFTS. — Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures d'acétones. Synthèse de la benzophénone (Comp. rend., t. LXXXIV, p. 1450 et t. LXXXV, p. 673).

SCHIFF. — Sur un produit d'addition du chlorure d'acétyle et de l'aldéhyde (Journ. de pharm. et de chim. (4), t. XXVI, p. 323).

MAZZARA. — Sur un nitrodérivé de l'aldéhyde benzoïque (Journ. de pharm. et de chim. (4), t. XXVI, p. 454).

REIMER et P. TIEMANN. — Action du chloroforme sur les phénates alcalins et les phénols (Bull. de la Soc. chim., t. XXVII, p. 121 et 420).

O. PLAYOFF. — Action des chlorures des radicaux acides sur les composés zinco-organiques (Bull. de la Soc. chim., t. XXVII, p. 263).

L. RUGHEIMER et STEADEL. — Action de l'ammoniaque sur le phénychlora-cétyle (Bull. de la Soc. chim., t. XXVIII, p. 186).

BERTHELOT. — Sur la formation thermique de deux aldéhydes propyliques isomères (Ann. de chim. et de phys., t. X, 5^e série, p. 369).

— Recherches thermiques sur le chloral et son hydrate (Ann. de chim. et de phys., t. XII, 5^e série, p. 536).

1878.

TROOST. — Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volume des substances vaporisables. Equivalent de la vapeur d'hydrate de chloral (Ann. de chim. et de phys., t. XIII, 5^e série, p. 407).

DEMOLE. — Ethylméthylacétone hexabromée (Bull. de la Soc. chim., t. XXX, p. 109).

DE MONTGOLFIER. — Sur les isomères et les dérivés du camphre et du bornéol (Ann. de chim. et de phys., t. XIV, p. 5).

A. ETARD. — Sur les acétones monochlorées (Journ. de pharm. et de chim. (4), t. XXVII, p. 271).

REIMER et TIEMANN. — Sur les acides ortho et para-aldéhydosalicyliques, l'acide ortho-aldéhydo-paroxybenzoïque et sur la transformation en acide phénol-dicarbique (Bull. de la Soc. chim., t. XXX, p. 289).

1879.

LOIR. — Sur la double fonction chimique (alcool aldéhyde) de divers acides monobasiques organiques (Ann. de chim. et de phys., t. XVIII, 5^e série, p. 125).

- A. HALLER. — Contributions à l'étude du camphre (Thèse de la Faculté des sciences de Paris).
- HANRIOT. — Dérivés de la glycérine (Ann. de chim. et de phys. (5), t. XVII, p. 62).
- A. RENARD. — Oxydation des alcools par l'électrolyse (Ann. de chim. et de phys. (5), t. XVII, p. 289).
- H. SCHIFF. — Dérivés aldéhydiques des amines et des urées (Bull. de la Soc. chim., t. XXXI, p. 321).
- TH. GÖTSCHMANN. — Sur la méthyl et la diméthylacétonine (Bull. de la Soc. chim., t. XXXII, p. 519).
- LINNEMANN. — Action de la chaleur sur le propylglycol (Bull. de la Soc. chim., t. XXXI, p. 363).
- TIEMANN et SCHOTTEN. — Sur les trois aldéhydes oxytoluïques dérivées des crésyloïls isomériques par l'action du chloroforme et sur les acides oxytoluïques correspondants (Bull. de la Soc. chim., t. XXXI, p. 426).
- G. DE BECHI. — Nouveau mode de formation des acétones (Bull. de la Soc. chim., t. XXXIII, p. 126).

1880.

- BERTHELOT. — Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral (Ann. de chim. et de phys., t. XX, 5^e série, p. 521).
- BARBIN. — Action de l'anhydride acétique sur quelques aldéhydes phénols (Comp. rend., t. XC, p. 37).
- A. ETARD. — Sur la synthèse des aldéhydes aromatiques, essence de cumin (Comp. rend., t. XC, p. 534).
- H. ENGEL et DE GIRARD. — Sur un mode de production de l'acétal (Comp. rend., t. XC, p. 692).
- HESSART. — Sur l'aldéhyde de l'acide phthalique (Journ. de pharm. et de chim. (5), t. 1^{er}, p. 112).

1881.

- F. BEILSTEIN et E. WIEGAND. — Sur la réaction de l'acétone sur le chlorure d'acétyle (Protok. d. j. d. russ. phys. chem. Gesells, p. 560).
- J. REINKE. — Sur la présence de substances aldéhydiques dans les cellules des végétaux contenant de la chlorophylle (Berichte, t. XIV, p. 2144).
- O. LÆW et TH. BOKORNY. — Sur la nature aldéhydique du protoplasma vivant (Berichte, t. XIV, p. 2508).
- VON BUHL. — Sur le coma diabétique (Zeitschrift fur Biologie, t. XVI-413-442).

- A. PINNER. — Condensation de l'acétone (Berichte, t. XIV, p. 1070).
J. GUSTAVE SCHMIDT. — Sur l'influence de l'acétone sur le furfurol et l'aldéhyde benzoïque, en présence des solutions alcalines (Berichte t. XIV, p. 1459).
F.-P. TREADWELL. — Sur une nouvelle série de bases organiques volatiles (Kétines) (Berichte, t. XIV, p. 1150 et 1461).
G.-L. CIAMICIAN et M. DENNSTEDT. — Sur la furfurylamine (Berichte, t. XIV, p. 1475).
F. TIEMANN. — Sur la production d'acides amidés au moyen des dérivés cyanhydriques des aldéhydes et des acétones.
F. TIEMANN et FRIEDLANDER. — Même sujet.
F. TIEMANN et KÖHLER. — Même sujet (Berichte, t. XIV, p. 1957 et suiv.).
A. DEICHMULLER. — Sur l'acétonurie diabétique (Ann. chem., 209-22).
BRUNO GROSSER. — Sur l'huile volatile des fruits de coriandrum sativum (Berichte, t. XIV, p. 2485).
J. DE GIRARD. — Sur le propylacétal et l'isobutylacétal (Comp. rend., t. XCI, p. 629).
NEWBURG. — Sur la préparation de l'aldéhyde crotonique (Comp. rend., t. XCII, p. 196).
L. CLAISEN. — Condensation des aldéhydes avec l'éther acétylmalonique (Berichte, t. XIV, p. 345).
— Action de l'acétone sur le furfurol et sur la benzaldehyde en présence de la potasse, p. 2468.
CLAISEN et CLAPARÈDE. — (Même recueil, p. 349.) Dérivés de l'acétone et de l'oxyde de mésityle avec l'acide benzoïque et sur la constitution de l'acétophorone.
— Condensation des acétones avec les aldéhydes, p. 2460.
GRIMAUX et P. ADAM. — Sur les dérivés de l'acroléine (Comp. rend., t. XCII, p. 300).
L. ROSER. — Synthèse des acides acétoniques (Bull. de la Soc. chim., t. XXXVI, p. 451 et t. XXXIII, p. 69).
HANRIOT. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde (Comp. rend., t. XCII, p. 502).
ŒCONOMIDÉS. — Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde. Préparation de l'acide isobutylique (Comp. rend., t. XCII, p. 884 et 886).
WURTZ. — Sur la préparation de l'aldol (Comp. rend., t. XCII, p. 1138).
LOUGUININE. — Sur la chaleur de combustion de quelques alcools de la série allylique et des aldéhydes qui leur sont isomères (Ann. de chim. et de phys., t. XXIII, 5^e série, p. 384).
TROOST. — Nouvelles observations sur la vapeur d'hydrate de chloral (Ann. de chim. et de phys., t. XXII, 5^e série, p. 152).

1882.

- P. CAZENEUVE. — Sur une combinaison moléculaire entre le camphre et l'aldéhyde (Bull. de la Soc. chim., t. XXXVI, p. 650).
- V. MEYER et A. JANNY. — Sur l'influence de l'hydroxylamine sur l'acétone (Berichte der Deutsch. chem. Gesells., t. XV, p. 1325).
- M. CERESOLE. — Sur la nitrosoacétone et l'acide acétyl-acétique (Berichte, t. XV, p. 1326).
- A. JANNY. — Sur les acétoximes (Berichte, t. XV, p. 2778).
- J. PETRACZEK. — Sur les aldoximes (Berichte, t. XV, p. 2783).
- F.-P. TREADWELL et B. WESTENBERGER. — Sur la connaissance des nitrosoacétones (Berichte, t. XV, p. 2786).
- B. TOLLENS. — Sur la solution ammoniacale d'argent comme réactif de dosage de la formaldéhyde (Berichte, t. XV, p. 1635 et 1828).
- E. SALKOWSKI. — Même sujet (Berichte, t. XV, p. 1738).
- B. TOLLENS. — Sur la formaldéhyde ou oxyméthylène (Berichte, t. XV, p. 1629).
- A. HANTZSCH. — Sur la synthèse de composés pyridiques au moyen de la combinaison de l'éther acétylacétique avec l'aldéhyde ammoniaque (Annalen der chemie, I, 82, p. 215, et Berichte, t. XV, p. 2912).
- A. PINNER. — Condensation de l'acétone (Berichte, t. XV, p. 576).
- Ferd. TIEMANN et R. LUDWIG. — Sur la méthoxybenzaldéhyde et quelques-uns de ses dérivés (Berichte, t. XV, p. 2043).
- R. VON JAKSCH. — Sur l'acétonurie (Zeitschrift. physiolog. chem., 6-541).
- E. LOUISE. — Influence du chlorure d'aluminium sur l'acétone (Comp. rend., 95-602).
- V. MEYER. — Sur les corps nitrosés et la formation des kétines (Berichte, t. XV, p. 1047).
- S. WLEÜGEL. — Sur la connaissance des éthers nitroso-acétyl-acétiques (Berichte, t. XV, p. 1,050). Sur l'acide nitrosobutyrique (p. 1,057).
- F. P. TREADWELL et E. STEIGER. — Sur les nitroso-acétones et les kétines (Berichte, t. XV, p. 1059).
- G. WAGNER. — Sur les produits de l'oxydation des kétones (Protok. d. J. russ. phys. chem., Gesells.), 1882, 1, 113.)
- O. FISCHER. — Sur les produits de condensation des bases aromatiques (Berichte, t. XV, p. 676).
- E. FISCHER. — Sur le furfural (Ann. der chemie, B, 241, 214, 232).
- P. FRIEDLANDER et R. HENRIQUÈS. — Sur la réduction de l'orthonitrobenzaldéhyde (Berichte, t. XV, p. 2105).
- P. FRIEDLANBER et A. WEINBERG. — Sur la constitution du carbostyryle et de l'hydrocarbostyryle (Berichte, t. XV, p. 2103).

- S. GABRIEL. — Sur l'orthoamidobenzaldéhyde (Berichte, t. XV, p. 2004).
P. FRIEDLANDER. — Même sujet (Berichte, t. XV, p. 2572).
C. WILLGERODT. — Sur la transformation de l'acétonechloroforme en acide oxyisobutyrique. — Sur les produits accessoires de la préparation de l'acétonechloroforme (Berichte, t. XV, p. 2305 et suiv.).
BERTHELOT. — Sur l'alcoolate de chloral (Annales de chimie et de physique ; t. XXVII, 5^e série, page 389).
BURCKER. — Synthèses d'acides, d'acétones, d'aldéhydes et de glycols dans la série aromatique (Annales de chimie et de physique, t. XXVI, 5^e série, page 433).
HANRIOT et GÉONOMIDÈS. — Sur la métaldéhyde (Annales de chimie et de physique, t. XXV, 5^e série, p. 226).
HANRIOT. — Sur l'éther bichloré symétrique (Ann. de chim. et phys., 5^e série, t. XXV, p. 219).
MASSOL. — Thèse d'agrégation de l'Ecole de pharmacie.
HELD. — Thèse d'agrégation de l'Ecole de pharmacie.

1883.

- J. PETRACZECK. — Sur l'aldoxime (Berichte der Deutsche. Gesellschaft, t. XVI, p. 823).
M. CERESOLE. — Sur l'éther de l'isonitrosoacétone (Berichte, tome XVI, page 833).
W. LOSSEN. — Sur la structure des dérivés de l'hydroxylamine (Berichte, t. XVI, p. 873).
B. TOLLENS. — Sur la formaldéhyde brute et l'oxyméthylène (Berichte, t. XVI, p. 917).
Ad. LIEBEN et L. HATINGER. — Recherches sur l'acide chélonique (Berichte, t. XVI, p. 1258).
E. RENOUF. — Sur quelques dérivés du triphénylméthane (Berichte, tome XVI, p. 1301).
H. SCHRÖDER. — Sur les ressemblances des points d'ébullition des acétones et des chloranhydrides et composés correspondants (Berichte, t. XVI, p. 1312).
L. LEGLER. — Sur quelques méthodes de dosage de la méthylaldéhyde (Berichte, t. XVI, p. 1333).
F.-E. MATTHEWS. — Sur quelques produits de condensation des aldéhydes avec l'éther acétyl-acétique et ses produits de substitution (Chemical Society, I, p. 200).
B. TOLLENS. — Sur la constitution des matières sucrées (Berichte, t. XVI, p. 924).
LIEBEN et ZEIZEL. — Condensation des aldéhydes et des dérivés (Monatshefte für Chemie).

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I^{er}. — Développements théoriques sur les aldéhydes, les acétones et fonctions analogues.....	5
Définition des aldéhydes.....	5
Formule et constitution	6
Classification. Nomenclature.....	7
Acétones.....	10
Quinones	12
Carbonyles.....	13
Couumarines.....	14
Relations avec la série pyridique	14
CHAPITRE II. — Modes généraux de formation des aldéhydes.....	17
Etat naturel.....	20
Propriétés générales.....	21
CHAPITRE III. — Métamorphoses des aldéhydes.....	23
Action de l'hydrogène naissant.....	23
Action du chlore.....	26
Action du perchlorure de phosphore.....	29
Action de l'iode et du brome.....	30
Action des oxydants.....	31
Action de l'acide azotique	32
Action des alcalis.....	33
Action de l'eau.....	34
Action de l'hydrogène sulfuré. <i>Thialdines</i>	35
Action de l'ammoniaque. <i>Oxaldines</i>	38
Action des amines.....	42
Action des amides.....	44
Réaction de Schiff.....	46
Action de l'hydroxylamine. <i>Aldoximes</i>	47
Action des bisulfites alcalins	48
Action des bisulfites d'ammoniaque composées.....	50

Action des alcools. <i>Acétals. Glycéral</i>	52
Action des composés cyanogénés.....	54
Action des hydrocarbures et des phénols.....	58
Action des acides minéraux.....	59
Action des acides organiques.....	60
Métaux alcalins. Zinc éthyle. Chlorures d'acides.....	62
Polymérisation et condensation des aldéhydes.....	63
CHAPITRE IV. — Hydrates de carbone à fonction aldéhydique.....	67
Constitution des glucoses. Lévulose. Sucre de canne.....	73
CHAPITRE V. — Modes généraux de formation des acétones.....	77
Etat naturel.....	79
Propriétés générales.....	80
CHAPITRE VI. — Métamorphoses des acétones	81
Action de l'hydrogène naissant.....	81
Action du chlore	82
Action du perchlorure de phosphore	83
Action du brome et de l'iode	83
Action des oxydants.....	84
Action des alcalis.....	85
Action de l'acide azotique	87
Action de l'ammoniaque <i>Acétonamines</i>	89
Action des amines et des amides.....	91
Action de l'hydroxylamine. <i>Acétoximes</i>	91
Action des bisulfites alcalins.....	94
Action des acides. Acide cyanhydrique.....	95
Condensation des acétones	96
CHAPITRE VII. — Camphres. — Carbonyles.....	101
CHAPITRE VIII. — Aldéhydes et acétones dans l'organisme.....	109
BIBLIOGRAPHIE.....	116