

Bibliothèque numérique

medic@

**Ville, Jules. - Propriétés générales des
phénols**

1883.

***Paris : Typographie Georges
Chamerot***

Cote : 90975



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

Adresse permanente : [http://www.biusante.parisdescartes
.fr/histmed/medica/cote?90975x1883x08x09](http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?90975x1883x08x09)

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

9

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES PHÉNOLS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE)

PAR

LE D^R JULES VILLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES, CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

PARIS

TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMEROT

19, RUE DES SAINTS-PÈRES, 19

1883

0 1 2 3 4 5 (cm)

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE)

Président : M. GAVARRET.

Juges : MM. REGNAULT.

MONOYER, de Lyon.

ENGEL, de Montpellier.

GARIEL, de l'Académie.

Secrétaire : M. BOURGOIN.

Secrétaire adjoint : M. DUPIN.

COMPÉTITEURS

PHYSIQUE

MM. BAGNERIS.

BERGONIÉ.

DOUMER.

GUÉBHARD.

IMBERT.

CHIMIE

MM. BLAREZ.

LINOSSIER.

POUCHET.

VILLE.

TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMNOT

19, RUE DES SAINTS-PÈRES, 19

1883

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES PHÉNOLS

PLAN DE CETTE ÉTUDE

CHAPITRE PREMIER

Notions générales. — Isoméries. — Nomenclature. —
Fonctions mixtes. — Considérations théoriques sur
l'influence d'orientation de l'oxhydryle phénolique
dans la molécule et sur les modifications isomériques.

CHAPITRE II

Propriétés physiques générales des Phénols. — Modes de
synthèse et de formation.

CHAPITRE III

Propriétés chimiques générales. — Trois catégories :
a. Propriétés dans lesquelles le noyau aromatique
est modifié, sans modification aucune de la fonc-
tion phénolique.

β. Propriétés dans lesquelles le groupe phénolique
COH est modifié.

γ. Propriétés qui consistent en des réactions colo-
rées non expliquées.

CHAPITRE IV

Analogies entre les phénols et les alcools tertiaires. —
Conclusions.

CHAPITRE V

Propriétés physiologiques des Phénols.

Les phénols sont les dérivés hydroxylés des hydro-
carbures aromatiques. Ils sont à ces carbures ce que les
alcools sont aux carbures de la série grasse.

Nous avons vu que les phénols ont des propriétés
physico-chimiques qui les rapprochent des alcools
tertiaires. Ils ont aussi des propriétés physiologiques
qui les rapprochent des alcools tertiaires. Dans la
molécule de ces deux corps, la substitution de
l'hydrogène OH à l'hydrogène du noyau aromatique
peut se faire à divers degrés : on trouve d'abord
des phénols monosubstitués, puis des phénols
disubstitués, puis des phénols trisubstitués.

On a vu que les phénols ont des propriétés
physico-chimiques qui les rapprochent des alcools
tertiaires. Ils ont aussi des propriétés physiologiques
qui les rapprochent des alcools tertiaires. Dans la
molécule de ces deux corps, la substitution de
l'hydrogène OH à l'hydrogène du noyau aromatique
peut se faire à divers degrés : on trouve d'abord
des phénols monosubstitués, puis des phénols
disubstitués, puis des phénols trisubstitués.

CHAPITRE PREMIER

Les Phénols sont les dérivés hydroxylés des hydrocarbures aromatiques. Ils sont à ces carbures ce que les alcools sont aux carbures de la série grasse.

C^2H^6	$C^6H^5.OH$
Ethane	Alcool
C^6H^6	$C^6H^5.OH$
Benzine	Phénol

De même que dans la série grasse, la substitution de l'oxhydryle OH à l'hydrogène du noyau aromatique pourra se faire à divers degrés : autrement dit il existera des phénols mono et polyvalents, de même qu'il existe des alcools de valence variable.

$C^2H^4(OH)^2$	$C^6H^4(OH)^2$
Alcool divalent (Glycol)	Phénol divalent (Résorcine)
$C^3H^5(OH)^3$	$C^6H^3(OH)^3$
Alcool trivalent (Glycérine)	Phénol trivalent (Pyrogallol)
$C^6H^8(OH)^6$	$C^{12}H^4(OH)^6$
Alcool hexavalent (Mannite)	Phénol hexavalent (Hexaoxydiphényle)

De même que pour tous les dérivés de substitution au 2° et au 3° degré qui peuvent se produire dans la série aromatique, les phénols di et trivalents se présentent sous plusieurs états isomériques, suivant la position réciproque qu'occupent dans le noyau benzénique les deux ou trois oxhydryles; d'après cette position réciproque ces produits substitués seront rangés dans les séries *ortho*, *méta* ou *para*.

Adoptons la formule de Kékulé modifiée, la formule prismatique de la benzine, qui permet d'assigner aux



groupes substitués des positions déterminées dans la molécule et qui rend compte, plus exactement que la formule de Kékulé, du nombre possible de dérivés de substitution. Comme le schéma prismatique est peu commode pour la démonstration, on lui préfère la forme étoilée, qui exprime d'une manière plus saisissante la symétrie parfaite de la molécule benzénique.

Cette forme étoilée est dérivée d'une manière très simple de la forme prismatique. Pour cela, l'une des bases du prisme restant en place, on fait subir au prisme une rotation de 180 degrés et la base supérieure vient s'appliquer sur l'inférieure. On ramène ainsi le schéma prismatique à un schéma étoilé hexagonal dans lequel

les atomes d'hydrogène de la benzine sont numérotés comme dans la formule hexagonale de Kékulé (1).

On pourra se contenter d'adopter un hexagone régulier aux sommets duquel seront fixés les atomes de carbone, en se rappelant toutefois que ces atomes sont reliés entre eux suivant le schéma prismatique, modifié en schéma étoilé et non suivant la formule hexagonale de Kékulé.

Enfin, pour plus de simplicité, on ne marquera sur cette figure hexagonale que les radicaux substitués. C'est ainsi

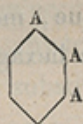


que dans les trois phénols divalents, la position des deux oxhydryles substitués sera exprimée par les trois figures suivantes, qui montrent d'une manière saisissante la cause de leur isomérisie (A représente dans ces schéma l'oxhydride OH).

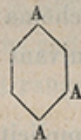
De même les phénols trivalents pourront se présenter

(1) Les adversaires de la théorie atomique considèrent ces formules de constitution comme purement spéculatives. Nous ferons remarquer que nous n'avons pas la prétention de représenter ainsi la forme des molécules dans l'espace ; nous voulons simplement faire ressortir, d'une manière très claire, la relation des atomes qui constituent ces molécules. Ces formules de constitution sont l'expression la plus nette, la plus précise, la plus palpable des faits d'expérimentation connus. Elles sont du domaine de la vérité ; on ne peut en douter quand on veut remarquer les belles découvertes, les admirables synthèses prévues, cherchées et trouvées en s'appuyant sur ces formules de constitution.

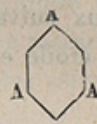
sous trois modifications isomériques et leur existence est une conséquence de la position différente que peuvent occuper dans la molécule benzénique les trois OH substitués.



Orthosérie (1-2-3)



Métasérie (1-3-4)
(Pyrogallol)



Parasérie (1-3-5)

Les trois dérivés bisubstitués oxhydriques de la benzine sont connus (Pyrocatechine, Résorcine, Hydroquinone). On connaît deux phénols trivalents : le pyrogallol et la phloroglucine. On observe des cas d'isoméries analogues avec les dérivés poly-hydroxylés des carbures aromatiques des séries isologues de la série C^nH^{2n-6} .

Pour les phénols monovalents des homologues de la benzine il y aura également des isomères, car ces carbures homologues dérivent de la benzine par la substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène du carbure aromatique. Ces isoméries sont la conséquence des positions relatives différentes que peuvent occuper dans la molécule l'oxhydryle et les radicaux alcooliques. Il en sera de même pour les séries isologues de la série benzénique.

A. — PHÉNOLS DÉRIVÉS DU GROUPE DU BENZOL (C^nH^{2n-6}).

a. — Phénols monovalents

Phénol $C^6H^5.OH$

Oxytoluol ou crésol α . . . }
 — β . . . } $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$
 — γ . . . }

Xylénol solide. } $C^6H^3(CH^3)^3.OH$
 — liquide. }

Ethyl-phénol. } $C^6H^4 \begin{matrix} < C^2H^5 \\ OH \end{matrix}$
 Phlorol. }
 Mésitylol. } $C^6H^2(CH^3)^3.OH$

Thymol α } $C^6H^2 \begin{matrix} < CH^3 \\ < C^3H^7 \\ OH \end{matrix}$
 — β }

b. — Phénols divalents

Pyrocatéchine. }
 Résorcine. } $C^6H^4(OH)^2$
 Hydroquinone. }

Dioxytoluol ou Orcine. . . } $C^6H^4 \begin{matrix} < CH^3 \\ (OH)^2 \end{matrix}$
 Homopyrocatéchine. . . . }

Hydrophlorone. } $C^8H^8(OH)^2$
 Bétaorcine. }

Thymohydroquinone. . . . } $C^{10}H^{12}(OH)^2$

c. — Phénols trivalents

Pyrogallol. } $C^6H^3(OH)^3$
 Phloroglucine. }
 Trioxydiméthylbenzol. . . } $C^6H(CH^3)^2(OH)^3$

d. — Phénols tétravalents

Dichloro-tétraoxybenzol. . } $C^6Cl^2(OH)^4(1)$

B. — PHÉNOLS DÉRIVÉS DU GROUPE DU STYROL (C^6H^{2n-8})

a. — Phénols monovalents

Allylphénol (Anol). } $C^6H^4 \begin{matrix} < OH \\ C^3H^5 \end{matrix}$

(1) Le tétraoxybenzol $C^6H^2(OH)^4$ n'est pas connu. On connaît un certain nombre de dérivés substitués de ce tétraphénol:

$C^6H^2(OH)^2(OCH^3)^2$ Diméthyl-éther
 $C^6H^2(OCH^3)^2(OC^7H^7O^2)^2$ Diméthyl-éther-dibenzoate
 $C^6Cl^2(OH)^4$ Dérivé dichloré (acide hydrochloranilique)

C. — PHÉNOLS DÉRIVÉS DU GROUPE DE LA NAPHTALINE ($C_{10}H_{2n-12}$)

a. — *Phénols monovalents*

Naphtol α } $C^{10}H^7.OH$
 — β }

b. — *Phénols divalents*

Naphtohydroquinone } $C^{10}H^6(OH)^2$
 Dioxynaphtaline. }

c. — *Phénols trivalents*

Trioxynaphtaline $C^{10}H^3(OH)^3$

D. — PHÉNOLS DÉRIVÉS DU GROUPE DU DIPHÉNYLE ($C_{12}H_{n-14}$)

a. — *Phénols monovalents*

Diphénylol. $C^6H^3.C^6H^4.OH$
 Benzylphénol $C^6H^3.CH^2.C^6H^4.OH$

b. — *Phénols divalents*

Diphénol. $C^6H^4.OH.C^6H^4.OH$
 Dioxydiphénylméthane. . . $CH^2 < \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix}$
 Dioxydibenzyle. $OH.C^6H^4.CH^2.CH^2.C^6H^4.OH$
 Dioxydiphényléthylène. . . $CH^2 = C < \begin{matrix} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \end{matrix}$

c. — *Phénols tétravalents*

Dipyrocatéchine. } $C^6H^3(OH)^2.C^6H^3(OH)^2$
 Dirésorcine. }

d. — *Phénols hexavalents*

Hexaoxydiphényle. $C^{12}H^4(OH)^6$

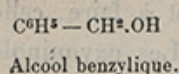
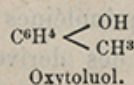
D. — PHÉNOLS DÉRIVÉS DU GROUPE DU PHÉNANTHRÈNE
 ET DE L'ANTHRACÈNE ($C_{14}H_{2n-18}$).

a. — *Phénols monovalents*

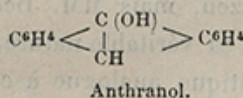
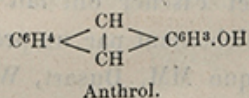
Anthrol α et β $C^6H^4 = CH.CH = C^6H^3.OH$

On connaît plusieurs dérivés des phénols de l'anthracène, phénols encore inconnus. Ces dérivés, qui renferment un ou plusieurs oxhydrides, remplissent en même temps une autre fonction, aussi les plaçons-nous dans les phénols à fonctions mixtes.

En dehors des cas d'isomérisie que nous avons signalés, et que l'on distingue sous le nom d'isomérisies de position, pour rappeler les causes de leur existence, les dérivés hydroxylés aromatiques présentent des isomérisies de compensation. Elles sont dues à ce que dans les homologues de la benzine et des autres carbures fondamentaux aromatiques, la substitution de l'oxhydride peut se faire dans le noyau aromatique ou dans une chaîne latérale : dans le premier cas on obtient un phénol, dans le second cas un alcool présentant des caractères identiques à ceux que l'on observe chez les alcools de la série grasse. Ainsi l'oxytoluol et l'alcool benzylique sont représentés par une même formule brute, mais leur constitution diffère essentiellement comme l'indiquent leurs formules rationnelles :

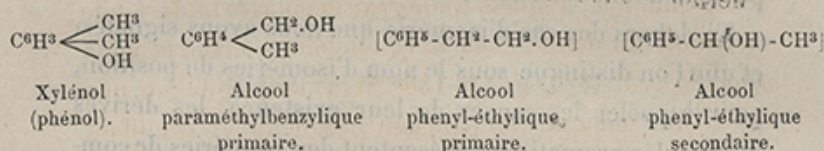


Il en est de même pour l'anthrol et l'anthranol :

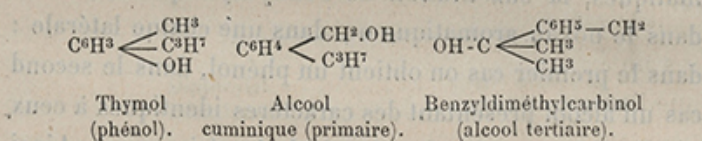


En outre, suivant la position occupée par l'oxhydride dans la chaîne latérale, les alcools aromatiques peuvent présenter des modifications isomériques et augmenter

ainsi le nombre des cas d'isomérisie observés dans les dérivés hydroxylés aromatiques. Pour en donner un exemple nous plaçons en regard les différents dérivés hydroxylés répondant à la formule brute $C^8H^{10}O$.



Prenons comme autre exemple les dérivés hydroxylés répondant à la formule brute $C^{10}H^{14}O$.

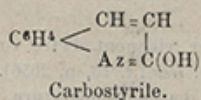


Oxy-pyridines et Oxyquinoléines. — A côté de ces nombreux dérivés hydroxylés viennent se placer les produits correspondants de deux séries, dont l'étude est récente, les *oxy-pyridines* et les *oxyquinoléines*. L'étude des *oxy-pyridines* est à faire, celle des *oxyquinoléines* est assez avancée. Les *oxyquinoléines* sont des dérivés hydroxylés des bases de la quinoléine. La première *oxyquinoléine* connue a été découverte par MM. Schmiedeberg et Schultzen, mais MM. Bedall et Fischer ont fait connaître sa véritable nature, en l'obtenant par un procédé synthétique analogue à celui que MM. Dusart, Wurtz, Kékulé ont indiqué simultanément, mais chacun de leur côté, pour la préparation des phénols. MM. Bedall et Fischer ont obtenu ce *quinophénol* en chauffant, avec trois fois son poids de soude caustique, de l'acide quinoléine-

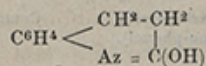
sulfoné, analogue à l'acide phénol-sulfureux et dont la découverte est due à Lubavine.

Dans des travaux récents, Fischer, en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur la quinoléine a obtenu deux acides sulfonés, lesquels traités par la potasse ou la soude en fusion ont donné deux oxyquinoléines, ortho et méta (*Bull. soc. ch.* 1883, p. 138-139). M. Skraup a obtenu une ortho, une méta et une para-oxyquinoléine en chauffant avec de la glycérine et de l'acide sulfurique des mélanges d'ortho, de méta et de para-nitrophénol, d'ortho, de méta et de para-amidophénol. Les oxyquinoléines ou *quino-phénols* sont analogues aux naphhtols par leurs propriétés et leurs réactions générales.

MM. Friedlander et Ostermaier, se fondant sur la facile décomposition de la quinoléine monochlorée par l'eau à 120°, ont considéré tout récemment le carbostyrile comme une oxyquinoléine et lui ont attribué la formule



M. Oechsner de Coninck (*Th. doct. ès sciences*, 1882, p. 17, Paris) fait remarquer que l'hydrocarbostyrile est également une oxyquinoléine (dihydroxyquinoléine) et doit être exprimé par la formule

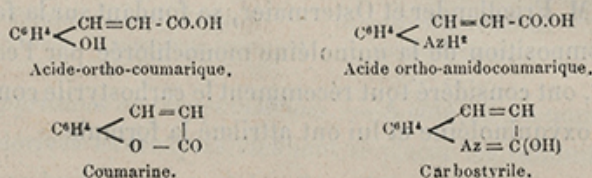


Or Baeyer a pu obtenir synthétiquement la quinoléine en traitant par l'amalgame de sodium une solution alcoolique de quinoléine dichlorée, obtenue par l'action du perchlorure de phosphore sur l'hydrocarbostyrile.

Cette synthèse, comme le fait remarquer M. Echsner de Coninck (*loc. cit.*), établit un rapport inattendu entre la coumarine et la quinoléine (1).

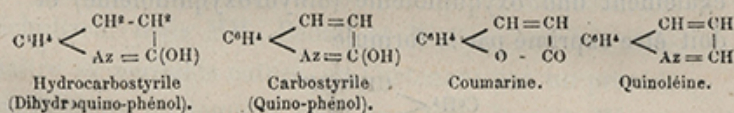
Un grand nombre de composés aromatiques remplissent à la fois la fonction phénol et une ou plusieurs autres fonctions (alcool, éther, aldéhyde, acétone, acide, etc.). Certains ont une importance industrielle considérable (ex : alizarine). Voici les principaux de ces composés choisis de façon à donner un type de chacune de ces nombreuses fonctions mixtes.

(1) Depuis longtemps Baeyer avait montré l'analogie constante qui existe entre la coumarine et le carbostyrile, analogie indiquée par la comparaison de ces formules :



Les prévisions de Baeyer viennent d'être confirmées par Tiemann et Oppermann (*Deutsch. chem. Ges.*, t. 13, p. 2056). En faisant agir l'ammoniaque, sous pression et à haute température, sur la coumarine, ils ont obtenu du carbostyrile.

La comparaison de ces composés montre la relation indiquée entre la coumarine et la quinoléine, résultant de la fonction quino-phénolique remplie par le carbostyrile et l'hydro-carbostyrile.



A. — GROUPE DU BENZOL (C^6H^{2n-6} .)

FONCTIONS MIXTES.	FORMULES.	NOMS.
Phénol-alcool (alphénol) . . .	$C^6H^4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}^2.\text{OH} \end{matrix}$	Saligénine.
Dérivé méthylique d'aldi- phénol,	$C^6H^3 \begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{CH}^2.\text{OH} \end{matrix}$	Alcool vanillique.
Phénol-quinone,	$C^{10}H^{11}(O^2)''(OH)$	Oxythymoquinone.
Diphénol-quinone,	$C^{10}H^{10}(O^2)''(OH)^2$	Dioxythymoquinone.
Phénol-amine,	$C^6H^4.AzH^2(OH)$	Amydophénol.
Phénol-nitrile,	$C^6H^4.CAz.(OH)$	Salicylonitrile.
Phénol-aldéhyde,	$C^6H^4(OH).CHO$	Aldéhyde salicylique.
Diphénol-aldéhyde,	$C^6H^3(OH)^2.CHO$	Aldéhyde protocatéchique.
Dérivé méthylique de diphé- nol-aldéhyde,	$C^6H^3 \begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$	Vanilline.
Diphénol-dialdéhyde,	$C^6H^2(OH)^2(CHO)^2$	Résorcène-dialdéhyde.
Phénol-acide,	$C^6H^4(OH).CO^2H$	Acide salicylique.
Diphénol-acide,	$C^6H^3(OH)^2.CO^2H$	Acide oxysalicylique.
Triphénol-acide,	$C^6H^2(OH)^3.CO^2H$	Acide gallique.
Phénol-diacide,	$C^6H^3(OH).(CO^2H)^2$	Ac. phénoldicarbonique.
Phénol-triacide,	$C^6H^2(OH).(CO^2H)^3$	Ac. phénoltricarbonique.
Phénol-amine-acide,	$C^6H^4(OH)-CH \begin{matrix} \text{CH}^2.AzH^2 \\ \text{CO}^2H \end{matrix}$	Tyrosine.
Phénol-aldéhyde-acide,	$C^6H^4(OH) \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CO}^2H \end{matrix}$	Ac. aldéhydo-salicylique.
Phénol-acétone-acide,	$CH^2 \begin{matrix} \text{AzH}[C^6H^4(OH)CO] \\ \text{CO}^2H \end{matrix}$	Ac. salicylurique.

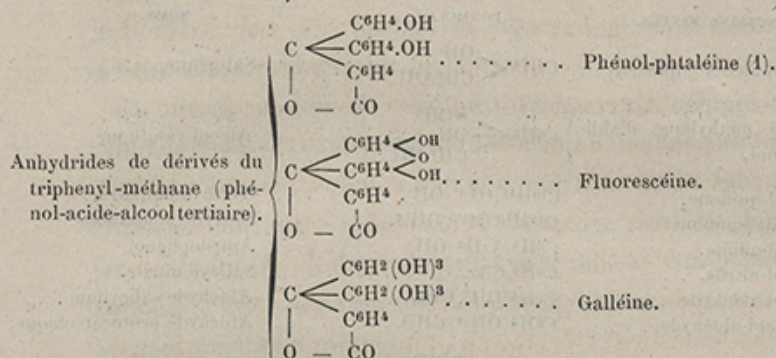
B. — GROUPE DU STYROL (C^6H^{2n-8} .)

Dérivé méthylique d'aldi- phénol,	$C^6H^2 \begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{CH}^2.OH \end{matrix}$	Alcool coniférylique.
Phénol-acide,	$C^6H^4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}^2=CH-CO^2H \end{matrix}$	Acide coumarique.
Diphénol-acide,	$C^6H^3(OH)^2-CH=CH-CO^2H$	Acide caféique.

C. — GROUPE DE LA NAPHTALINE ($C^{10}H^{2n-12}$.)

Phénol-quinone,	$C^{10}H^5(O^2)''(OH)$	Oxynaphtoquinone.
Diphénol-quinone,	$C^{10}H^4(O^2)''(OH)^2$	Dioxynaphtoquinone.
Triphénol-quinone,	$C^{10}H^3(O^2)''(OH)^3$	Trioxynaphtoquinone.
Phénol-acide,	$C^{10}H^6(OH).CO^2H$	Acide oxynaphtoïque.

D. — GROUPE DU DIPHÉNYLE ($C^{12}H_{10}-14$).



E. — GROUPE DU PHÉNANTHRÈNE ET DE L'ANTHRACÈNE ($C^{14}H_{10}-18$).

Phénol-diacétone.	$C^6H^4 = (CO)^2 = C^6H^3(OH)$. . .	Oxyanthradiacétone (2).
Diphénol-diacétone.	$C^6H^4 = (CO)^2 = C^6H^2(OH)^2$. . .	Dioxy (Alizarine).
Triphénol-diacétone.	$C^6H^4 = (CO)^2 = C^6H(OH)^3$. . .	Trioxy (Purpurine).
Tétraphénol-diacétone. . . .	$C^6H^2(OH)^2 = (CO)^2 = C^6H^2(OH)^2$. .	Tétroxy. (Rufiopine).
Hexaphénol-diacétone. . . .	$C^6H(OH)^3 = (CO)^2 = C^6H(OH)^3$. .	Hexoxy. (Ac. rufigallique).

Oxyquinoléines à fonctions mixtes. — Il existe également des oxyquinoléines à fonctions mixtes : ainsi les acides oxycarboquinoléiques $C^9H^5Az < \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$ sont des phénols-acides quinoléiques. Ces acides correspondent à l'acide oxynaphtoïque.

Nous retrouvons pour les phénols à fonctions mixtes

(1) D'après les travaux récents de Baeyer, ce corps doit être considéré comme un dérivé du triphénylméthane.

D'après le même auteur il en serait de même pour toutes les phtaléines, mais l'expérience n'a pas encore contrôlé ces prévisions.

(2) Nous substituons la dénomination d'*oxyanthradiacétone* à celle d'*oxyanthraquinone*, car cette dernière est inexacte et fait supposer dans ces corps l'existence du groupe quinonique (O_2). Depuis 1868 l'observation de faits nombreux a démontré l'absence de ce groupe quinonique dans l'anthraquinone, et Fittig a fait clairement ressortir, le premier, le caractère diacétonique de cette combinaison. Aussi croyons-nous rationnel d'abandonner cette dénomination qui peut prêter à erreur, et d'adopter celle d'*anthradiacétone*.

les mêmes particularités que pour les dérivés polyhydroxylés de la benzine, et les dérivés hydroxylés des homologues de la benzine ou des carbures des séries isologues. Autrement dit, on observe des cas d'isomérisie, qui dépendent de la position occupée dans la molécule par les différentes fonctions du composé. On connaît, en effet, les trois acides oxybenzoïques (ortho, méta, para); quatre acides dioxybenzoïques; huit dioxyanthradiacétones; quatre trioxyanthradiacétones, etc., etc.

La tendance à l'isomérisie que présentent les phénols est un fait général que l'on retrouve dans toutes les fonctions de la série aromatique. Kékulé a montré le premier que lorsqu'un composé benzénique est modifié par substitution, il se forme ordinairement plusieurs modifications isomériques. Sans crainte de trop généraliser, on peut dire que toutes les fois qu'une réaction substituante donne naissance à des produits bisubstitués, il se produit en même temps deux ou trois composés isomères.

Ces faits sont le résultat des conditions différentes et sans cesse modifiables dans lesquelles se trouvent les molécules des corps. La force vive de ces molécules peut être supérieure ou inférieure à la force vive, qui correspond à la température moyenne du corps, elle peut en outre se modifier à chaque instant. L'action de la molécule substituante dépendra alors de l'état de la molécule dans la sphère d'action de laquelle elle pénètre.

Ce qui vient à l'appui de ces interprétations théoriques, c'est qu'on a pu constater expérimentalement l'influence prépondérante de la température sur les proportions des modifications isomériques qui se produisent dans une réaction. Kékulé a pu, en effet, observer que le phénol

traité par l'acide sulfurique donne à froid l'acide phénol-orthosulfonique, en proportion dominante, tandis qu'à 100° il se forme presque exclusivement de l'acide phénol-parasulfonique. L'élévation seule de la température suffit pour déterminer une modification isomérique, pour transformer l'acide phénol-ortho en acide phénol-parasulfonique.

Et c'est là un fait général : on a pu en effet constater que l'élévation de la température agit dans le même sens sur la production des acides toluène-sulfoniques (Vogt et Henninger).

On a essayé de mettre en évidence l'influence relative d'orientation que les groupes substitués, préexistants dans la molécule, peuvent exercer sur les groupes qui tendent à s'y fixer par substitution ; ce qui permettrait de prévoir la place relative que doivent occuper dans la molécule ces derniers arrivants. On pourrait ainsi ranger les radicaux en série, de manière que chaque terme de la série eût une influence d'orientation plus puissante que tous les termes suivants. Les observations sur ce sujet ne sont pas suffisamment nombreuses pour établir sûrement une série pareille, mais on peut dire, dès à présent, que le groupe OH occupe le premier rang dans cette série, car l'expérience indique que ce groupe est celui dont l'influence d'orientation est prépondérante vis-à-vis des groupes nouveaux qui se présentent pour entrer dans la molécule.

CHAPITRE II

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PHÉNOLS

Les phénols se présentent sous la forme de corps généralement solides, cristallisés; quelques-uns sont liquides (le métacrésol, l'un des deux xylénols, le cymophénol). Le plus souvent incolores, ils prennent sous l'influence de l'air et de la lumière une coloration plus ou moins intense. Très peu solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, ils se dissolvent facilement dans l'alcool.

Les phénols se présentent tantôt sous la forme de cristaux microscopiques (diphénylol), de feuillets ou aiguilles (pyrogallol), de gros prismes (phénol ordinaire). Ces cristaux sont généralement incolores : il en est cependant, mais c'est l'exception, qui se présentent sous la forme d'aiguilles ou de paillettes jaunâtres. Cette coloration ne s'observe que pour les phénols très riches en carbone, ceux du groupe du phénanthrène et de l'anthracène (anthrol, anthrahydroquinone).

La plupart sont fusibles et passent à la distillation sans se décomposer. Les points d'ébullition des différents phénols se trouvent compris entre des limites assez étendues : ils s'élèvent d'une manière assez régulière à mesure que la molécule devient plus complexe. Parmi ces composés il en est qui se subliment (hydroquinone, pyrogallol). L'anthrol se décompose à 250° sans fondre. Le tableau suivant présente ces données physiques pour les principaux phénols.

NOMS.	POINTS DE FUSION.	POINTS D'ÉBULLITION.
Phénol.	42°	181°,5
Xylénol.	75°	185° — 186°
Thymol.	44°	230°
Pyrocatechine.	104°	245°
Résorcine.	110°	271°
Hydroquinone.	169°	sublimable.
Pyrogallol.		id.
Diphénylol.	164°	305° — 308°
Naphtol.	94°	278° — 280°
Anthrol.		se décompose à 250° sans fondre.

Oxyquinoléines. — Les quinophénols ou oxyquinoléines se présentent également sous la forme de corps solides, cristallisés, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool faible, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool absolu, le chloroforme et la benzine. Ainsi l'oxyquinoléine se présente en aiguilles presque blanches. Elle fond à 73°-74°, cristallise par refroidissement à 53°-55°, bout à 266°6.

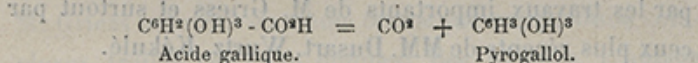
La para-oxyquinoléine forme des prismes ou des aiguilles incolores, fusibles à 193°; son point d'ébullition est situé au delà de 360°.

La méta-oxyquinoléine se présente sous la forme d'une poudre cristallisée, jaune, inodore, insipide, formée de prismes ou d'aiguilles, fusible à 235°-238°; elle entre en ébullition à une température supérieure à celle de la para-oxyquinoléine.

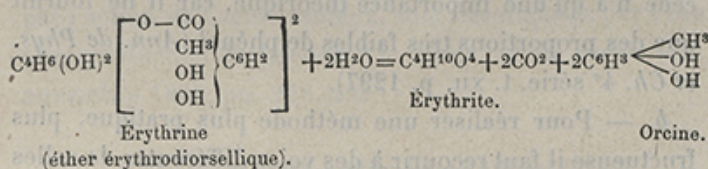
II. — MODES DE SYNTHÈSE ET DE FORMATION DES PHÉNOLS

Les phénols n'ont été d'abord connus qu'à l'état de produits pyrogénés provenant de la décomposition d'autres

composés organiques suivant une loi plus ou moins régulière. On connaissait également l'existence de certains phénols dans certains végétaux où ils se trouvent tout formés comme le *thymol* dans l'essence de thym. On savait enfin que certains végétaux renferment des principes susceptibles de fournir ces composés par leur dédoublement; c'est ainsi que l'acide gallique donne du *pyrogallol* en perdant les éléments de CO^2 ,



que l'Erythrine, principe retiré du *Roccella fuciformis* (lichen), par ébullition prolongée avec la baryte, fixe les éléments de deux molécules d'eau et se transforme en gaz carbonique, érythrite et *orcine* :



Cette formule de constitution indique comment la fixation des éléments de deux molécules d'eau modifie l'équilibre moléculaire, présidant à la constitution de l'érythrine et détermine son dédoublement en érythrite et orcine avec élimination des éléments de deux molécules de gaz carbonique.

Pendant longtemps le phénol ordinaire a été le seul que l'on ait pu produire synthétiquement, et encore n'était-ce pas une synthèse réelle, dans l'acception véritable du mot, car M. Berthelot, à qui elle est due, obtenait le

phénol en faisant passer de l'alcool à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Ce mode de formation ne pouvait être ainsi considéré comme un procédé synthétique; ce n'était pas une synthèse proprement dite, mais bien le résultat d'une décomposition compliquée, analogue à celles qui président à la formation des phénols précités.

Les procédés réellement synthétiques ont été fournis par les travaux importants de M. Griess et surtout par ceux plus récents de MM. Dusart, Wurtz, Kékulé.

a. — En principe, la synthèse des phénols s'effectue comme la synthèse des alcools en partant des hydrocarbures. M. Berthelot a même pu réaliser cette formation par l'action de la vapeur d'eau sur la benzine, en présence d'une base fixe et à une haute température. Mais ce procédé n'a qu'une importance théorique, car il ne fournit que des proportions très faibles de phénol (*Ann. de Phys. et Ch.* 4^e série, t. XII, p. 1297).

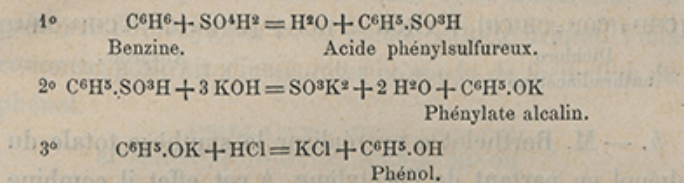
b. — Pour réaliser une méthode plus pratique, plus fructueuse il faut recourir à des voies différentes de celles qui ont été appliquées à la synthèse des alcools. La benzine, en effet, de même que les hydrocarbures gras saturés, donne un produit de substitution chloré, mais ce produit substitué résiste à l'action de la potasse fondante, aussi ne peut-on remplacer le chlore par l'oxhydyle, comme pour les dérivés de substitution chlorés de la série grasse. Il faut employer des procédés synthétiques indirects, indiqués par les travaux des savants chimistes dont nous avons parlé, procédés qui constituent des méthodes générales, à l'aide desquelles on peut obtenir les phénols, en partant des hydrocarbures aromatiques.

comme la série du diphenyle, de la naphthaline, etc. C'est ainsi qu'en partant de la diphénylamine M. Griess a pu obtenir un phénol diatomique ($C^6H^4.OH - C^6H^4.OH$).

C'est par une suite de réactions analogues que la résorcine, phénol divalent, a été obtenue par voie synthétique.

d. — Il est une méthode synthétique plus nette, découverte simultanément en 1867 par MM. Wurtz, Kékulé, Dusart (*C. R.*, t. LXIV, pp. 749, 752, 705, — 1867). Ces savants sont arrivés, chacun de son côté mais en même temps, à des résultats identiques. Cette méthode consiste à transformer l'hydrocarbure aromatique en dérivé sulfonique, désigné sous le nom d'acide sulfo-conjugué; ce produit de substitution est traité par la potasse fondante. Voici, en quelques mots, ce procédé qui peut s'appliquer à la préparation de tous les phénols. Prenons pour exemple le phénol ordinaire. La benzine est traitée par l'acide sulfurique fumant ou même l'acide sulfurique ordinaire; il se produit un acide sulfo-conjugué, l'*acide phénylsulfureux*. L'excès d'hydrocarbure étant séparé par l'eau, on neutralise par la craie qui donne un mélange de phénylsulfite et de sulfate de calcium. Ce dernier se précipite tandis que le phénylsulfite reste en dissolution; on le transforme en phénylsulfite de sodium par addition de carbonate de sodium. On filtre, on évapore à siccité, puis on fond le phénylsulfite de sodium au creuset d'argent avec un excès de soude caustique. Il se forme du sulfite alcalin et le phénol entre en combinaison avec l'excès d'alcali. On reprend par l'eau et l'on décompose cette solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le phénol se sépare; on le dessèche et on le purifie par dis-

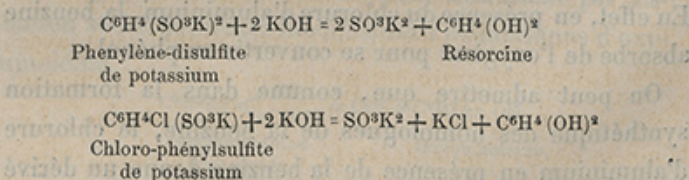
tillation. Les formules suivantes expriment les phases principales de ce mode de formation :



e. — Nous avons vu que MM. Bedall et Fischer, par un procédé synthétique analogue, ont obtenu la première oxyquinoléine (*quinophénol*), mettant ainsi en lumière la véritable nature de ce corps dont la découverte avait été faite par MM. Schmiedeberg et Schultzen.

f. — M. Church a pu convertir la benzine en phénol en partant de son dérivé de substitution dichloré, obtenu par l'action à chaud d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide chlorhydrique sur la benzine; le produit brut ainsi obtenu, traité par une solution alcoolique de potasse donne du phénol. (*Ann. de Phys. et Chim.*, 1863, (3), t. LXXIII, p. 502.)

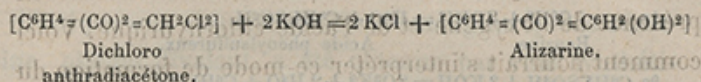
g. — Ces deux derniers procédés sont généraux : ils sont employés soit isolément, soit associés pour la préparation des phénols polyvalents. C'est ainsi, par exemple, que les diphénols s'obtiennent en fondant avec la potasse l'acide disulfoconjugué ou l'acide chlorosulfoconjugué de l'hydrocarbure correspondant.



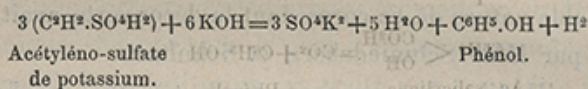
V.

4

C'est également sur ce procédé général qu'est fondée la préparation de l'alizarine.



h. — M. Berthelot a pu réaliser la synthèse totale du phénol en partant de l'acétylène. A cet effet il combine l'acétylène avec l'acide sulfurique fumant et sature par la potasse : il obtient ainsi de l'acétyléno-sulfate de potassium, lequel fondu avec la potasse se convertit en phénol.



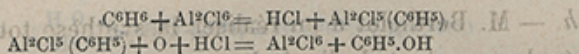
(*Bull. soc. chim.*, 1869, t. xi, p. 373.)

i. — Dans l'action déshydratante du chlorure de calcium sur la glycérine, MM. Linnemann et de Zotta ont signalé la formation d'une petite quantité de phénol (*Bull. soc. chim.*, 1872, t. xvii, p. 62).

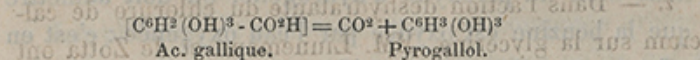
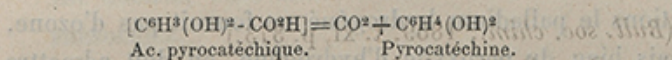
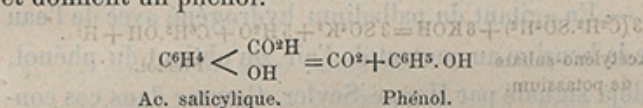
j. — MM. Friedel et Crafts ont fait connaître un procédé de synthèse qui, par la généralité de ses applications, est l'un des plus féconds de la chimie; il est basé sur l'action d'un chlorure de radical alcoolique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Ce procédé de synthèse a reçu une application des plus remarquables, en offrant un mode de formation très-simple du phénol. En effet, en présence du chlorure d'aluminium, la benzine absorbe de l'oxygène pour se convertir en phénol.

On peut admettre que, comme dans la formation synthétique des homologues de la benzine, le chlorure d'aluminium en présence de la benzine donne un dérivé

phénylé, avec dégagement d'acide chlorhydrique, et que ce dérivé phénylé du chlorure d'aluminium, au fur et à mesure de sa production, est sans cesse transformé en présence de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique. Voici comment pourrait s'interpréter ce mode de formation du phénol.

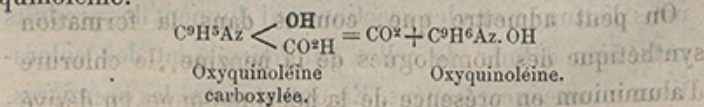


k. — Les acides polyvalents et polybasiques, dont la basicité est inférieure à la valence, sous l'influence de la chaleur perdent les éléments de l'anhydride carbonique et donnent un phénol.

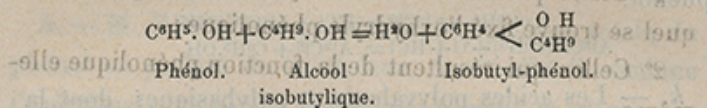


Le phénol ainsi obtenu appartient, comme on peut le remarquer, à une série inférieure d'un terme à celle dont fait partie l'acide. Ce mode de formation réalisé en partant d'un corps parfaitement défini permet de s'expliquer la présence de phénols dans les décompositions pyrogénées de composés très complexes, tels que le goudron de houille.

l. — Les oxyquinoléines carboxylées, répondant à la formule générale $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AzO}^3$ donnent également par distillation sèche plusieurs modifications isomériques d'oxyquinoléine.



m. — *Synthèse des phénols homologues.* Pour réaliser cette synthèse par substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène du noyau aromatique, M. Liebmann fait agir à chaud le phénol et l'alcool correspondant, molécule à molécule, en présence du chlorure de zinc.



Ces phénols homologues ne se colorent pas avec le perchlorure de fer. (*Bull. soc. ch.*, t. xxxvii, p. 145, 467.)

n. — En agitant du palladium hydrogéné avec de l'eau et de la benzine au contact de l'air, on obtient du phénol, fait déjà signalé par Hoppe-Seyler. Comme dans ces conditions le palladium hydrogéné ne fournit pas d'ozone, mais bien du peroxyde d'hydrogène, on doit admettre que la benzine est oxydée par l'eau oxygénée; c'est en effet ce que l'auteur a vérifié par l'expérience directe. (*Alb. R. Leeds. Bull. soc. ch.*, t. xxxvi, p. 470.)

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES GÉNÉRALES DES PHÉNOLS

Dans l'étude des propriétés générales des phénols, nous distinguerons les réactions qui donnent des produits nets, bien définis, de celles qui fournissent des colorations encore inexpliquées. En outre, parmi les premières,

nous ferons une distinction entre celles qui s'adressent au noyau aromatique et celles qui s'adressent à l'oxhydryle phénolique.

Nous établissons ainsi trois catégories principales dans les propriétés générales des phénols :

1° Celles qui sont dues au noyau aromatique sur lequel se trouve fixé l'oxhydryle phénolique ;

2° Celles qui résultent de la fonction phénolique elle-même.

3° Celles qui consistent en des réactions colorées encore inexplicables.

I. — PROPRIÉTÉS DANS LESQUELLES LE NOYAU AROMATIQUE EST MODIFIÉ, SANS MODIFICATION AUCUNE DE LA FONCTION PHÉNOLIQUE.

Les phénols, de même que tous les composés aromatiques, se font remarquer par la tendance qu'ils ont à fournir des produits de substitution chlorés, bromés, nitrés, sulfonés, etc. Ils se font remarquer, parmi les composés aromatiques, par la facilité avec laquelle ils donnent ces produits de substitution ; ainsi par l'action d'une solution alcoolique d'iode en présence du mercure, les hydrocarbures aromatiques restent indifférents, tandis que la plupart des phénols donnent des produits de substitution iodés. M. Weselsky, à qui est due cette réaction, a obtenu des dérivés iodés avec le thymol, le crésol, la résorcine, etc. (*Liebig's, Ann.* 174, p. 99, 379.) Cette particularité remarquable doit être attribuée à l'influence exercée par l'oxhydryle sur la manière d'être du noyau aromatique, car cette tendance s'accroît à mesure que

la molécule renferme un plus grand nombre de groupes oxyhydriques OH (1).

a. — Action des Halogènes.

Le chlore et le brome donnent avec les phénols des produits de substitution chlorés ou bromés, possédant le radical halogène dans le noyau aromatique. Voici quelques exemples :

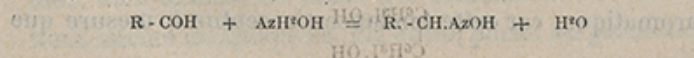
$C^6H^4Cl.OH$	Monochlorophénol.
$C^6H^2Br^2.(OH)^2$	Dibromorésorcine.
$C^6Br^3(OH)^3$	Tribromopyrogallol.
$C^{10}H^5Br^2.OH$	Dibromonaphtol.
$[C^6H^4 = (CO)^2 = C^6HBr^2.OH]$	Dibromoxyanthradiacétone.

Il est inutile d'ajouter que chacune de ces formules peut s'appliquer à plusieurs modifications isomériques, comme nous l'avons déjà indiqué.

L'eau bromée donne avec le phénol ordinaire un précipité de tribromophénol; cette réaction est très importante car elle peut servir à doser en poids le phénol.

Pour les phénols à chaînes latérales, l'action varie avec les conditions de l'expérience. A la température ordinaire la substitution se fait toujours dans le noyau central; cette substitution est facilitée par l'addition d'un peu d'iode. L'intervention de cet agent permet de porter le mélange jusqu'à la température d'ébullition sans que le

(1) C'est là un fait assez général; nous le retrouvons, en effet, sous une autre forme dans la série grasse. Ainsi dans l'hydroxylamine $AzH^2.OH$ les deux atomes d'hydrogène de AzH^2 se laissent remplacer bien plus facilement que dans l'ammoniaque. Parmi les nombreux exemples que nous pourrions indiquer à l'appui de cette propriété, nous citerons la formation des *aldoximes*, obtenues tout récemment par M. Mayer, en faisant agir l'hydroxylamine sur les aldéhydes

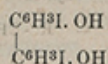


mode d'action soit changé; cette particularité est due à la formation et à la décomposition successives de trichlorure d'iode, qui constitue un agent chlorurant énergique vis-à-vis du composé phénolique.

En l'absence d'iode et à une température élevée, les phénols à chaînes latérales ne se comportent pas comme la plupart des composés aromatiques analogues. Pour ces derniers, en effet, dans ces conditions d'expérience, la substitution se fait dans la chaîne latérale; mais les phénols donnent des produits noirs engendrés par condensation moléculaire. Peut-être serait-il possible de faire rentrer les phénols dans la règle commune et d'arriver à substituer le chlore dans leurs chaînes latérales, en se plaçant dans les conditions généralement choisies pour régulariser leurs réactions, en transformant préalablement ces phénols en phénates alcalins ou en éthers mixtes.

L'iode donne également des produits de substitution dans le noyau central, mais son affinité moins puissante pour l'hydrogène exige le concours d'un oxydant tel que l'oxyde mercurique, l'acide iodique, etc.

Si à la solution alcaline étendue et froide d'un phénol on ajoute de l'iode dissous dans l'iodure de potassium, jusqu'à ce que l'odeur de l'iode persiste, il se produit des précipités colorés insolubles dans l'eau. Le phénol ordinaire donne un précipité rouge, le thymol un précipité vert (Kœmmerer et Benzinger, *Deuts. chem. Gesells.*, t. XI, p. 557). Ces auteurs ont spécialement étudié le dérivé iodé, obtenu avec le phénol ordinaire, ils le considèrent comme une *diiodo-diphénylhydroquinone*.



Les dérivés de substitution halogénés dans le noyau central des phénols présentent une grande stabilité. Ils opposent une inertie remarquable au remplacement de l'élément halogène par d'autres radicaux ; mais cette stabilité diminue par l'introduction dans la molécule d'autres groupes électro-négatifs et notamment du groupe AzO^2 ; dans ce cas les dérivés chlorés, bromés et iodés phénoliques échangent leur élément halogène contre d'autres radicaux.

D'après les travaux de M. Merz sur le mode d'action du trichlorure d'iode sur les composés aromatiques, les phénols se scindent, sous l'influence de ce puissant agent de chloruration, en deux produits de substitution chlorée complète, l'un appartenant à la série grasse, l'autre à la série aromatique. C'est ainsi que les phénols benzéniques se scindent en benzine perchlorée et en méthane ou éthane perchlorés. Le noyau aromatique et la chaîne latérale se chlorurent chacun de leur côté, de manière à fournir des scissions moléculaires. Il y a exception pour les phénols polyvalents, tels que le pyrogallol qui fournissent du gaz carbonique et des chlorures de la série grasse, méthane ou éthane perchlorés.

Oxyquinoléines. — On a obtenu différents dérivés de substitution bromés des oxyquinoléines, analogues aux dérivés bromés des phénols. Ainsi en traitant la solution aqueuse d'oxyquinoléine par un excès d'eau de brome, MM. Bedall et Otto Fischer ont obtenu une *dibromo-oxyquinoléine* $\text{C}^9\text{H}^5\text{Br}^2\text{AzO}$, en belles aiguilles blanches, soyeuses. (*Bull. soc. ch.*, t. 37, p. 33.)

b. — Action de l'acide sulfurique sur les Phénols.

Traités par l'acide sulfurique, les phénols donnent des acides sulfoconjugués qui dérivent de la substitution de l'hydrogène du noyau aromatique par le radical composé SO^3H .

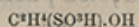
$\text{C}^6\text{H}_4(\text{SO}^3\text{H}).\text{OH}$	Acide phénol-sulfureux (1).
$\text{C}^6\text{H}_3(\text{SO}^3\text{H})^2.\text{OH}$	— phénol-disulfureux.
$\text{C}^6\text{H}_2(\text{SO}^3\text{H})^2(\text{OH})^2$	— hydroquinone-disulfureux.
$\text{C}^6\text{H}_2(\text{SO}^3\text{H})(\text{OH})^3$	— pyrogallol-sulfureux.

Dans cette action substituante l'acide sulfurique subit une véritable réduction et les acides sulfoniques formés, qui sont en réalité des dérivés de l'acide sulfureux et non de l'acide sulfurique, doivent être considérés comme dérivant de l'acide sulfureux par la substitution de l'hydrogène de l'acide sulfureux normal SO^3H^2 par des groupes aromatiques. En les considérant ainsi on évitera toute erreur provenant d'une nomenclature vicieuse et on formera leur nom en faisant suivre du mot sulfureux le nom du radical. Cette nomenclature nous paraît préférable à toutes les autres dénominations qui ont été employées.

c. — Action de l'acide azotique sur les Phénols.

Les phénols se font remarquer par la facilité avec laquelle ils fournissent des produits de substitution nitrés.

(1) Il existe dans la série grasse un acide analogue à cet acide sulfonique; c'est l'acide oxéthylsulfureux (acide iséthionique)



Il est important de noter que ce composé se forme en petite quantité par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. On le trouve dans le résidu de la préparation de l'éther ordinaire.

Ces produits résultent du remplacement de l'hydrogène du noyau central par le radical AzO^{\cdot} . L'état de concentration de l'acide azotique favorise la réaction ; aussi pour maintenir cet acide à son maximum de concentration ajoute-t-on de l'acide sulfurique.

Ex. : $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^{\cdot})\text{OH}$ $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^{\cdot})^2\text{OH}$ $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^{\cdot})^3\text{OH}$
Mononitrophénol. Dinitrophénol. Trinitrophénol
(Acide picrique).

Cette substitution donne lieu souvent à la formation de deux et même de trois dérivés isomériques. Jusqu'à ce jour on ne connaissait qu'un seul dérivé trinitré du phénol, l'*acide picrique* (2-4-6), car le composé désigné par M. Bauttin, sous le nom d'acide isopicrique a été reconnu par le même chimiste, constituer l'acide styphnique (trinitrorésorcine). M. Rob Henriques, en faisant agir de l'acide azotique fumant, privé de vapeurs nitreuses, sur du méthanitrophénol ou des dinitrophénols qui en dérivent, en évitant avec soin l'élévation de température pour empêcher la production d'acide styphnique, a pu obtenir deux *trinitrophénols*, β et γ (3-4-6 et 2-3-6). Ces dérivés trinitrés offrent une grande ressemblance avec l'acide picrique : ce sont des acides énergiques, explosibles, à saveur amère. Quoique d'une blancheur parfaite, ils donnent des solutions jaunes. (*Liebig's Ann. d. Ch.*, t. ccxv, p. 321-344.)

Par sa présence, le groupe AzO^{\cdot} modifie profondément les propriétés des phénols. Il tend à rendre plus puissante la fonction électro-positive de H de OH, il peut même le transformer en hydrogène basique, de manière que sa substitution par un métal donne naissance à un sel véritable. Les dérivés nitrés des phénols décomposent

les carbonates et forment avec les bases des sels définis, indécomposables par l'eau.

Ainsi le *trinitrophénol* : $[C^6H^2(AzO^2)^3.OH]$

la trinitrorésorcine : $[C^6H(AzO^2)^3.(OH)^2]$

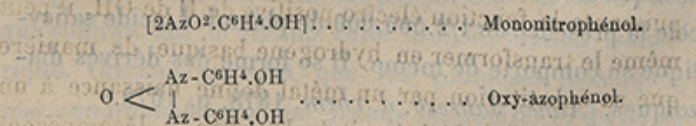
le *dinitronaphtol* : $[C^{10}H^5(AzO^2)^2.OH]$

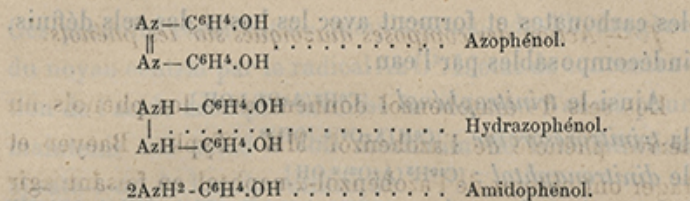
la tétranitro-chrysazine : $[C^6H(AzO^2)^2.OH = (CO)^2 = C^6H(AzO^2)^2.OH]$

constituent des acides énergiques donnant des sels bien définis, bien cristallisés.

Sous l'influence des agents réducteurs, ces dérivés de substitution nitrés se transforment en corps amidés correspondants par le remplacement du radical AzO^* par le radical AzH^* . La nature du réducteur intervient dans la réaction. Les réducteurs employés sont très nombreux, mais dans les laboratoires on emploie de préférence l'étain et l'acide chlorhydrique, ou le sulfure ammonique. L'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique est plus énergique que celle du sulfure ammonique. Avec le premier réducteur, la réduction est complète, tandis qu'avec ce dernier la réduction se borne en général à un ou deux groupes AzO^* , lorsque le dérivé nitré en renferme trois.

Mais entre les dérivés nitrogenés et les amines correspondantes provenant de leur réduction, on peut en modérant, en régularisant convenablement l'action du réducteur, obtenir une série de composés intermédiaires *oxazoïques*, *azoïques*, *hydrazoïques*. Prenons pour exemple le mononitrophénol.





Nous rappellerons en passant que la présence de AzO^2 dans le phénol modifie la fonction du chlore substitué, qui peut s'y trouver en même temps. Ce chlore dans les dérivés nitrogenés des phénols, devient remplaçable par d'autres radicaux.

d. — Action de l'acide azoteux sur les phénols.

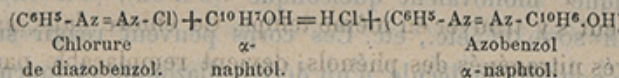
Les phénols agités avec de l'acide sulfurique concentré, après addition préalable de 5 p. 0/0 d'azotite de potassium, donnent une liqueur colorée en brun, qui devient verte et passe rapidement à une teinte bleue. Il se forme des dérivés diazoïques (*Liebermann. Deut. chem. Gesell., t. VII, p. 248, 806, 1098*). Cette réaction est générale, l'auteur l'a observée avec le phénol ordinaire, le crésol, le thymol, l'orcine, la résorcine, la phloroglucine.

e. — Action du réactif de Millon sur les phénols.

Les phénols, traités à l'ébullition par le réactif de Millon, donnent un précipité jaune qui se dissout dans l'acide acétique avec une coloration rouge. Cette réaction décèle la présence de 1/2.000.000 de phénol. L'acide salicylique se comporte de même. Il se forme des dérivés diazoïques. (*Almen Jahresb. d. chem. 1878, p. 1079.*)

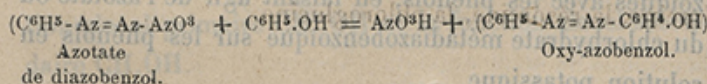
f. — Action des composés diazoïques sur les phénols.

Les sels de diazobenzol donnent avec les phénols un dérivé phénolé de l'azobenzol. MM. Typke, Baeyer et Jäger ont obtenu de l'azobenzol- α -naphtol en faisant agir du chlorure de diazobenzol sur l' α -naphtol. (*Deuts. chem. Gesell.* 1875, p. 151; 1877, p. 1567.)



D'après ces auteurs, il se formerait, avant la production de ce composé azoïque mixte, un composé diazoïque [$\text{C}^6\text{H}_5\text{-Az=Az-OC}^{10}\text{H}_7$] qui, à mesure de sa formation, subirait une transformation isomérique.

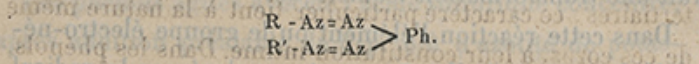
Dans cette réaction l'élément ou le groupe électro-négatif du composé diazoïque est remplacé par le radical phénolique et le radical électro-négatif, ainsi déplacé, enlève de l'hydrogène au phénol. Prenons comme exemple l'action du nitrate de diazobenzol sur le phénol ordinaire.



On peut admettre que l'oxy-azobenzol ainsi formé résulte d'une transformation isomérique et que, de même que dans l'exemple précédent, il se formerait d'abord un composé diazoïque, le diazo-oxyphénol [$\text{C}^6\text{H}_5\text{-Az=Az-OC}^6\text{H}_5$], qui subirait sur le champ cette transformation isomérique. On sait en effet que les composés diazoïques sont remarquables par leur grande instabilité, et qu'ils se

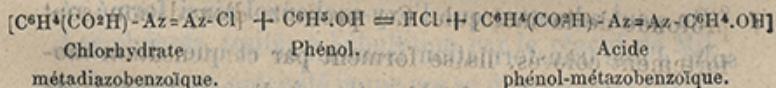
transforment même *spontanément* en composés azoïques, corps assez stables pour pouvoir même être distillés sans altération.

Ainsi, sous l'influence des composés diazoïques, les phénols donnent des corps répondant à la formule générale $R - Az = Az - Ph$, dans laquelle R représente un radical aromatique monovalent et Ph un radical phénolique monovalent quelconque $[C^6H^4OH]$; $[C^6H^3(OH)_2]$; $[C^{10}H^7SO^3H.OH]$, etc., etc. Ces corps peuvent réagir sur une nouvelle molécule d'un dérivé diazoïque et fournir des combinaisons désignées par l'auteur sous le nom de combinaisons *disazoïques*, pour exprimer la présence de deux radicaux azoïques. Ces combinaisons répondent à la formule générale



dans laquelle R et R' représentent des radicaux aromatiques identiques ou différents. (*Wallach, Bull. Soc. ch.*, t. xxxvii, p. 441.)

M. P. Griess a obtenu des combinaisons d'acides diazoïques avec les phénols, en faisant agir de l'azotate ou du chlorhydrate métadiazobenzoïque sur les phénols en solution potassique



(*Bull. Soc. ch.*, t. xxxvii, p. 473).

L'*oxyquinoléine* se combine avec les composés azoïques formant des matières colorantes qui ont la plus grande ressemblance avec celles que l'on obtient en partant du

β -naphthol. (Bedall et Fischer — *Deuts. ch. Gesell.*, t. XIV, p. 2570.)

g. — Action des agents d'oxydation sur les phénols.

Les phénols sont plus facilement oxydés que les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés de substitution chlorés, bromés, nitrés, iodés, sulfoniques. C'est ainsi que, même au seul contact de l'oxygène de l'air, les phénols polyvalents, en solution alcaline sont transformés; mais cette action oxydante entraîne une modification profonde; les produits qu'elle engendre n'offrent pas de rapports simples avec les phénols en expérience. Les phénols offrent ce caractère commun avec les alcools tertiaires; ce caractère particulier tient à la nature même de ces corps, à leur constitution intime. Dans les phénols, de même que dans les alcools tertiaires, l'oxhydryle OH se trouve, en effet, fixé *isolément* sur un atome de carbone: aussi l'oxydation ne peut-elle directement transformer la fonction COH en fonction acide CO²H ou en fonction acétone CO, comme on l'observe avec la fonction alcool primaire CH².OH et la fonction alcool secondaire CH.OH.

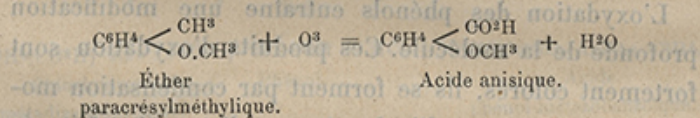
L'oxydation des phénols entraîne une modification profonde de la molécule. Ces produits d'oxydation sont fortement colorés, ils se forment par condensation moléculaire avec perte d'hydrogène et d'eau. Ces faits de complication moléculaire, par condensation de plusieurs groupements sous l'action des agents d'oxydation, sont assez fréquents en chimie; nous n'avons qu'à rappeler la formation de la plupart des matières colorantes, déri-

vées des bases aromatiques (rosaniline, chrysotoline, etc.).

Les phénols polyvalents s'oxydent beaucoup plus facilement que les phénols monovalents, surtout en présence d'un alcali; nous avons vu que dans ces conditions, ils s'oxydent très rapidement au simple contact de l'air. L'oxydation des phénols est généralement une action fort complexe, il faut faire une exception pour l'hydroquinone qui subit une oxydation très simple et qui, en perdant une molécule d'hydrogène, se convertit en un corps particulier, la quinone.

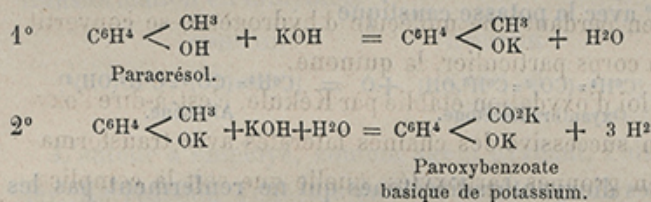
La loi d'oxydation établie par Kékulé, c'est-à-dire l'oxydation successive des chaînes latérales avec transformation en groupes carboxylés, quelle que soit la complication moléculaire de ces chaînes, ne s'applique pas aux phénols contenant des chaînes latérales. Ces phénols donnent des produits de condensation mal connus.

L'oxydation de ces phénols peut cependant se réaliser si on les transforme préalablement en éthers mixtes; c'est ainsi que l'éther paracrésylméthylique, sous l'action oxydante d'un mélange de dichromate de potassium et d'acide acétique, se transforme en acide méthylparoxybenzoïque ou acide anisique (Koerner).



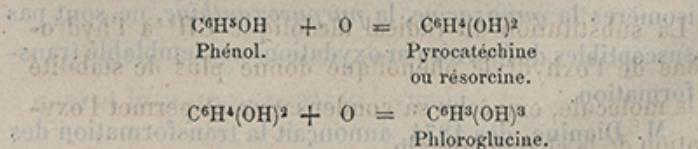
La substitution du radical alcoolique CH_3 à l'hydrogène de l'oxyhydre phénolique donne plus de stabilité à la molécule, empêche sa condensation et permet l'oxydation de la chaîne latérale.

L'oxydation de ces phénols peut être également réalisée par l'action de la potasse en fusion; dans ce cas le potassium, qui se substitue à l'hydrogène de l'oxydryle, remplit le même office que le radical alcoolique dans la réaction précédente. On doit même admettre que la formation du phénate correspondant précède l'oxydation de la chaîne latérale. En somme l'oxydation de ces phénols par la potasse en fusion présenterait deux phases exprimées par les formules suivantes :



(L. Barth. *Ann. d. ch. u. pharm.*, t. CLIV, p. 356. — A. Wurtz. *C. R.*, t. LXX, p. 1053.)

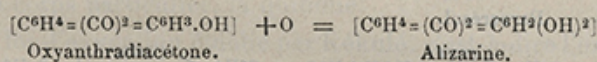
Il est un cas d'oxydation très intéressant à noter, observé récemment par MM. Barth et Schreder et qui montre qu'un facteur nouveau intervient dans la réaction, la nature de l'agent avec lequel on opère. Ainsi, sous l'influence de la soude en fusion à une haute température, le phénol fixe directement de l'oxygène et se transforme d'abord en un mélange de résorcine et de pyrocatéchine, puis en phloroglucine. On observe en même temps un abondant dégagement d'hydrogène. (*Deuts. ch. Gesell.*, t. XII, p. 417, 503 — 1879.)



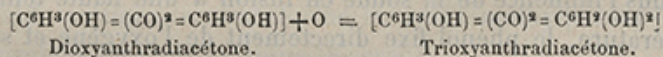
V.

6

Dans les mêmes conditions la potasse ne donne rien de semblable. Cette fixation directe d'oxygène, sous l'influence d'un alcali à une haute température, s'observe pour des composés phénoliques appartenant aux autres séries aromatiques, mais ici la potasse et la soude agissent indifféremment; la nature de l'alcali n'intervient pas dans le phénomène comme dans le cas précédent. Ainsi la monoxanthradiacétone fixe de l'oxygène et se transforme en alizarine, lorsqu'on la chauffe de 250° à 270° avec la potasse caustique



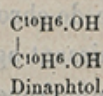
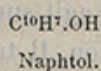
Les dioxyanthradiacétone qui ne renferment pas les deux OH phénoliques dans le même noyau benzénique, c'est-à-dire les trois isomères obtenus par M. Schunk et Römer (*l'anthraflavone*, *l'acide anthraflavique*, *l'acide isanthraflavique*) fixent également de l'oxygène en présence de la potasse et se transforment en *trioxyanthradiacétone*.



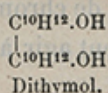
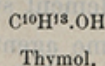
Au contraire, les isomères de ces dioxyanthradiacétone, qui renferment les deux OH phénoliques dans le même noyau benzénique, c'est-à-dire l'*Alizarine* et ses isomères la *quinizarine*, la *purpuroxanthine*, ne sont pas susceptibles de fournir par oxydation une semblable transformation.

M. Dianine, dès 1874, annonçait la transformation des

naphtols en dinaphtols par oxydation au moyen du chlorure ferrique. (*Jähr. chem.*, 1874, p. 441.)

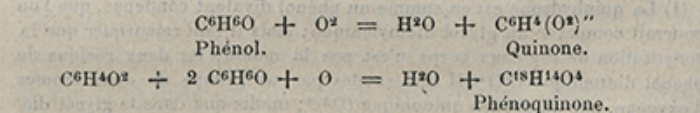


Dans des travaux plus récents (*Bull. Soc. chem.* 1882, t. xxxviii, p. 265), le même auteur annonce qu'il a pu obtenir l'oxydation des deux thymols isomériques et leur transformation en dithymols

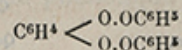


L'auteur a employé, comme agent oxydant, l'alun de fer. La réaction s'effectue dans le même sens et d'une manière aussi nette et aussi régulière que l'oxydation des naphtols. Quelques essais faits avec le méta-crésol et le phénol ordinaire ont montré que l'oxydation de ces deux corps s'effectue comme pour les naphtols et les thymols.

M. Wichelhaus, en soumettant à une ébullition prolongée un mélange de phénol, en solution aqueuse, et d'acide chromique, a obtenu un produit d'oxydation du phénol, identique à celui que l'on obtient en faisant agir la quinone sur le phénol. L'auteur admet qu'il se forme d'abord de la quinone, qui agit sur l'excès de phénol :

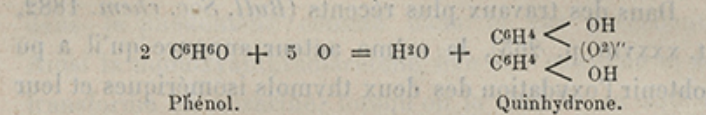


L'auteur désigne ce composé sous le nom de *phénoquinone* et le représente par la formule



Il se produit en même temps de la quinhydrone et de l'hydroquinone. (*Deuts. chem. Gesell.* — 1872 — 248, 846.)

Le chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 agit sur les phénols comme un puissant agent d'oxydation. Il transforme le phénol en *quinhydrone* (1).

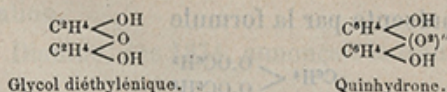


Le chlorure de chromyle agit également sur les autres phénols ; il peut agir à la fois comme agent oxydant et chlorurant.

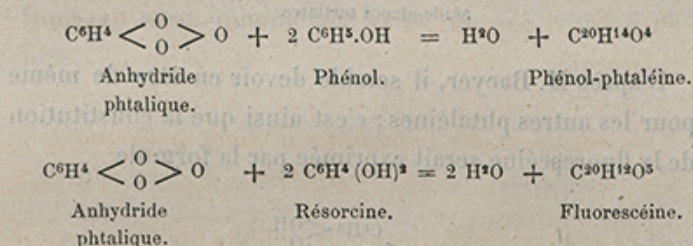
h. — Action des anhydrides d'acides polybasiques sur les phénols.

Les anhydrides d'acides polybasiques réagissent sur les phénols monovalents et polyvalents. Cette action est facilitée par la présence d'un déshydratant (acide sulfurique, chlorure de zinc, chlorure stannique, etc.). Il se forme, par condensation avec perte d'eau, des matières colorées que Baeyer désigne par la racine du nom de l'acide avec la terminaison *éine*. (*Deuts. chem. Gesell.*, t. IV, p. 457, 555, 658.)

(1) La quinhydrone est en somme un phénol divalent condensé, que l'on pourrait comparer au glycol diéthylénique ; mais il faut remarquer que la constitution de ces deux corps n'est pas la même ; les deux résidus de phénol diatomique $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ sont soudés par un groupe de deux atomes d'oxygène, par un groupe quinonique $(\text{O}_2)''$; tandis que dans le glycol diéthylénique les deux résidus de glycol $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ sont soudés par un seul atome d'oxygène.

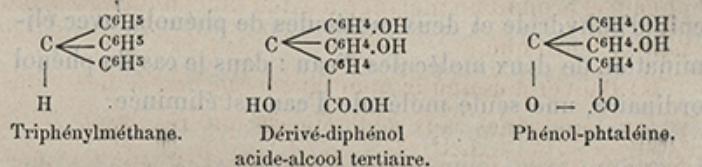


Les plus importants de ces dérivés sont assurément les *Phtaléines*, qui se forment par l'action de l'anhydride phtalique sur les phénols. Il faut éviter une température trop élevée, ou une proportion trop grande d'anhydride phtalique, car une réaction secondaire viendrait détruire les phtaléines produites. La réaction s'opère entre une molécule d'anhydride et deux molécules de phénols, avec élimination de deux molécules d'eau : dans le cas du phénol ordinaire, une seule molécule d'eau est éliminée.

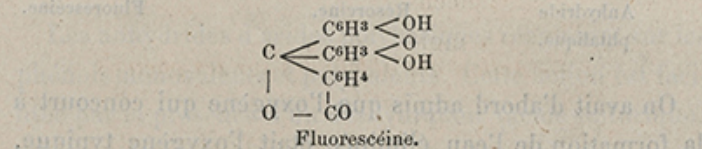


On avait d'abord admis que l'oxygène qui concourt à la formation de l'eau éliminée était l'oxygène typique, c'est-à-dire celui qui réunit les deux CO de l'anhydride phtalique; mais M. Baeyer a démontré récemment que, pour la phénol-phtaléine, l'atome d'oxygène est fourni par l'un des groupes CO de l'anhydride acide; l'auteur croit qu'il doit en être de même pour les autres phtaléines, il est convaincu que l'expérience viendra confirmer ses prévisions. Chacune des deux molécules de phénol fournit un atome d'hydrogène du noyau phénylique. (*Deuts. Chem. Gesell.* t. 12, p. 642.) Dans le cas des phénols polyvalents, la deuxième molécule d'eau éliminée est formée aux dépens d'un oxhydryle phénolique de chacune des deux molécules de phénol.

Dès lors la phénolphtaléine serait l'anhydride (anhydride *interne* suivant l'expression de l'auteur) d'un dérivé du triphénylméthane, jouant à la fois le rôle de diphenol, d'acide et d'alcool tertiaire. Les formules qui suivent feront comprendre ces réactions.

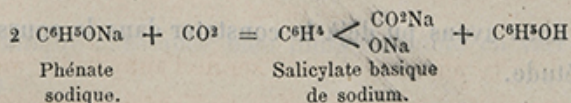


D'après M. Baeyer, il semble devoir en être de même pour les autres phtaléines; c'est ainsi que la constitution de la fluorescéine serait exprimée par la formule



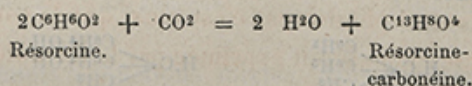
Si d'après les prévisions de l'auteur on arrive à démontrer l'exactitude de cette structure pour toutes les phtaléines, la constitution des matières colorantes, sera bien simplifiée.

A cette action des anhydrides acides sur les phénols se rattache la synthèse des acides-phénols, réalisée par MM. Kolbe et Lautemann : elle consiste à faire agir l'anhydride carbonique sur les phénols en présence du sodium ou sur leur dérivé sodé, comme l'a montré M. Kolbe. Ainsi le phénate sodique ordinaire, vers 180-220 degrés, absorbe énergiquement CO_2 et se convertit en salicylate de sodium :



Quand on fait agir à chaud le tétrachlorure de carbone sur une solution de phénol dans la potasse alcoolique, il se produit de l'anhydride carbonique qui se fixe sur le phénol et produit un mélange d'acide salicylique et d'acide paroxybenzoïque.

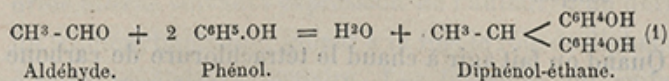
M. Baeyer a donné le nom de *carbonéines* à des composés, analogues aux phtaléines, qui résultent de la fixation, avec élimination d'eau, de CO^2 sur les phénols.



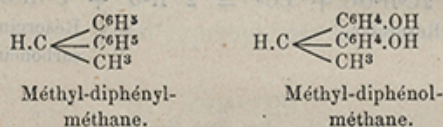
i. — Action des aldéhydes sur les phénols.

En présence d'un agent de déshydratation (acide sulfurique pur ou dilué d'acide acétique), les phénols mono ou polyvalents et les acides-phénols sont attaqués par les aldéhydes. Une combinaison s'opère avec élimination d'eau, combinaison qui peut s'accentuer jusqu'à donner des produits de condensation mal définis. De toutes les aldéhydes, l'aldéhyde formique est celle qui agit avec le plus d'énergie. La réaction peut être modérée et régularisée en agissant sur les éthers méthyliques des phénols. Nous ferons remarquer en passant qu'on a recours à cette substitution des phénols par leurs éthers méthyliques toutes les fois que l'on veut régulariser les réac-

tions, nous avons pu déjà le constater dans le cours de cette étude.

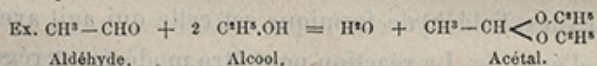


Les composés ainsi obtenus sont diversement colorés : ils fixent l'hydrogène naissant en donnant des dérivés incolores, ce qui les a fait comparer aux phtaléines. Du reste on peut bien faire ressortir cette analogie, et si les phtaléines sont des dérivés du triphénylméthane, les composés provenant de l'action des aldéhydes sur les phénols peuvent être considérés comme dérivés du méthyl-diphénylméthane.



Cette facilité avec laquelle les aldéhydes donnent des produits de condensation avec les phénols a été utilisée dans l'industrie. Ainsi le furfurol, mêlé à de la résorcine ou à du pyrogallol, donne par l'acide chlorhydrique une

(1) Dans l'action des aldéhydes sur les alcools il se forme des composés, désignés sous le nom générique d'*acétals*, que l'on peut considérer comme dérivant de la substitution de l'oxygène aldéhydique par deux radicaux oxyalcooliques.



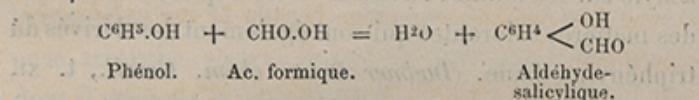
Dans ce cas la fonction de l'oxyhydre alcoolique entre en réaction, l'élimination de l'eau se faisant aux dépens de l'hydrogène des deux oxyhydres alcooliques.

Pour les phénols au contraire, la fonction de OH phénolique n'est nullement modifiée ; l'hydrogène de l'eau éliminée est fourni par le noyau aromatique.

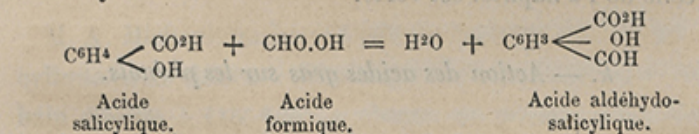
magnifique substance bleu indigo, soluble en vert dans l'eau.

j. — Action des chlorures dérivés des acides sur les phénols.

1° Action du chloroforme $\text{H}-\text{CCl}_3$. — En présence de la potasse, le chloroforme transforme les phénols en aldéhydes-phénols. Reimer, à qui est due cette réaction synthétique, admet que sous l'influence de la potasse, le chloroforme se convertit en acide formique qui réagit sur le phénol avec production d'eau et d'aldéhyde-phénol.

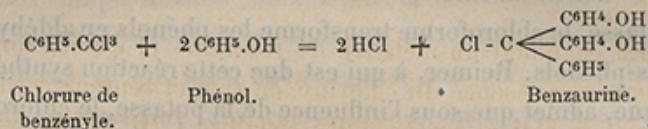


Les phénols à fonctions mixtes, dans les mêmes circonstances, subissent la même transformation et acquièrent une fonction nouvelle, la fonction aldéhydique. C'est ainsi que les phénols-acides fournissent des composés jouissant de la triple fonction d'acide, de phénol et d'aldéhyde.



2° Action du chlorure de benzényle $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$. — Les phénols sous l'influence du chlorure de benzényle, à une douce température, donnent, par condensation moléculaire, des matières colorantes qui constituent des dérivés du triphénylméthane. La réaction s'opère entre une molécule de chlorure de benzényle et deux molécules de phénols; elle se fait avec une certaine énergie.

Deux atomes de chlore du chlorure enlèvent un atome d'hydrogène au noyau aromatique de chacune des deux molécules de phénol; cette élimination des éléments de l'acide chlorhydrique entraîne la mise en liberté de trois résidus, qui se groupent et seaturent réciproquement.



Cette action est analogue à celle du chlorure de benzényle sur les amines tertiaires aromatiques, fournissant des matières colorantes qui sont également des dérivés du triphénylméthane. (*Dœbner Deuts. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1236, 2264; t. XII, p. 1462.)

M. Dœbner a pu obtenir des combinaisons analogues avec les crésylols, la résorcine, la pyrocatechine, l'hydroquinone, l'orcine, le pyrogallol, les naphthols; il les désigne sous le nom de *Benzéines*. Ces combinaisons sont jaunes ou orangées; la combinaison du pyrogallol est bleue, celle de l' α -naphthol est verte.

k. — Action des acides gras sur les phénols.

MM. Nencki et W. Schmid en faisant agir, à une température élevée et en présence d'un corps déshydratant, les acides gras mono et bibasiques sur les phénols, ont obtenu des composés formés par la substitution des radicaux acides à l'hydrogène du noyau central des phénols. Ainsi en chauffant un mélange de résorcine et d'acide succinique en présence de l'acide sulfurique concentré, à 190°-195°, en reprenant par l'eau acidulée d'acide chlor-

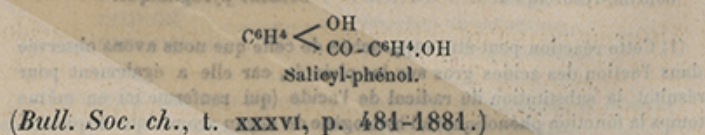
hydrique, les auteurs ont obtenu la succinéine de la résorcine en cristaux répondant à la formule $C^{16}H^{12}O^5 + 3H^2O$. Ce corps est aussi fluorescent que la fluorescéine; il fournit avec le brome une matière colorante rouge, cristallisée en aiguilles, dont la nuance rappelle celle de l'éosine.

En chauffant un mélange de résorcine et d'acide formique en présence du chlorure de zinc et reprenant par l'eau, on obtient un produit cristallisé $C^{19}H^{14}O^6$, homologue de l'aurine et que les auteurs désignent sous le nom de *résaurine*. Si dans cette préparation on remplace la résorcine par le phénol ordinaire, on obtient un composé amorphe, rouge, qui paraît identique avec l'aurine dont il présente la composition.

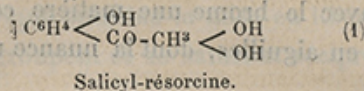
Un mélange de pyrogallol et d'acide acétique chauffé avec du chlorure de zinc donne une trioxycétophénone, la *Gallacétophénone*, formant avec les alcalis des combinaisons cristallisées. (*Bull. Soc. ch.*, t. xxxvi, p. 470.)

l. — Action des acides-phénols sur les phénols.

M. A. Michael, en faisant agir un mélange d'acide salicylique et de chlorure d'étain sur le phénol ordinaire, au bain d'huile à 115° - 120° , a obtenu un produit cristallisé qui renferme deux oxhydryles OH, car par l'action de l'anhydride acétique il fournit un dérivé diacétylé. L'auteur admet que la constitution de ce composé est exprimée par la formule suivante :

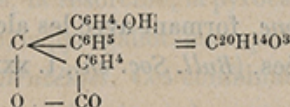


En opérant sur la résorcine, le même auteur a obtenu un corps analogue, répondant à la formule $C^8H^{10}O^4$ et auquel il donne la constitution :

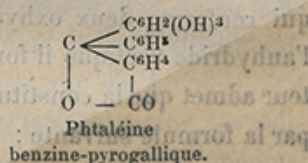
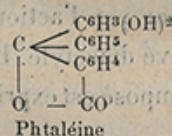


m. — Action de l'acide orthobenzoylbenzoïque sur les phénols.

M. H. de Pechmann (*Bull. Soc. ch.*, t. XXXVI, p. 86), en chauffant pendant une heure environ, un mélange d'acide orthobenzoylbenzoïque, de phénol et de chlorure d'étain, a obtenu une résine jaune rougeâtre, qu'il considère comme une phtaléine, la *monoxydiphénylphtalide*, et à laquelle il assigne la formule de constitution :



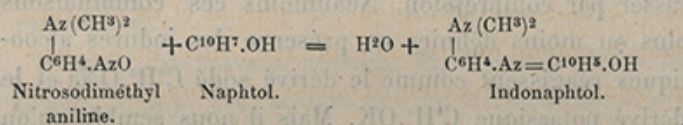
Dans des travaux plus récents (*Bull. Soc. ch.* 1882 — t. XXXVII, p. 246), le même auteur fait connaître des phtaléines, obtenues par l'action du même acide sur la résorcine et le pyrogallol.



(1) Cette réaction peut être rapprochée de celle que nous avons observée dans l'action des acides gras sur les phénols, car elle a également pour résultat la substitution du radical de l'acide (qui renferme ici en même temps la fonction phénolique) à l'hydrogène du noyau aromatique du phénol.

n. — Action de la nitrosodiméthylaniline sur les phénols.

MM. Horace Kœchlin et O. Witt ont donné le nom générique d'*Indophénols* à des matières colorantes violettes ou bleues, obtenues en faisant agir sur les phénols la nitrosodiméthylaniline (dérivé *para*). Ces composés semblent appartenir au groupe des Indulines, c'est-à-dire constituer des produits de condensation d'amines aromatiques et d'un dérivé azoïque (*Bull. Soc. ch.*, t. XXXVIII, p. 160). M. Meldona, en opérant avec le naphтол, a obtenu un indonaphтол qu'il désigne sous le nom de *violet de 6-naphтол* : il exprime sa formation par l'équation suivante :



Il a préparé les dérivés sulfoconjugués correspondants dont les sels, chauffés avec un peu d'acide sulfurique et des phénols donnent des couleurs de peu de valeur industrielle.

II. PROPRIÉTÉS DANS LESQUELLES LE GROUPE CARACTÉRISTIQUE DE LA FONCTION PHÉNOLIQUE, COH, EST MODIFIÉ.

a. — Action des métaux alcalins sur les phénols.

Les métaux alcalins se dissolvent dans les phénols et se substituent à l'hydrogène de l'oxhydride phénolique, qui se dégage (1).

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{ONa}$	Phénylate de sodium.
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{OK}$	Phénylate de potassium.
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{OK}$	Pyrogallate de potassium.

(1) Les métaux alcalins se dissolvent également dans l'alcool et forment des éthylates sodé ou potassique, avec dégagement d'hydrogène.

Les phénylates sodé et potassique ainsi formés doivent être distingués des combinaisons directes des phénols avec les alcalis. M. Romei a montré, en effet, que, en ajoutant du phénol à la potasse fondante, ou en mélangeant des solutions alcooliques de potasse et de phénol et évaporant, on obtient de petites lames micacées répondant à la formule $C^6H^5.OH, KOH$ (1). (*Bull. Soc. ch.*, t. XI, p. 120.) D'après M. Crace Calvert, ce composé, ce phénate de potasse, ne serait pas une combinaison définie, mais bien du phénol presque pur, mélangé de potasse interposée mécaniquement, et dont on pourrait le débarrasser par compression. Néanmoins ces combinaisons plus ou moins définies en présence des iodures alcooliques réagissent comme le dérivé sodé $C^6H^5.ONa$ et le dérivé potassique $C^6H^5.OK$. Mais il nous semble qu'on peut se rendre compte de cette action en admettant que, dans ces conditions d'expérience spéciales, en présence des iodures alcooliques, le phénol se transforme d'abord en dérivé sodé ou potassique et ce seraient ces phénylates qui entreraient en réaction avec les iodures.

b. — Action des agents d'hydrogénation sur les phénols.

L'acide iodhydrique, à une température voisine de celle où il se dissocie en iode et hydrogène libres, exerce sur les phénols une action réductrice très énergique. M. Berthelot, à qui est due la connaissance de cette action, a constaté qu'en chauffant ces corps à 275° environ, avec

(1) La solution alcoolique de potasse paraît agir dans beaucoup de cas comme si elle renfermait de l'éthylate de potasse.

un grand excès d'une solution d'acide iodhydrique saturée à 0°, on les réduit à l'état d'hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2} . En général l'hydrocarbure provenant de cette réduction renferme le même nombre d'atomes de carbone que le phénol dont il dérive. M. Berthelot a montré que cette action est générale, qu'elle s'adresse à tous les composés organiques.

Il est essentiel d'employer un grand excès d'acide iodhydrique, car, suivant la proportion employée, on obtient un hydrocarbure aromatique ou un hydrocarbure de la série grasse. Ce n'est qu'avec un grand excès de réducteur que l'on obtient l'hydrocarbure saturé gras correspondant.

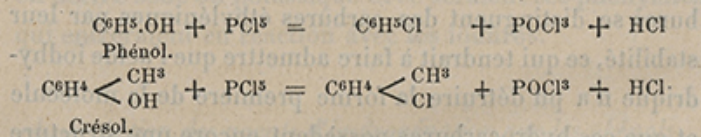
D'après des travaux récents, M. Wreden (*Deuts. ch. Gesell.*, t. x, p. 712) avance que les hydrocarbures provenant de la réduction des phénols, ainsi que de la réduction des autres composés aromatiques, appartiennent à une série spéciale répondant à la formule générale C^nH^n , série isomérique avec la série de l'éthylène. Mais ces carbures se distinguent des carbures éthyléniques par leur stabilité, ce qui tendrait à faire admettre que l'acide iodhydrique n'a pu détruire la forme première de la molécule et que ces hydrocarbures possèdent encore une structure annulaire. Ces hydrocarbures, d'après M. Schützenberger, seraient identiques à ceux retirés des pétroles de Bakou, qui bien que répondant à la formule C^nH^{2n} se distinguent nettement des carbures éthyléniques par l'absence d'affinités chimiques marquées, caractère qui les rapproche des hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2} . M. Schützenberger, qui a fait une étude approfondie de ces carbures, tend à leur accorder une structure annulaire; il les distingue en

les désignant sous le nom de *carbures parafféniques*.

Cependant M. Berthelot, reprenant l'action de l'acide iodhydrique, a montré qu'en faisant intervenir un très grand excès de ce réducteur, et en répétant l'opération à plusieurs reprises, l'hydrogénation totale est possible et qu'elle aboutit à l'hydrocarbure saturé correspondant de la série grasse. (*Bull. soc. ch.*, t. xxviii, p. 497.)

c. — *Action du perchlorure de phosphore sur les phénols.*

L'oxygène des oxhydryles phénoliques sert de trait d'union entre l'hydrogène phénolique et le radical hydrocarboné. Sous l'influence du perchlorure de phosphore, cet oxygène est remplacé par une quantité équivalente de chlore, mais ces éléments halogènes substitués ne pourront, à cause de leur monovalence, maintenir l'union assurée par l'oxygène, aussi l'hydrogène phénolique et le radical hydrocarboné se sépareront à l'état de dérivés chlorés.

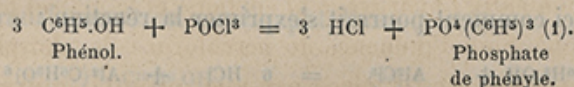


Les chlorures phénoliques ainsi formés sont identiques avec l'hydrocarbure monochloré de la même série : ils sont remarquables par leur stabilité, ils résistent à l'action de la potasse même en fusion.

Mais l'action du perchlorure de phosphore est plus complexe ; en même temps que le dérivé chloré du radical hydrocarboné aromatique, il se forme des phosphates de ce radical, et même, lorsqu'on opère sur de certaines

proportions, ces phosphates constituent le produit principal de la réaction, comme l'ont montré MM. Glutz et Serugham. (*Bull. soc. ch.*, t. ix, p. 381.) Ce dernier, en traitant le phénol par le perchlorure de phosphore, a obtenu une masse épaisse qui se dédouble par la distillation en chlorure de phényle passant à 136° et en une huile qui reste dans la cornue et qui constitue le phosphate de phényle. (*Proc. of the Roy. soc.*, t. vii, p. 18.)

Cette réaction complexe, cette formation de phosphates de radicaux phénoliques pourrait être attribuée à l'action de l'oxychlorure de phosphore formé sur le phénol.

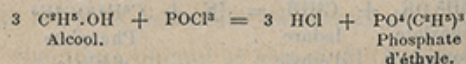


d. — Éthérification des phénols.

Pendant longtemps, on a cru que l'oxyde de phényle ne se formait que par des procédés indirects, n'offrant aucune analogie avec ceux qui servent à obtenir les éthers proprement dits de la série grasse; on admettait que l'oxyde de phényle ne se formait que par une réaction compliquée, dans la distillation du benzoate de cuivre (List et Limprick), ou par l'action de la chaleur sur un mélange de sulfate de diazobenzol et de phénol (Hoffmeister).

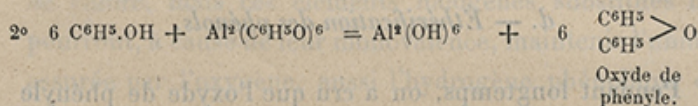
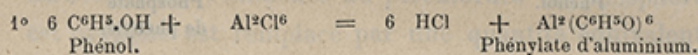
D'après des travaux récents, MM. V. Merz et W. Weith ont pu obtenir l'oxyde de phényle $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{O}$, par l'un des

(1) Cette réaction serait analogue à celle que l'on observe dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les alcools :



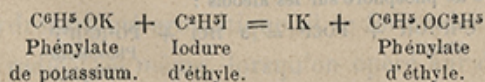
procédés mis en usage pour la préparation des éthers oxydes de la série grasse, en chauffant à 350° le phénol avec du chlorure de zinc; l'addition de sable facilite la réaction. Les auteurs ont constaté qu'il se forme en même temps des produits résineux. Le rendement en éther phénique est très faible (5 à 6 p. 100 du phénol employé). On obtient un rendement bien plus considérable en chauffant dans une cornue le phénol avec la moitié de son poids de chlorure d'aluminium, en faisant refluer les vapeurs; il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique, (*Bull. Soc. chim.*, t. xxxvi, p. 466.)

Voici comment pourrait s'exprimer la réaction :



Les auteurs ont pu obtenir les oxydes de naphtyle (α et β).

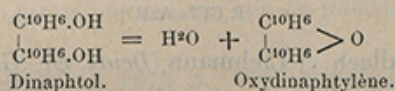
Ainsi les phénols, de même que les alcools, peuvent donner des éthers proprement dits. A côté de ces éthers oxydes phénoliques on doit placer les phénylates de radicaux alcooliques, qui sont en somme des éthers mixtes dans lesquels se trouvent réunis, par l'intermédiaire de l'oxygène, un radical hydrocarboné de la série grasse et un groupe hydrocarboné aromatique. On les obtient en traitant les iodures des radicaux alcooliques par les dérivés potassiques des phénols.



M. Kastropp (*Deuts. ch. Gesell.*, t. x, p. 1685) réalise un rendement très avantageux, en distillant un mélange de phénol et d'alcool sur du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique.

Parmi les phénols, les naphols et l'anthrol se font remarquer par la facilité avec laquelle leur hydrogène typique est remplacé par un radical alcoolique, sous l'influence d'un alcool et de l'acide chlorhydrique.

M. Dianine (*Bull. Soc. ch.*, t. 38, p. 265) annonce que sous l'influence de l'anhydride phosphorique les deux dinaphtols perdent les éléments d'une molécule d'eau et se transforment en oxydinaphtylènes (α et β).



e. — Action des chlorures d'acides sur les phénols.

Les phénols opposent une certaine résistance à leur éthérification par les acides; nous verrons cependant que, d'après les travaux récents de M. Menchoutkine, cette éthérification s'effectue *directement* et que sa vitesse initiale et les limites dans lesquelles elle s'opère sont du même ordre que celles que l'on observe avec les alcools tertiaires.

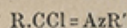
Mais le procédé le plus simple pour obtenir les éthers des phénols consiste à traiter ces corps par les chlorures des radicaux d'acides. Jusqu'à ce jour on admettait que ces éthers ne se saponifiaient pas, et c'était là l'un des arguments les plus puissants en faveur de la distinction des deux fonctions phénol et alcool. M. Beilstein (*Hand-*

buch der organ. chem., 1883) a montré tout récemment que ces combinaisons, que ces éthers des phénols se saponifient.

f. — Action des phénols sur les chlorimides acides.

Les phénols en agissant sur les chlorimides acides se comportent comme les alcools.

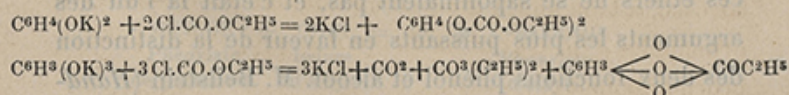
Les chlorures d'amides $R.CCl^2 - AzHR'$, provenant de l'action du perchlorure de phosphore sur les alcalamides des acides monobasiques $RCO - AzHR'$, sont très instables et perdent de l'acide chlorhydrique pour se transformer en chlorures d'imides ou *chlorimides* :



MM. Wallach et Liebmann (*Deuts. ch. Gesell.*, t. XIII, p. 506) en étudiant l'action des phénols et des alcools sur la chlorimide ($CO^2C^2H^5 - CCl = AzH$) correspondant au chlorure d'oxaméthane ($CO^2C^2H^5 - CCl^2 - AzH^2$), ont obtenu des composés qu'ils considèrent comme dérivant de l'oxaméthane $COOC^2H^5 - COAzH^2$ par la substitution de C^2H^5 par un radical alcoolique ou phénolique.

g. — Action de l'éther chlorozycarbonique sur les phénols.

M. G. Bender en faisant agir cet agent chimique sur les dérivés potassiques de l'hydroquinone, de la résorcine, de la pyrocatechine et du pyrogallol, a obtenu des produits de substitution complexes dont la constitution est représentée par les formules suivantes :



D'après l'auteur le produit de substitution obtenu avec le pyrogallol, ou du moins avec le pyrogallate de potassium, serait un éther de l'acide carbonique tétrabasique inconnu.

h. — Action de l'ammoniaque sur les phénols.

En présence du chlorure de zinc, MM. Merz et Weith ont constaté que l'ammoniaque réagit sur les phénols en donnant une amine aromatique avec élimination d'eau :



i. — Action des amines sur les phénols.

M. Jacquemin (*C. R.* 1873, p. 1605) (*Société des sciences de Nancy*, 1874) par addition d'aniline à du phénol cristallisé, fondu à 35°, a obtenu du *phénate d'aniline*, combinaison qui se forme avec dégagement de chaleur et qui par refroidissement se prend en masse cristalline.

Ce phénate d'aniline fond à 14°. Sa réaction caractéristique a été indiquée par l'auteur : une goutte de phénate d'aniline, étendue d'un litre d'eau distillée donne, après quelques minutes, une coloration bleue par l'hypochlorite de sodium, coloration qui se fonce avec le temps, qui est très foncée du jour au lendemain. Cette coloration est due à un composé désigné par l'auteur sous le nom d'*érythrophénate de sodium*.

M. Jacquemin, à qui nous nous sommes directement adressé, a bien voulu nous communiquer les conclusions principales d'un travail *inédit* qu'il se propose de publier prochainement :

Tout phénol monovalent contracte avec l'aniline (et autres amines aromatiques) une combinaison analogue au phénate d'aniline (ex : *thymolate d'aniline*). Ces combinaisons possèdent également le caractère de se colorer en bleu par l'hypochlorite de sodium (1).

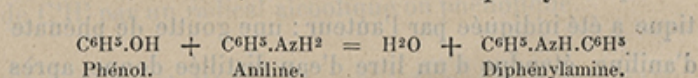
Les phénols polyvalents forment aussi des combinaisons avec l'aniline, mais ces combinaisons ne se colorent pas en bleu.

Ainsi la pyrocatéchine forme un *pyrocatécholate d'aniline* qui se colore en rouge par l'hypochlorite (fait déjà signalé par l'auteur à la *Société des sciences de Nancy*, — 1876).

Le pyrogallol forme du pyrogallate d'aniline coloré en brun par l'hypochlorite.

Ainsi, d'après l'auteur, la fonction phénolique peut être déterminée par la réaction caractéristique qu'il a indiquée. (Jacquemin. — *Note inédite*.)

MM. Merz et W. Weith, en chauffant à la température de 250° un mélange de phénol et d'aniline, en présence de chlorure de zinc, ont obtenu de la diphénylamine.



Lorsqu'on chauffe le phénol avec le chlorure de zinc ammoniacal, il y a production d'aniline et, par suite de réactions secondaires, formation de diphénylamine et

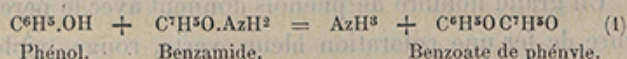
(1) M. Jacquemin a observé que les alcools s'unissent également à l'aniline. Les combinaisons sont moins stables que les combinaisons analogues des phénols. Elles sont colorables par l'hypochlorite de sodium en vert bleuâtre, quand on n'a ajouté qu'une faible quantité d'eau. Lorsqu'on ajoute du sulfure ammonique dilué, la couleur passe au violet pourpre, qui finit par se dégrader et laisser un liquide jaune. (JACQUEMIN. — *Note inédite*.)

d'oxyde de phényle. Ce dernier domine lorsque le chlorure de zinc est en excès.

Les auteurs, en s'adressant aux phénols polyvalents, ont pu obtenir des combinaisons analogues (phényl-bétanaphtylamine, dinaphtylamine). (*Bull. Soc. ch.*, t. xxxv, p. 694).

j. — Action des amides sur les phénols.

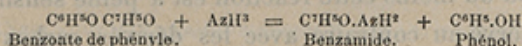
Lorsqu'on porte à l'ébullition un mélange de phénol et de benzamide, en le maintenant à cette température jusqu'à ce que l'on observe un abondant dégagement d'ammoniaque, on obtient par refroidissement une masse visqueuse. Cette masse lavée à l'eau pour enlever l'excès de benzamide non altérée, puis lavée à la potasse pour éliminer l'excès de phénol, enfin soumise à un dernier lavage à l'eau, fournit une masse cristalline qui, par sa composition et par toutes ses propriétés, répond au benzoate de phényle.



(Guareschi, *Ann. Liebig*, 171, p. 140.)

En opérant de même avec un mélange de phénol et

(1) Cette réaction est l'inverse de celle qu'on réalise en traitant le benzoate de phényle par l'ammoniaque et qui concourt à la formation de benzamide et de phénol (Guareschi).



Nous ferons remarquer à ce propos qu'à ce point de vue les éthers composés aromatiques se comportent comme les éthers composés gras.



d'acétamide et en soumettant à la distillation fractionnée le résultat de la réaction, l'auteur a obtenu un liquide bouillant à 190°-192° qui présente toutes les propriétés de l'acétate de phényle $C^6H^5O.OC^2H^5$.

Avec la benzamide et le crésol il a obtenu de belles plaques micacées de benzoate de crésyle.

III. — PROPRIÉTÉS QUI CONSISTENT EN DES RÉACTIONS COLORÉES NON EXPLIQUÉES.

Dans l'étude des propriétés générales des phénols, nous avons constaté que certains agents, à côté de produits bien nets, donnent des composés colorés peu définis. L'étude de ces réactions n'offrirait aucun intérêt réellement scientifique et se résumerait surtout à une simple nomenclature : aussi nous contenterons-nous de prendre comme exemple l'action du perchlorure de fer sur les phénols.

Un grand nombre de phénols donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleue, verte, rouge, violette. Cette réaction colorée dépend surtout de la nature du radical sur lequel se trouve fixé l'oxhydyle phénolique ; en effet, si l'hydrogène de ces oxhydyles est remplacé par un radical alcoolique on n'observe plus de réaction colorée. Les dérivés nitrés des phénols ne donnent pas de réaction ou du moins cette réaction est à peine sensible ; elle s'observe au contraire avec les dérivés carboxylés (acide salicylique).

Les phénols homologues obtenus suivant le procédé synthétique de M. Liebmann (voir modes de synthèse et

de formation des phénols) ne se colorent pas avec le perchlorure de fer (1).

CHAPITRE IV

En étudiant les propriétés générales des phénols, nous avons vu que le noyau aromatique, sur lequel se trouve fixée la fonction phénolique, *imprime à cette fonction les allures spéciales que l'on observe dans tous les composés aromatiques*. Les phénols fournissent, en effet, de nombreux dérivés par la substitution des radicaux Cl, Br, I, Az O², SO² H, etc., aux atomes d'hydrogène du noyau. En outre, cette substitution donne naissance à des modifications isomériques, ce qui vient considérablement augmenter le nombre de ces dérivés ; enfin la présence de ces radicaux substitués modifie plus ou moins la fonction phénolique.

Nous avons pu constater également que les phénols, sous l'influence de certains réactifs (anhydrides d'acides

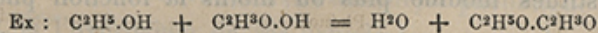
(1) Nous avons eu l'occasion d'essayer l'action du perchlorure de fer sur le triméthylcarbinol et nous n'avons observé aucune réaction colorée : avec la pinacone on obtient également un résultat négatif. — Mais nous avons vu que l'action du perchlorure de fer sur les phénols dépend surtout de la nature de leur noyau ; aussi cette différence de réaction, observée entre les phénols et les alcools tertiaires, ne peut-elle être invoquée comme argument bien puissant en faveur de la distinction de ces deux fonctions.

polybasiques, aldéhydes, chlorures d'acides), subissent une condensation moléculaire en donnant des matières colorantes.

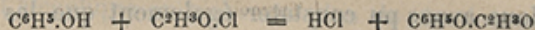
En dehors de ces caractères généraux qui semblent être sous la dépendance du noyau aromatique, la fonction phénol présente avec la fonction alcool certains caractères distinctifs et certaines analogies. Mais si les phénols se distinguent assez nettement des alcools primaires et secondaires par l'ensemble de leurs propriétés et de leurs réactions, ils présentent de nombreux traits de ressemblance avec les alcools tertiaires, bien que l'étude peu avancée de ces derniers ne permette d'établir ce rapprochement que sur un nombre bien restreint de caractères.

ANALOGIES ENTRE LES PHÉNOLS ET LES ALCOOLS TERTIAIRES.

a. — L'éthérification des alcools est très facile, elle est directe; les phénols au contraire s'éthérifient difficilement et leurs éthers s'obtiennent surtout par des procédés indirects :



Alcool.



Phénol.

mais ce caractère distinctif entre les phénols et les alcools a beaucoup perdu de sa valeur, depuis les travaux récents de M. Menchoutkine sur l'influence qu'exerce la constitution des alcools sur la vitesse et les limites de l'éthérification directe. En opérant sur des mélanges à molécules égales d'acide acétique et de divers alcools et phénols,

mélanges chauffés à 150° et refroidis brusquement après un certain temps, l'auteur a pu constater :

1° Que la vitesse initiale est plus forte pour les alcools primaires, et parmi eux les alcools normaux occupent le premier rang. Cette vitesse décroît pour les alcools primaires non saturés; elle devient moindre pour les alcools secondaires, et très faible pour les alcools tertiaires. *Les phénols fournissent des résultats qui se rapprochent de ceux donnés par les alcools tertiaires.*

Pour fixer les idées, nous prendrons quelques exemples dans les tableaux comparatifs dressés par M. Menchoutkine.

Après une heure d'expérience la proportion étherifiée était pour 100 :

Alcools primaires . . .	{	Alcool méthylique	55,59
		— Éthylique	46,95
		— Allylique	35,72
		— Benzylique	38,64
Alcools secondaires . .	{	Diméthylcarbinol	26,53
		Diéthylcarbinol	10,50
Alcools tertiaires . . .	{	Triméthylcarbinol	1,43
		Ethyldiméthylcarbinol	0,81
		Diéthylméthylcarbinol	1,04
		Propyldiméthylcarbinol	2,15
		Isopropyldiméthylcarbinol	0,86
Phénols	{	Phénol	1,45
		Paracrésol	1,40
		Thymol	0,55

2° Les limites d'éthérification des alcools tertiaires sont de beaucoup inférieures à celles des alcools des deux autres séries. Il en est de même pour les phénols, mais, point important à signaler, *ces limites d'éthérification des phénols sont un peu supérieures à celles des alcools ter-*

tières, comme l'indique le tableau suivant dressé également par M. Menchoutkine :

Limites d'éthérification p. %.	
Alcools tertiaires...	Triméthylcarbinol 6,59
	Ethyl-diméthylcarbinol 2,53
	Propyl-diméthylcarbinol 0,83
	Allyl-diméthylcarbinol 7,26
	Allyl-dipropylcarbinol 0,46
Phénols	Phénol 8,64
	Para-crésol 9,56
	Thymol 9,46
	Naphtol 6,16

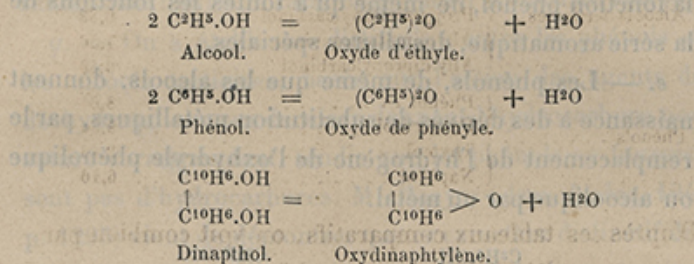
D'après ces tableaux comparatifs, on voit combien par les caractères d'éthérification, les phénols se rapprochent des alcools tertiaires. (*Mém. de l'Acad. impér. des sciences de Saint-Petersbourg*, t. xxv, n° 5, et t. xxvi, n° 9.)

b. — Nous avons vu que M. Beilstein vient d'annoncer tout récemment (voir *Action des chlorures d'acides sur les phénols*) que les éthers des phénols se *saponifient* par les alcalis. Ces résultats viennent renverser l'un des plus solides arguments en faveur d'une distinction bien tranchée entre les fonctions phénol et alcool.

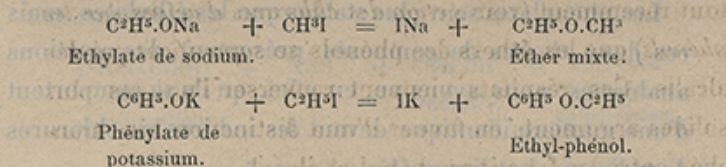
c. — Un autre caractère distinctif était établi sur le mode de formation des éthers oxydes : on admettait que l'oxyde de phényle ne se formait que par des réactions très compliquées et bien différentes de celles que l'on met en pratique pour la préparation des éthers proprement dits de la série grasse. Or, nous avons vu (éthérification des phénols) que MM. Merz et Weith ont pu obtenir l'oxyde de phényle en chauffant à 350° le phénol avec du chlorure de zinc.

M. Dianine (*Bull. Soc. ch.*, t. xxxviii, p. 265) a pu

également obtenir les deux oxydinaphtylènes correspondant aux deux dinaphtols en traitant ces derniers par l'anhydride phosphorique. Ce sont bien là des procédés analogues à ceux que l'on peut employer pour la préparation des éthers oxydes de la série grasse.



d. — Les phénols de même que les alcools peuvent donner de véritables éthers mixtes, des phénylates de radicaux alcooliques; les procédés d'obtention sont identiques :



Certains auteurs attribuent à la différence des fonctions alcool et phénol l'action différente de l'acide azotique sur ces éthers mixtes. Lorsqu'on traite un éther mixte gras par ce réactif, il se dédouble et donne des composés correspondants à chacun des deux radicaux qu'ils renferment, tandis que les phénylates de radicaux alcooliques, sous l'influence de l'acide azotique, réagissent intégralement en donnant un produit unique. L'éthyl-phénol, par exemple, donne du dinitrophénate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)_2\text{OC}^2\text{H}^5$ (Cahours).

Mais nous ferons remarquer que c'est à tort que l'on a basé une différence de fonctions sur cette action de l'acide azotique, car cet agent ne modifie nullement la fonction phénol et n'altère que le noyau. Cette différence d'action est due à la nature du noyau aromatique, qui imprime à la fonction phénol, de même qu'à toutes les fonctions de la série aromatique, des allures spéciales.

e. — Les phénols, de même que les alcools, donnent naissance à des dérivés de substitution métalliques, par le remplacement de l'hydrogène de l'oxhydyle phénolique ou alcoolique par un métal.



Alcool.



Éthylate.



Phénol.



Phénylate.

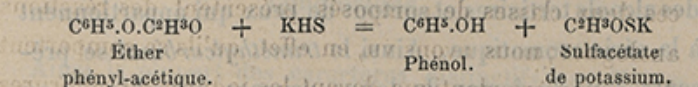
Les phénylates sont plus stables que les éthylates, mais ces deux classes de composés présentent des réactions analogues; nous avons vu, en effet, qu'ils se comportent d'une manière identique devant les iodures ou chlorures de radicaux alcooliques (1).

f. — Les phénols se distinguent des alcools primaires et secondaires en ce que, sous l'influence des agents d'oxydation, ils donnent des produits qui n'offrent pas de rapports simples avec le corps primitif. Ce caractère les rappro-

(1) On a voulu rapprocher les phénols des acides, rapprochement fondé sur ce que les phénols pourraient faire la double décomposition avec les hydrates alcalins. Cette donnée est inexacte : nous avons vu, en effet, que M. Romei et M. Crace-Calvert ont montré que la masse cristalline, que l'on obtient en traitant le phénol par la potasse, n'est pas une combinaison définie; elle est constituée par du phénol presque pur mélangé de potasse interposée mécaniquement. En outre le phénol se dissout dans les carbonates alcalins sans déplacer l'anhydride carbonique.

che des alcools tertiaires qui, sous l'influence des agents d'oxydation ne fournissent ni aldéhyde et acide comme les alcools primaires, ni acétone comme les alcools secondaires; leur molécule se détruit, et il se forme des acides renfermant moins de carbone que n'en renfermait l'alcool.

g. — On a établi une distinction entre les phénols et les alcools tertiaires, basée sur l'action des agents de déshydratation; ces derniers donnent l'hydrocarbure non saturé correspondant, tandis que les phénols ne fournissent pas d'hydrocarbures. M. Baeyer (*Ann. Liebig*, 104, p. 1295) vient de démontrer que ce caractère distinctif des phénols est dû à la fixation énergique de l'oxygène sur le noyau aromatique. En étudiant, en effet, l'action du sulfhydrate de potassium sur l'éther phényl-acétique, il a constaté que l'oxygène de l'oxhydride phénolique reste fixé sur le noyau.



On peut cependant enlever cet oxygène du phénol, à l'aide de la poudre de zinc; il est à remarquer que l'on obtient l'hydrocarbure aromatique saturé (C^6H_6).

h. — Le phénol ordinaire, d'après M. Grace-Calvert, fournit un hydrate $2 \text{C}^6\text{H}_5.\text{OH} + \text{H}^2\text{O}$, sous la forme de prismes à six pans, fusibles à 16° . Cet hydrate commence à se dissocier à 100° , il perd peu à peu son eau, jusqu'à ce que la température atteigne 187° , point d'ébullition du phénol (*Journ. of. the Chem. Soc.*, 1865, p. 66). Cette propriété rapproche les phénols des alcools tertiaires, qui pour la plupart fournissent des hydrates ayant la même composition.

Ainsi le *triméthylcarbinol* donne un liquide à 0° se prenant en une masse de fines aiguilles soyeuses quand on le place dans un mélange réfrigérant.

Le *pentaméthyléthol* forme un hydrate $2\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O} + \text{H}^2\text{O}$, décomposable à 100° en eau et alcool tertiaire anhydre.

La *pinacone* se transforme facilement en hydrate cristallisé. Ces hydrates de phénols et d'alcools tertiaires ont la même composition; ils se dissocient à une température plus ou moins élevée.

z. — A côté de ces caractères chimiques, de ces propriétés essentielles, qui s'adressent à la fonction même du corps, on peut placer des caractères physiques qui, bien que moins importants, doivent cependant être signalés.

Nous avons vu que les phénols sont pour la plupart des corps solides, cristallisés, incolores. Il en est de même des alcools tertiaires et surtout de ceux qui appartiennent à la série aromatique. Ainsi le *triméthylcarbinol* se présente sous la forme de longs prismes rhombiques ou tables, fusibles à 29°. Le *pentaméthyléthol* consiste en aiguilles incolores fusibles à 17°. Le *benzyl diméthylcarbinol* est en longues aiguilles incolores, fusibles de 20° à 22°.

La *pinacone* (glycol tertiaire) se présente sous la forme d'une masse cristalline incolore, facilement fusible.

Cette analogie observée dans les propriétés physiques des phénols et des alcools devient plus étroite si l'on s'adresse aux séries aromatiques très riches en carbone. Ainsi prenons pour exemple l'*anthranol* et l'*anthrol*.

L'*anthranol* $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{OH}) \diagdown \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4 \right]$ que l'on doit considérer comme un alcool tertiaire à cause de la consti-

tution de l'anthradiacétone, présente avec l'anthrol $[C^6H^2=(CO)_2=C^6H^3.OH]$ (phénol monovalent), son isomère, les analogies les plus étroites.

L'anthranol se présente en aiguilles jaunâtres, solubles dans l'alcool. Les alcalis le dissolvent et l'acide chlorhydrique précipite l'anthranol de sa solution potassique.

L'anthrol cristallise en longues aiguilles très-brillantes, d'un jaune clair, solubles dans l'alcool. Les alcalis le dissolvent et les acides le précipitent de cette solution. — Boutlerow, qui avait obtenu le triméthylcarbinol en cristaux volumineux, avait été frappé de ce fait. D'après lui, cette propriété tendait à faire considérer les phénols et les alcools tertiaires comme appartenant à une même fonction. Les propriétés des alcools tertiaires découverts depuis donnent plus de force à cette opinion.

Conclusions.

Ainsi la plupart des caractères distinctifs que l'on a invoqués pour établir une différence de fonction entre les phénols et les alcools, sont dus surtout à la présence du noyau aromatique, qui imprime aux propriétés des phénols des allures particulières. Mais si nous faisons abstraction de ces particularités, que l'on retrouve dans toutes les fonctions aromatiques, si nous étudions exclusivement la fonction de l'oxhydryle phénolique OH, nous pouvons établir des rapprochements très étroits, sinon une analogie complète, entre cette fonction et celle de l'oxhydryle des alcools tertiaires.

Boutlerow, à qui est due la découverte du premier alcool tertiaire connu, le triméthylcarbinol, avait déjà

entrevu cette analogie. M. R. Engel (*Th. du concours d'agrégation*, 1876, Paris), tout en indiquant les caractères distinctifs observés entre la fonction phénol et la fonction alcool, avait fait remarquer certains traits de rapprochement entre les phénols et les alcools tertiaires.

Dans cette étude sur les propriétés générales des phénols, nous avons constaté combien sont nombreuses les analogies que l'on observe entre ces composés et les alcools tertiaires. Nous allons les résumer rapidement :

1° L'éthérification des phénols s'accompagne de phénomènes identiques à ceux que l'on observe dans l'éthérification des alcools tertiaires; on constate la plus grande analogie au point de vue de la vitesse de cette réaction et des limites dans lesquelles elles s'opère; on constate même, en comparant les données de M. Menchoutkine, que ces limites sont plus étendues pour les phénols;

2° Les éthers phénoliques se saponifient par les alcalis de même que les éthers alcooliques (Beilstein, 1883);

3° Les phénols, de même que les alcools, peuvent fournir des éthers proprement dits; ces oxydes de radicaux hydrocarbonés aromatiques s'obtiennent par des procédés analogues à ceux que l'on peut mettre en pratique pour la préparation des éthers proprement dits alcooliques;

4° Il en est de même des éthers mixtes;

5° Devant les agents d'oxydation les phénols se comportent à la façon des alcools tertiaires : la réaction est complexe, les produits qu'elle engendre n'offrent pas de rapports simples avec le corps sur lequel on opère;

6° Les phénols et les alcools tertiaires peuvent donner des hydrates cristallisés;

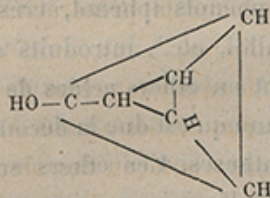
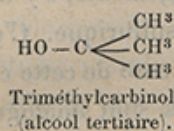
7° La plupart des phénols et beaucoup d'alcools tertiaires se présentent sous la forme de corps solides, cristallisés, incolores, fusibles;

8° On remarque surtout des points d'analogie remarquable dans ces propriétés si l'on établit la comparaison entre les phénols et les alcools tertiaires aromatiques, surtout ceux qui appartiennent aux séries les plus carbonées (Anthrol et Anthranol).

En somme, nous voyons que si les phénols présentent quelques caractères distinctifs avec les alcools primaires et secondaires, ils offrent la plus grande analogie avec les alcools tertiaires.

Les lignes de séparation que l'on a établies entre la fonction phénol et la fonction alcool s'effacent une à une, et toutes les données nouvelles tendent à rapprocher, nous dirons même à identifier ces deux classes de composés dans une même fonction.

Ces conclusions n'ont pas lieu d'étonner, car si l'on compare la constitution des alcools tertiaires à celle des phénols rapportés au schéma prismatique, on voit que dans les deux cas l'atome de carbone, sur lequel se trouve fixé OH, est uni dans la molécule à trois atomes de carbone différents.



Phénol ordinaire (1).

(1) Nous ne donnons ce schéma que pour bien montrer la relation des atomes de carbone.

La comparaison de ces formules donnera la clef des allures particulières que présentent les phénols, car dans ces composés l'oxhydride OH est fixé sur trois atomes de carbone différents, comme dans les alcools tertiaires, mais ces atomes de carbone sont différemment unis dans les deux radicaux hydrocarbonés.

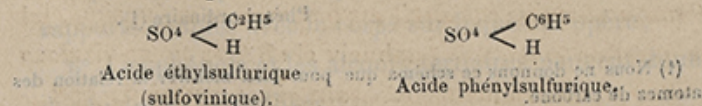
Aussi, tout en admettant que les phénols présentent avec les alcools tertiaires les rapprochements les plus étroits, sinon *encore* une analogie complète *dans leur fonction*, nous ferons remarquer que la présence du noyau aromatique imprimera toujours à ces composés quelques allures spéciales *indépendantes de leur fonction*.

Quoi qu'il en soit, nous sommes convaincus que, à mesure que l'étude des alcools tertiaires se complètera, cette analogie de fonction deviendra de plus en plus évidente.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES DES PHÉNOLS

Les phénols (phénol, crésol, thymol, pyrocatéchine, pyrogallol, etc.), introduits dans l'organisme, s'y transforment en éthers acides de l'acide sulfurique. C'est à Baumann qu'est due la découverte récente de cette classe de synthèses. Ces éthers sulfuriques sont analogues à l'acide sulfovinique.



Plusieurs de ces éthers existent normalement dans l'urine des mammifères. A côté de l'acide *phénylsulfurique* on trouve ordinairement de l'acide *paracrésyl-sulfurique*. La *pyrocatechine* a été découverte pour la première fois par MM. Ebstein et Müller dans l'urine d'un enfant; plus tard M. Baumann a constaté sa présence, non d'une manière constante mais fréquemment, dans l'urine du cheval, en partie à l'état libre, en partie à l'état d'éther sulfurique. La *résorcine* donne également un éther sulfurique dans son passage à travers l'économie. La même transformation s'observe avec le *thymol*. On se trouve ainsi en présence d'un phénomène général.

MM. Baumann et Herter ont étudié les variations que subissent ces produits synthétiques à la suite de l'ingestion de divers composés aromatiques. Ils ont toujours observé, dans les urines des chiens ou des lapins, la présence de quantités variables de ces produits, après l'introduction dans les aliments de thymol, pyrogallol, acide salicylique, acide oxybenzoïque, salicine, indol, naphthaline, etc.

L'ingestion simultanée d'un phénol et d'un sulfate alcalin augmente la quantité d'éther sulfurique dans l'urine, tandis que les sulfates diminuent dans cette humeur et tendent à disparaître.

Le rôle des phénols dans l'économie animale a été surtout étudié pour le phénol ordinaire; aussi le prendrons-nous comme exemple. Dans cette étude nous avons largement puisé dans un mémoire de M. Engel (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. xx, p. 230, 1880), résumant la question jusqu'à ce jour.

Rôle physiologique du phénol ordinaire. — MM. Stædeler,

Lieben, Landolt avaient observé la présence du phénol dans le liquide résultant de la distillation des urines, préalablement acidulées, de l'homme, du cheval, du bœuf; mais ce composé ne préexiste pas dans les urines, comme on le croyait d'abord; les recherches de Baumann ont montré qu'il s'y trouve à l'état de phénylsulfate alcalin $\text{SO}_4 < \text{K}^{\text{C}_6\text{H}_5}$. Les urines étant traitées par un acide fort avant la distillation, cet acide dédouble la combinaison dans laquelle entre le phénol, qui se trouve ainsi mis en liberté. L'apparition de cet éther sulfurique dans les urines, à la suite d'un traitement externe ou interne du phénol (Almen, Salkowski) ou de benzine (Schultzen et Naunyn) exige l'intervention de sulfates tout formés dans l'économie, ainsi que M. Baumann l'a démontré. Ce savant a constaté, en effet (*Deuts. ch. Gesell.*, ix, p. 54), qu'en administrant à un chien du sulfate de sodium avec une grande quantité de phénol, tout le sulfate passait dans les urines à l'état de phénylsulfate de sodium. Mais on ignore comment il se peut, qu'en l'absence de tout traitement phénylique ou benzinique, l'urine puisse néanmoins contenir de l'acide phénylsulfurique, c'est-à-dire un composé renfermant C_6H_5 .

L'urine des herbivores est bien plus riche en phénylsulfate que celle des carnivores, et on est tenté d'attribuer ce fait à la nature des aliments. Ce problème est aussi peu élucidé que celui qui se rapporte à la synthèse de l'acide hippurique dans l'organisme. Mais cet éther sulfurique est en partie indépendant de l'alimentation végétale puisqu'on le trouve dans l'urine d'animaux nourris exclusivement avec de la viande.

Des expériences récentes, très nombreuses, ont été

tentées dans le but de rechercher l'origine du phénol formé normalement dans l'économie. Nencki, avant la découverte de phénylsulfate dans l'urine, avait déjà observé la présence de l'indol parmi les produits de la putréfaction des matières albuminoïdes à l'air libre; il avait également constaté que cette formation d'indol est très rapide dans la digestion pancréatique des albuminoïdes. Les recherches de Baumann (*Zeits. f. phys. chem.*, Bd. I, p. 60) ont montré qu'il se forme en même temps du phénol. En mettant en présence de l'eau un mélange d'albumine et de pancréas, à la température de 40°, l'auteur a constaté, au bout de six jours, outre une quantité notable d'indol, une petite proportion de phénol.

Odermatt (*Jour. f. prakt. chem.*, 1878, p. 249), dans plusieurs essais de fermentations analogues, a constaté qu'il se forme de l'indol, que la quantité de cette substance augmente pendant la première quinzaine; il se produit en même temps du phénol dont la proportion augmente constamment, tandis que celle de l'indol diminue à partir du quinzième jour. D'après l'auteur, cette disparition de l'indol serait due à sa volatilisation; il n'admet pas sa transformation en phénol. D'autre part, Nencki (*Deuts. ch. Gesell.*, t. 8, p. 728) a constaté qu'une petite quantité de phénol se forme dans l'intestin sous l'influence de la digestion pancréatique et de la putréfaction. Brieger (*Deuts. chem. Gesell.*, p. 1027) a observé sa présence dans les excréments de l'homme, quoique en proportion très faible.

En résumé : *Le phénol doit être considéré comme un produit de la digestion pancréatique des matières albuminoïdes et de leur décomposition dans l'intestin.*

Les matières albuminoïdes en se décomposant donnent naissance à un grand nombre de composés parmi lesquels se trouve la tyrosine. C'est aux dépens de cette dernière substance que semble se former le phénol, car, d'après un grand nombre d'expériences de M. Brieger, l'ingestion de tyrosine contribue à l'excrétion de proportions notables de phénylsulfate.

Enfin M. Munck a constaté que la benzine ingérée s'oxyde partiellement dans l'économie et se transforme en phénol.

Cette transformation a pu être obtenue récemment par Hoppe-Seyler à l'aide du palladium hydrogéné en présence de l'oxygène et par Friedel à l'aide du chlorure d'aluminium.

L'élimination du phénol se remarque dans un grand nombre de maladies. M. Brieger s'est longuement occupé de cette étude. Les principales données acquises sont les suivantes :

« Il y a diminution dans la quantité de phénol éliminé, chaque fois que l'hématopoïèse se fait mal (anémies, cachexies). Il y a au contraire augmentation dans les constipations prolongées, dans les cas d'iléus, dans la péritonite, après la ligature de l'intestin chez les chiens.

« D'une manière générale l'élimination plus ou moins grande du phénol est l'indice d'une putréfaction plus ou moins avancée dans l'intestin (R. Engel, *loc. cit.* p. 235). »

M. Salkowsky (*Virchow's arch.* t. LXIII, p. 409) ayant observé l'excrétion d'indican et de phénol à la suite de phtisie et de péritonite, a eu l'idée d'examiner si la ligature d'une anse intestinale (produisant d'après les expériences de Jaffé une excrétion plus abondante d'indican) pouvait en

même temps avoir pour effet l'élimination d'une quantité plus grande de phénol.

L'expérience a confirmé ses prévisions; l'auteur a toujours constaté la présence du phénol dans l'urine des chiens, après la ligature de l'intestin, et sa disparition après la levée de la ligature. Le même auteur a constaté la présence de phénol et de crésol à la suite de la ligature de l'intestin chez les lapins.

A propos de ces expériences sur les chiens, après la ligature de l'intestin, M. Salkowsky fait remarquer que la quantité d'acide sulfurique, combiné avec la matière organique, est environ six fois plus grande que celle qui suffirait pour former avec la quantité de phénol trouvé le dérivé sulfurique. D'après M. Baumann, une partie de cet excès d'acide sulfurique peut être attribuée à l'indican (composé sulfo-conjugué).

D'après M. Tauber (*Zeitsch. f. phy. chem.* 1878, II, p. 366), tout le phénol introduit dans l'organisme ne se trouverait pas à l'état de phénylsulfate : quand ce corps est administré à doses faibles, on n'en trouverait que des traces. La disparition partielle du phénol est due à son oxydation, comme l'a montré M. Brieyer, qui fait remarquer à ce sujet que la quantité de phénol excrété ne peut donner une idée de la formation de ce produit dans l'organisme,

Élimination. — Une partie du phénol formé dans l'économie est éliminée par les fèces, une autre partie absorbée dans l'intestin se transforme en phénylsulfate alcalin et s'élimine par les urines; enfin une partie est oxydée. Baumann et Preusse (*Zeits. f. phy. ch.*, Bd. III, p. 156) ont observé que le phénol fixe partiellement de l'oxygène et donne nais-

sance à de l'hydroquinone et à de la pyrocatechine qui passe dans les urines. C'est à la présence de ces composés qu'il faudrait peut-être attribuer la coloration brune que prennent les urines à la suite du traitement des plaies par le phénol (au lieu d'attribuer cette coloration à la décomposition de l'indican). On sait en effet que ces composés en solution alcaline deviennent bruns à l'air (1).

Les phénols sont toxiques.

Le phénol ordinaire ingéré à trop forte dose constitue un violent poison; son emploi a occasionné de graves accidents. On a préconisé comme contre-poison le sucrate de calcium dont l'action est douteuse. D'après M. Baumann, le véritable antidote du phénol est le sulfate de sodium, lequel transformerait le poison en phénylsulfate qui n'est pas toxique. Son action serait d'autant plus précieuse qu'il agirait sur le phénol même après son absorption dans l'intestin (2).

Le pyrogallol est toxique. Introduit dans l'estomac d'un chien à la dose de 2 à 4 grammes, en solution étendue, il détermine la mort. Il agit en raison de son avidité pour l'oxygène en présence des alcalis; il s'empare de l'oxy-

(1) Nous nous proposons d'étudier l'action physiologique des alcools tertiaires afin de voir si cette action ne présente pas quelque analogie avec celle des phénols.

(2) On peut remarquer que c'est peut-être le seul contre-poison chimique réellement efficace. Les réactifs chimiques, en effet, agissent généralement en précipitant les toxiques à l'état de combinaisons insolubles, aussi exigent-ils que le poison ne soit pas encore absorbé. Dans le cas présent, au contraire, le sulfate de sodium neutralise le poison après son absorption, il va en quelque sorte le poursuivre et le saisir dans le torrent circulatoire.

gène du sang et détermine la mort en produisant tous les accidents auxquels donne lieu le phosphore (Personne) (1).

Les phénols sont de puissants antiseptiques.

Le phénol ordinaire est un précieux agent de conservation et un désinfectant énergique. Il s'oppose au développement des êtres inférieurs organisés, parasites, moisissures, etc., etc.

Von Than (*Liebig's Ann. d. chem.*, t. CLXVIII, p. 273), dans des travaux récents a étudié comparativement l'action d'une température élevée et celle des vapeurs de phénol sur les organismes développés dans la putréfaction des matières animales. Une température de 97° à 137° arrête bien la putréfaction, mais elle est insuffisante pour détruire irrévocablement certaines bactéries, et par suite n'empêche pas la putréfaction d'une manière définitive ; par contre, si l'on fait intervenir la vapeur de phénol à la température de 137°, tous les organismes paraissent anéantis (2).

Nous ne ferons que rappeler les services inappréciables que l'emploi des phénols rend chaque jour à l'hygiène et à la chirurgie.

Dans des travaux très récents (*Deuts. chem. Gesell.*, 1883, n° 6, p. 885), M. K. Hock a obtenu des combinai-

(1) Ces conclusions sont incompatibles avec les expériences de Cl. Bernard et Jüdel qui ont montré que le pyrogallol injecté dans le sang se retrouve inaltéré dans l'urine.

(2) Ces résultats nous paraissent devoir être contrôlés, avant de les accepter.

sons de quinoléine avec les phénols, qui paraissent appelées à recevoir des applications thérapeutiques très importantes. Parmi ces combinaisons, la *quinoléine-résorcine* et la *quinoléine-hydroquinone* constituent des produits nets et bien définis. La quinoléine-résorcine a été obtenue sous la forme de paillettes micacées de saveur amère et piquante. La quinoléine-hydroquinone présente une grande analogie dans ses caractères et ses propriétés avec la quinoléine-résorcine. Ces deux composés sont *antipyrétiques* et *antiseptiques*, comme l'ont montré les expériences faites par MM. le Dr Lichtheim et le Dr Kocher dans les hôpitaux de Berne.

L'auteur se propose d'étudier l'action de la quinoléine sur les autres phénols (pyrocatechine, pyrogallol).

Depuis quelque temps on emploie comme antipyrétique la kairine, qui est de la tétrahydrométhoxyquinoléine.

FIN.