

H. F. 11578^d (1,6.)
RECHERCHES

SUR

L'HELLÉNINE

PRINCIPE CONCRET DE LA RACINE D'AUNÉE

ET

SUR QUELQUES COMPOSÉS CONGÉNÈRES

THÈSE DE CHIMIE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

Le avril 1841.

PAR M. CHARLES GERHARDT.



PARIS

IMPRIMERIE D'AMÉDÉE GRATIOT ET C^{ie}

Rue de la Monnaie, 11

1841

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES.

M. BIOT, doyen.

LACROIX,

FRANCOEUR,

GEOFFROY SAINT-HILAIRE,

MIRBEL,

POUILLET,

PONCELET,

LIBRI,

STURM,

DUMAS,

BRUDANT.

DE BLAINVILLE,

CONSTANT PRÉVOST,

AUGUSTE SAINT-HILAIRE,

DESPRETZ,

BALARD,

LEFEBURE DE FOURCY,

DUHAMEL,

MASSON,

PÉLIGOT,

MILNE EDWARDS,

DE JUSSIEU,

Professeurs.

Professeurs adjoints.

Agrégés.

A M. J. Dumas

De l'Académie royale des Sciences de l'Institut de
France, etc., etc.

TÉMOIGNAGE D'UNE PROFONDE RECONNAISSANCE

CH. GERHARDT.

SOMMAIRE

DES OBSERVATIONS CONTENUES DANS CETTE THÈSE.

1. Propriétés et composition de l'hellénine.
2. Action de l'acide sulfurique sur l'hellénine ; acide sulfo-hellénique.
3. Action du bichlorure d'étain et du protochlorure d'antimoine sur l'hellénine, ainsi que sur l'huile de pommes de terre, l'essence d'amandes amères et l'essence d'anis concrète ; anisoïne, composé isomère du cuminol et de l'essence d'anis concrète.
4. Action de l'acide nitrique sur l'hellénine ; nitro-hellénine ; observations sur les substitutions de $Az^2 O^4$ à H^2 ; analyses de l'acide picrique.
5. Action du chlore sur l'hellénine ; chlorhydrate de chlorhellénine ; production de naphthaline par la distillation sèche de ce corps.
6. Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'hellénine ; hellénène.
7. Résumé des caractères de l'hellénine ; son analogie avec le camphre des laurinéés ; observations sur le camphorène.
8. Action de l'acide nitrique sur diverses huiles essentielles ; production de camphre ; formation d'acide valérianique par l'essence de camomille ; valérylène, hydrogène carboné de l'essence de valériane.
9. Observations optiques sur l'essence de camin.

THÈSE DE PHYSIQUE. -- *Des Densités.*

RECHERCHES

SUR

L'HELLÉNINE

ET SUR

QUELQUES COMPOSÉS CONGÉNÈRES.



1. Propriétés et composition de l'hellénine.

Le nombre des substances qui, dans les traités de chimie, figurent isolées, sans rapports de famille, est extrêmement grand et augmente encore chaque jour, sans que la science en retire un bénéfice réel. Il en est une que Geoffroy le jeune et Lesébure ont découverte, il y a longtemps déjà, dans la racine d'aunée (*Inula Hellenium*), et qui en paraît former le principe actif; dans l'intérêt de la thérapeutique, cette substance méritait d'être soumise à un examen spécial.

M. Dumas s'est occupé de son analyse qu'il a publiée dans un excellent travail sur les huiles essen-

tielles ; il a également observé que cette matière tapisse l'intérieur des cavités cellulaires qu'on découvre aisément dans la racine desséchée , à l'œil nu déjà , et mieux encore à l'aide de la loupe. Voilà les seules notions que nous possédions sur cette substance. J'en ai eu une cinquantaine de grammes à ma disposition ; cette quantité ne m'a pas suffi pour en faire une étude complète, cependant mes résultats permettent déjà de fixer la place que doit occuper dorénavant cette substance parmi les composés chimiques.

L'*hellénine*, car tel est le nom qu'elle a reçu , et qu'il ne faut pas confondre avec *inuline*, nom d'un principe amylicé contenu dans la même racine, s'obtient facilement en épuisant à chaud la racine d'aunée fraîche par de l'alcool à 36°. Lorsqu'on a enlevé l'excès d'alcool par la distillation, la liqueur concentrée devient laiteuse et dépose, par le refroidissement, d'abondants cristaux légèrement colorés. On les purifie en les redissolvant dans l'alcool, et faisant cristalliser de nouveau.

La racine d'aunée desséchée est moins avantageuse pour la préparation de l'hellénine, car elle donne une infusion dont on voit se séparer, par la concentration, une couche brune, huileuse, qui se concrète par le refroidissement, et qui est difficile à purifier.

En distillant la racine avec de l'eau, on obtient dans le récipient un liquide chargé de flocons lanugineux, très blancs, qui sont de l'hellénine pure, mais en

si petite quantité, qu'il est plus convenable d'employer de l'alcool pour extraire ce principe.

L'hellénine cristallise en prismes quadrilatères, parfaitement blancs, d'une odeur et d'une saveur extrêmement faibles, et plus légers que l'eau. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble, au contraire, dans l'éther et l'alcool; les solutions dans ces derniers véhicules sont précipitées par l'eau. Elle se dissout également, en toutes proportions, dans les huiles essentielles, et dans la créosote. On peut la pulvériser facilement quand elle n'est pas souillée d'une certaine résine qui l'accompagne toujours dans la racine. Son point de fusion est à 72° cent.; elle bout entre 275 et 280°, et se volatilise avant de bouillir, en répandant une odeur très faible qui rappelle celle du patchouli. Cependant à cette température elle s'altère plus ou moins, de sorte qu'il est impossible de prendre la densité de sa vapeur.

Lorsqu'on fait fondre de l'hellénine à une douce chaleur, elle cristallise de nouveau en masse par le refroidissement; mais si l'on maintient la chaleur pendant quelques minutes, la masse resolidifiée ne présente plus aucune texture cristalline, et ressemble beaucoup à la colophane par son aspect extérieur.

Les alcalis caustiques ne décomposent pas l'hellénine, même à chaud, quand on opère dans les circonstances ordinaires. Elle se comporte en cela comme le camphre des laurinéés, l'essence d'anis, l'essence de

menthe. Je n'ai point examiné si la chaux potassée l'attaque sous une forte pression.

Les acides exercent sur l'hellénine l'action caractéristique qu'on observe pour la plupart des huiles essentielles. En effet, l'acide sulfurique concentré la dissout à la température ordinaire, avec une couleur rouge de vin, sans dégagement d'acide sulfureux, si l'on a évité l'échauffement ; cependant à la longue le mélange noircit beaucoup, de même que par l'intervention de la chaleur. La solution contient alors une certaine quantité d'un acide particulier que je désignerai sous le nom d'*acide sulfo-hellénique*.

Lorsqu'on fait arriver, à la température ordinaire, de l'acide chlorhydrique sur l'hellénine, celle-ci en absorbe une grande quantité et se liquéfie, en prenant une teinte violacée. Exposé à l'air, le produit exhale de l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique de concentration moyenne dissout l'hellénine sans dégagement d'acide hypoazotique ; l'eau l'en précipite sans altération. Lorsqu'on vient à chauffer le mélange, l'hellénine se transforme en un principe azoté, que je décrirai plus bas sous le nom de *nitro-hellénine*.

L'acide acétique concentré dissout l'hellénine ; la solution est incolore, et dépose, par l'évaporation de l'acide, des cristaux de substance non altérée. L'eau précipite également cette solution.

L'acide phosphorique anhydre exerce sur l'hellé-

nine la même action que sur l'éthyl, le camphre, l'essence de menthe, l'huile de pommes de terre, et la transforme en un hydrogène carboné que j'appelle *hellénène*, par analogie avec le cétène $C^{64} H^{64}$, le camphorène $C^{40} H^{38}$, le menthène $C^{40} H^{56}$ et l'amylène $C^{20} H^{20}$.

Le chlore gazeux n'agit pas à froid sur l'hellénine, même sous l'influence directe des rayons solaires; mais quand on chauffe le mélange, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un corps résinoïde, dans lequel un certain nombre d'atomes d'hydrogène est remplacé par un nombre égal d'atomes de chlore.

Une goutte de brome versée sur l'hellénine produit une effervescence d'acide bromhydrique; le produit est jaune-rouge, se dissout dans l'alcool et en est reprécipité par l'eau. C'est probablement un composé analogue à celui que forme le chlore, et que nous désignerons par *chlorhydrate de chlorhellénine*.

Le bichlorure d'étain et le protochlorure d'antimoine, ce dernier à l'état de fusion, colorent l'hellénine en rouge foncé, absolument comme le fait l'acide sulfurique concentré. Il paraît qu'il y a identité d'action c'est-à-dire formation d'une combinaison directe; car comme j'aurai l'occasion de le démontrer plus bas, la coloration rouge que l'acide sulfurique et ces chlorures produisent avec la plupart des essences, n'est autre chose que le résultat d'une combinaison qui se détruit par l'eau et même déjà par l'air humide.

Distillée avec de la chaux caustique, l'hellénine donne un liquide jaunâtre, inflammable et neutre, qui ne se mélange pas avec l'eau, et présente une odeur analogue à celle de l'acétone.

Composition de l'hellénine.

D'après l'analyse de M. Dumas, ce corps renferme :

Carbone.	76,9.
Hydrogène.	8,8.
Oxigène.	14,5.
	<hr/>
	100,0.

J'ai été assez heureux pour arriver au même résultat; seulement la combustion m'a constamment donné un peu plus de carbone et un peu moins d'hydrogène; ce qui me paraît indiquer que j'ai eu entre les mains une matière plus pure. En effet, elle avait été obtenue par cristallisation dans l'alcool, parfaitement blanche et en cristaux assez volumineux (1).

(1) Mes expériences ayant été faites avant la publication du travail de MM. Dumas et Stas sur le véritable poids atomique du carbone, et conséquemment à l'aide de l'ancien procédé d'analyse, j'ai cru devoir donner mes résultats numériques, tels que je les avais calculés d'après le poids atomique de M. Berzélius.

I. 0,4055 de cette substance ont donné 1,154 acide carbonique et 0,515 eau.

II. 0,4000 ont donné 1,127 acide carbonique et 0,505 eau.

III. 0,5705 ont donné 1,045 acide carbonique et 0,288 eau.

Ces nombres, exprimés en centièmes, correspondent à :

	I.	II.	III.
Carbone.	77,52	77,40	77,98.
Hydrogène.	8,56	8,45	8,62.
Oxigène.	14,12	14,15	15,50.

La formule $C^{22} H^{19} O^2$ que M. Dumas a établie, d'après son analyse, est parfaitement d'accord avec ces nombres et donne les rapports suivants :

Carbone.	77,45.
Hydrogène.	8,15.
Oxigène.	14,44.
	<hr/>
	100,00.

Cependant il m'a été impossible de la faire accorder avec les produits de la décomposition qu'é-

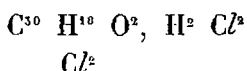
prouve l'hellénine sous l'influence du chlore et de l'acide azotique. La formule $C^{50} H^{20} O^2$ est mieux en harmonie avec la composition de ces produits. En effet :

C^{50}	1146,6	77,92
H^{20}	124,8	8,41
O^2	200,0	15,67
		1471,44	100,00

Cependant je ferai observer qu'en prenant pour base le nouveau poids atomique du carbone, on trouve que mes analyses s'accordent très bien avec la formule de M. Dumas; mais comme je me suis servi de l'ancien procédé d'analyse, et que par conséquent mes combustions ont dû être un peu incomplètes pour une matière si carbonée, il y a dû y avoir une certaine compensation d'erreur, de sorte que je n'ose rien fixer d'une manière positive avant d'avoir fait d'autres combustions par le nouveau procédé. En attendant je me servirai de la formule $C^{50} H^{20} O^2$, puisqu'elle s'applique le mieux aux produits de décomposition; du reste, l'une et l'autre formule rendent également bien compte des réactions.

Je n'avais plus assez de matière pour déterminer le poids atomique de l'hellénine, en lui faisant absorber de l'acide chlorhydrique gazeux; cependant,

en considérant la composition du chlorhydrate de chlorhellénine, qui est :



et celle des essences concrètes qui se combinent avec l'acide chlorhydrique, telles que le camphre des laurinéés $\text{C}^{40} \text{H}^{32} \text{O}^2$, l'essence de menthe $\text{C}^{40} \text{H}^{40} \text{O}^2$, etc., qui toutes renferment 2 atomes d'oxygène dans leur molécule, on n'hésitera pas à admettre que la formule, telle que je viens de l'exprimer, est celle d'un équivalent de chlorhellénine.

Le corps dont la composition se rapproche le plus de celle de l'hellénine est la créosote, qui, d'après l'analyse de M. Etting, contient :

Carbone.	77,42
Hydrogène.	8,42
Oxygène.	13,46
	400,00

2. *Action de l'acide sulfurique sur l'hellénine, acide sulfo-hellénique.*

L'hellénine, à l'instar de la plupart des huiles essentielles, se comporte avec les acides énergiques

comme une base ; en effet, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge , et l'eau la précipite de cette dissolution. Le camphre des laurinéés produit absolument le même phénomène. Cette combinaison de l'acide sulfurique avec l'hellénine, ainsi qu'avec la plupart des essences, est si peu stable, qu'elle se décompose peu à peu à l'air humide en se décolorant, et en déposant de l'hellénine non modifiée ; l'alcool et l'éther même la détruisent en faisant disparaître la teinte rouge.

Lorsqu'on enferme le sulfate d'hellénine dans un flacon bouché, de manière à empêcher l'accès de l'humidité, ou bien qu'on le fait chauffer au bain-marie, il noircit en dégageant très peu d'acide sulfureux ; l'eau en précipite des flocons brun-sale, qui se dissolvent parfaitement dans l'alcool.

L'acide sulfurique fumant, mis en contact avec l'hellénine, la colore instantanément en rouge foncé ; et si l'on a soin que le mélange ne s'échauffe, on obtient une masse noire sans qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Par l'addition de l'eau, cette masse verdit, et il reste enfin des flocons jaunes, résinoïdes, qui se dissolvent dans l'alcool avec une couleur jaune doré ; ces flocons ne sont plus de l'hellénine non altérée, comme la donne l'acide sulfurique ordinaire, mais un corps particulier non volatil. J'ai tenté vainement de l'obtenir à l'état pur ; mais l'analyse ne m'a jamais donné des résultats concordants. Enfin, en saturant par du

carbonate de baryte le liquide aqueux, séparé de la résine jaune, on obtient, outre une grande quantité de sulfate de baryte, un sel de baryte soluble, très amer. J'ai voulu l'évaporer doucement, afin de l'obtenir à l'état sec; mais quelque soin que j'aie mis à opérer avec ménagement, la solution s'est constamment troublée, en déposant du sulfate de baryte et une résine jaune parfaitement analogue à celle qu'on obtient directement avec l'acide sulfurique fumant. Quoi qu'il en soit, cela prouve clairement que par l'action de l'acide sulfurique il s'est formé un acide analogue à ceux que les alcools, le camphre, l'essence d'amandes amères, etc. produisent dans les mêmes circonstances, et que j'appellerai par conséquent *acide sulfo-hellénique*.

Dans un travail que M. Cabours et moi avons présenté dernièrement à l'Institut, nous avons décrit trois nouveaux acides du genre de celui dont je viens de parler. Ces acides sont :

L'*acide sulfo-cuménique*, $C^{56} H^{24}, S^2 O^6$;

L'*acide sulfo-cyménique*, $C^{40} H^{24}, S^2 O^6$;

L'*acide sulfo-rétinylque*, $C^{56} H^{24}, S^2 O^6$, isomère de l'acide sulfo-cuménique.

Il est probable que l'acide sulfo-hellénique présente la même composition; il serait possible toutefois qu'il ne contint que les éléments d'un équivalent d'acide

sulfurique, comme c'est le cas pour l'*acide sulfo-camphorique* produit par le camphre des laurinéés.

3. *Action du bichlorure d'étain et du protochlorure d'antimoine sur l'hellénine, ainsi que sur quelques autres huiles essentielles.*

J'ai observé un fait entièrement nouveau dans l'histoire des huiles essentielles, et qui me paraît de nature à jeter quelques lumières sur la constitution de ces corps. Ce fait est le suivant : *certains chlorures, et particulièrement le bichlorure d'étain et le protochlorure d'antimoine, ainsi que le fluorure de bore et le fluorure de silicium, peuvent se combiner directement avec les huiles essentielles.*

Cette réaction, je l'avais observée d'abord sur l'hellénine ; j'avais remarqué qu'en mettant ce corps en contact avec du bichlorure d'étain, il se produisait une coloration rouge absolument comme cela a lieu avec l'acide sulfurique, et que l'eau décolorait le mélange en séparant de l'hellénine non altérée. A cause de la rareté de cette matière, j'ai dû chercher à me rendre compte de la réaction en l'étudiant sur d'autres essences. Voici les résultats auxquels je suis arrivé.

Lorsqu'on introduit du bichlorure d'étain dans de l'huile de pommes de terre, la masse se solidifie en

s'échauffant, et en prenant une teinte rouge; le produit est d'un aspect cristallin, mais il se décompose bientôt à l'air; cette décomposition est bien plus rapide par l'addition de l'eau; il se sépare alors de l'huile de pommes de terre, qui n'a subi aucune altération. Lorsqu'on la recueille et qu'on la met de nouveau en contact avec le chlorure, les mêmes cristaux se reproduisent. Il est impossible de les conserver, si ce n'est dans l'huile de pommes de terre même où ils se sont formés. Par la distillation sèche, ces cristaux donnent d'abord beaucoup de bichlorure d'étain, puis de l'huile de pommes de terre, et enfin de l'amylène, ainsi que de l'acide hydrochlorique, en même temps que le résidu noircit.

L'huile de pommes de terre absorbe également une énorme quantité de gaz fluo-borique et fluo-silicique; le mélange rougit, comme précédemment, et par la distillation de la masse, on en retire d'abord du gaz fluo-borique ou fluo-silicique, puis de l'huile de pommes de terre, et enfin de l'amylène, tandis qu'il reste du charbon mélangé d'acide borique ou silicique.

Ces résultats, comme on le voit, sont entièrement analogues à ceux que l'alcool et l'esprit de bois donnent dans les mêmes circonstances.

L'essence d'amandes amères se solidifie également par le bichlorure d'étain, mais les cristaux ne sont pas stables et se liquéfient peu à peu à l'air humide, en régénérant de l'essence. L'eau effectue à l'instant

même cette décomposition. Le chlorure de benzoïle se comporte de la même manière ; seulement au lieu d'être régénéré par l'action de l'eau, il donne de l'acide benzoïque, quand on décompose par l'eau sa combinaison avec le bichlorure d'étain.

L'essence qui m'a présenté les réactions les plus curieuses avec les chlorures, c'est l'essence d'anis.

Lorsqu'on ajoute du bichlorure d'étain à de l'essence d'anis, liquéfiée à la température ordinaire, le mélange se concrète en s'échauffant, et l'on obtient une masse rouge, poisseuse et fumante, dans laquelle on remarque quelquefois des aiguilles bien distinctes. Cette masse est insoluble dans l'eau et l'alcool ; ces liquides la décomposent en mettant en liberté une substance blanche, qui se dissout très bien dans l'éther bouillant. Ce dernier la dépose, par l'évaporation spontanée, sous forme de mamelons blancs, sans texture régulière. Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, on fait bien de précipiter la dissolution étherée par de l'alcool à 56° ; il se produit alors un précipité caillebotteux, de l'aspect du chlorure d'argent, qui, lavé par l'alcool froid et dissous de nouveau dans l'éther, fournit un produit propre à l'analyse.

Ce corps, auquel je donne le nom d'*anisoïne*, est un isomère de l'essence d'anis concrète, ainsi que de l'huile de cumin oxigénée.

Voici les données de l'analyse :

I. 0,^{gr}440 brûlés avec l'oxide de cuivre ont donné 0, acide carbonique et 0,522 eau.

II. 0,^{gr}276 ont donné 0,840 acide carbonique et 0,204 eau.

III. 0,^{gr}222 ont donné 0,650 acide carbonique et 0,460 eau.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone,	84,04	80,95	80,77
Hydrogène,	8,45	8,27	8,40
Oxigène,	40,86	40,78	44,45
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

La formule $C_{40} H^{24} O^2$ donnerait :

40 at. de carbone	84,40
24 — d'hydrogène.	7,96
2 — d'oxigène	40,64

La composition de ce nouveau corps est donc la même que celle que M. Dumas a trouvée à l'essence d'anis concrète, et la même aussi que celle du cu-

minol, telle que nous l'avons établie, M. Cahours et moi, dans notre travail sur l'essence de cumin.

En place du bichlorure d'étain, on peut également se servir du protochlorure d'antimoine pour la préparation de l'anisoïne; l'emploi de ce dernier chlorure est même plus commode. A cet effet, on chauffe d'abord légèrement l'essence d'anis, puis on y introduit des fragments de sel d'antimoine, tant qu'il s'en dissout dans le liquide. Celui-ci prend alors une teinte brun-rougeâtre; on fait bouillir la masse avec un excès d'eau, de manière qu'elle blanchit complètement et se dépose au fond du vase. On recueille le précipité sur un filtre, et après l'avoir lavé on l'exprime entre des doubles de papier joseph; il présente alors l'aspect d'une masse jaunâtre qui se laisse tirer en fils. On l'épuise ensuite par l'éther et l'on précipite la solution étherée par l'alcool.

Enfin j'ajouterai que l'acide sulfurique concentré se comporte avec l'essence d'anis, absolument de la même manière que les chlorures dont je viens de parler. Le produit est toutefois moins pur, et l'on a de la peine à le débarrasser entièrement d'acide.

Deux analyses faites sur l'anisoïne, préparée au moyen de l'acide sulfurique, ont donné les résultats suivants :

I. 0,400 ont donné 4,489 acide carbonique et 0,292 eau.

II. 0,227 ont donné 0,670 acide carbonique et 0,465 eau.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone. . .	81,06	80,95
Hydrogène. . .	8,04	8,04
Oxigène. . .	10,90	11,01
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ces analyses prouvent l'identité des produits obtenus par les chlorures et par l'acide sulfurique.

L'anisoïne est insoluble dans l'eau et l'alcool ; elle se dissout assez bien dans l'éther. Par la distillation, elle se sublime en se décomposant en partie.

D'après ce qui précède, on peut donc dire, d'une manière générale, que les chlorures qui retiennent le chlore avec beaucoup d'énergie se comportent avec les essences comme l'acide sulfurique ; qu'ils se combinent avec elles, en donnant naissance à des produits peu stables que l'eau décompose, en régénérant les huiles essentielles, ou, comme dans le cas de l'essence d'anis, en régénérant un isomère de ces huiles.

4. *Action de l'acide nitrique sur l'hellénine ; nitro-hellénine ; observations sur les substitutions de $Az^2 O^4$ à H^2 ; analyses de l'acide picrique.*

L'acide azotique, d'une concentration moyenne, se comporte avec l'hellénine comme l'acide sulfurique concentré ; il la dissout à la température ordinaire, et l'eau l'en précipite sans altération. Si l'on emploie au contraire de l'acide fumant, ou bien que l'on fasse chauffer la substance avec de l'acide étendu, celui-ci la transforme en une résine rouge en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide hypo-azotique.

Quel que soit le degré de concentration de l'acide azotique qu'on fait réagir à chaud sur la substance, on obtient toujours ce même corps résineux. Cependant il m'est arrivé une fois, après que je l'eus séparé du liquide et que j'eus abandonné celui-ci pendant quelques jours, d'y trouver une certaine quantité d'aiguilles extrêmement fines, qui ne ressemblaient d'aucune façon à l'acide oxalique ; d'ailleurs, la solution neutralisée par l'ammoniaque ne précipitait pas les sels de chaux. La quantité de ces cristaux était trop petite pour suffire à une analyse, et jamais je ne les ai pu reproduire, de quelque manière que j'aie modifié la concentration de l'acide.

Pour préparer à l'état de pureté le corps jaune au-

quel je donne le nom de *nitro-hellénine*, car il est azoté, on chauffe l'hellénine avec un excès d'acide azotique, de concentration moyenne, jusqu'à ce que le produit se dissolve complètement dans l'ammoniaque caustique. Lorsque ce terme est arrivé, on verse la solution nitrique goutte à goutte dans l'eau, et l'on recueille le précipité jaune sur un filtre; on peut le dissoudre de nouveau dans l'alcool, et le reprécipiter par l'eau. Cependant il vaut mieux verser la solution alcoolique doucement dans l'eau que de faire l'inverse; car dans ce dernier cas on obtient un liquide laiteux, d'où la nitro-hellénine se dépose difficilement.

Séchée à 400°, la nitro-hellénine se présente sous la forme d'une masse jaune, pulvérulente. Elle se dissout facilement dans l'ammoniaque avec une teinte rouge; les acides la précipitent de cette dissolution à l'état d'une gelée qui ressemble entièrement au peroxyde de fer hydraté, et se dessèche au bain-marie en une masse rouge-grenat, transparente. Sa dissolution ammoniacale précipite incomplètement les sels de plomb et d'argent.

La nitro-hellénine n'est pas volatile; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, et se dissout assez bien dans l'acide nitrique. Un excès de ce dernier acide la transforme en acide oxalique. Traitée par de la potasse en fusion, elle se charbonne en dégageant de l'ammoniaque assez sensible par l'odeur, et plus facilement encore par la coloration

bleue du tournesol rougi; elle contient donc de l'azote.

Brûlée avec l'oxide de cuivre, elle a donné le résultat suivant :

I. Pour 0,559 de substance, 0,756 acide carbonique.

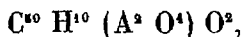
II. Pour 0,400 de substance, 0,843 acide carbonique et 0,240 eau.

Ces nombres correspondent à :

	I.	II.
Carbone. . . .	56,69	56,20.
Hydrogène. . . .	6,45	5,82.

Je n'avais plus de substance pour faire une détermination d'azote; mais en y admettant 2 atomes, on arrive à une formule qui coïncide parfaitement avec ces chiffres, et qui se rapproche des formules ordinaires que présentent les produits de l'action de l'acide azotique, tels que la nitro-benzine, la nitro-naphtaline, etc.

En effet, selon la formule :



c'est-à-dire 1 éq. d'hellénine dans lequel 4 éq. d'hy-

drogène a été enlevé par l'oxygène de l'acide nitrique et remplacé par 4 éq. d'acide hyponitrique, on a les rapports suivants :

C ³⁰	1146,6	56,51.
H ¹⁰	112,5	5,51.
A ²	177,0	8,69.
O ⁰	29,49	29,49.
		<hr/>	<hr/>
		2055,9	100,00.

La décomposition que l'acide nitrique concentré fait subir à l'hellénine est donc tout à fait identique avec celle que la plupart des huiles essentielles, telles que celles de térébenthine, de citron, d'anis, de girofle, éprouvent sous l'influence du même agent. Je me suis convaincu moi-même que toutes ces essences se convertissent en résines azotées et acides, qui, par un excès d'acide azotique, se transforment en acide oxalique. Pour quelques-unes d'entre elles, telles que l'essence de girofle, la production d'acide oxalique est instantanée ; de sorte qu'en mélangeant de l'essence avec de l'acide nitrique bien concentré, il y a un dégagement violent d'acide hyponitrique et un dépôt immédiat de cristaux d'acide oxalique, souillés de résine jaune.

La substitution de l'acide hypo-azotique Az² O¹ à l'hydrogène H² est un fait que l'on rencontre dans une foule de réactions ; l'étude de ce mode de substitu-

tion, ainsi que de la nature des amides, nous conduira un jour à l'appréciation exacte de la constitution des corps azotés. On sait en effet que l'ammoniaque est le principe qui fournit aux plantes l'azote dont elles ont besoin pour leur développement, et que cette même ammoniaque se transforme en acide nitrique par l'effet de la combustion lente. Je crois donc qu'il faut renoncer à tout espoir d'obtenir des lumières sur la constitution intime des matières azotées, avant de connaître à fond les lois d'après lesquelles se font les réactions de l'ammoniaque et de l'acide nitrique sur les matières exemptes d'oxygène. Pour l'action de l'ammoniaque|surtout, nous sommes encore extrêmement dans le vague, car rien de précis n'est encore connu sur la formation des amides.

Je rapporterai ici plusieurs analyses de l'acide picrique, que j'ai faites à Giessen, il y a quatre ans, au laboratoire de M. Liebig. On sait que cet illustre savant a établi pour ce corps, auquel il avait donné le nom d'acide carbazotique, la formule $C^{30} Az^6 O^{14}$; cette formule a été corrigée plus tard par M. Dumas et remplacée par la suivante :



Mes analyses confirment entièrement cette dernière formule; elles ont été faites sur un fort bel échantillon, préparé au moyen de l'indigo.

Voici les détails de ces analyses :

I. 0,464 gr. ont donné 0,540 acide carbonique et 0,058 eau.

II. 0,488 ont donné 0,560 acide carbonique et 0,065 eau.

Détermination du rapport des volumes d'azote et d'acide carbonique fournis par la combustion de l'acide picrique.

$C^2 O^2 + Az^2$	Az^2	$C^2 O^2$
55,2	6,8	26,4
25,2	4,6	18,6
49,8	4,1	45,7
28,8	5,8	25,0
25,4	5,0	20,4
49,0	5,8	45,2
20,8	4,2	16,6
29,0	5,8	25,2

D'après cela le rapport de l'acide carbonique à l'azote est comme 4 : 1. La substance analysée devait donc contenir 4 atomes de carbone pour 1 atome d'azote.

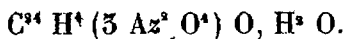
Les analyses précédentes donnent les résultats suivants :

	I.	II.
Carbone. . . .	52,44	52,18
Hydrogène. . . .	1,59	1,47
Azote.	18,65	18,65
Oxigène.	47,80	47,70
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

La formule $C^{34} H^6 Az^6 O^{14}$ donne :

C^{34}	916,8	51,8
H^6	57,5	1,5
Az^6	531,0	18,0
O^{14}	1400,0	47,9
	<hr/>	<hr/>
	2885,3	100,0

L'acide picrique se représente d'une manière rationnelle par :



D'après les expériences récentes de M. Laurent, c'est de l'hydrate de phényle :



dans lequel 5 éq. d'hydrogène sont remplacés par 5 éq. d'acide hypo-azotique.

L'acide picrique est donc un corps du même ordre que celui que je viens de décrire sous le nom de nitro-hellénine; aussi M. Laurent lui a-t-il donné le nom d'*acide nitro-phénisique*, nom que les chimistes devront conserver de préférence aux autres.

5. *Action du chlore sur l'hellénine; chlorhydrate de chlorhellénine; production de naphthaline par la distillation sèche de ce corps.*

A la température ordinaire, le chlore n'agit pas sur l'hellénine. J'avais exposé en été un flacon bien sec, rempli de chlore gazeux et contenant quelques cristaux d'hellénine, pendant quarante-huit heures, aux rayons directs du soleil, sans qu'aucune action se fût manifestée. Il n'en est pas de même lorsqu'on fait passer du chlore sec sur de l'hellénine chauffée au bain-marie; la substance, de fluide qu'elle est d'abord, s'épaissit peu à peu en exhalant des vapeurs acides. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé par suite de la consistance visqueuse que prend la masse, et qu'on fait bouillir le résidu dans l'alcool

ordinaire, on obtient une solution jaune, qui précipite, par le refroidissement, des flocons jaunes. Ces derniers, bien lavés et séchés à 100° et dans le vide, ont présenté la composition suivante :

I. 0,255 de matière ont donné 0,453 acide carbonique, et 0,429 eau.

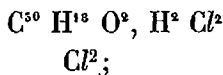
II. 0,515 de matière ont donné 0,548 acide carbonique, et 0,454 eau.

III. 0,400 de matière ont fourni 0,512 chlorure d'argent.

Le calcul donne les nombres suivants :

C ⁵⁰	1146,6	48,6
H ²⁰	124,8	51,5
Cl ⁴	884,5	57,5
O ²	200,0	8,6
		2555,7	166,2

Ce composé doit s'exprimer évidemment de la manière suivante :



car lorsqu'on le traite par la potasse caustique, il lui abandonne la quantité d'acide chlorhydrique qui

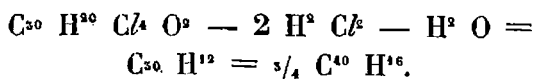
se trouve en dehors de la molécule organique ; il dégage également de l'acide hydrochlorique lorsqu'on le chauffe légèrement ; ce dégagement dure pendant quelque temps sans que le résidu se charbonne, si on n'élève pas trop la température.

La manière dont l'hellénine se comporte sous l'influence du chlore, est donc entièrement semblable à la réaction que la naphthaline, la benzine, etc., éprouvent dans les mêmes circonstances.

La formation du chlorhydrate de chlorhellénine par l'action du chlore sur l'hellénine, est entièrement conforme à la théorie des types et des substitutions. En effet, l'hellénine s'unit directement à l'acide chlorhydrique, l'hellénine chlorée par substitution reste combinée avec l'acide chlorhydrique, au moment où ce dernier corps prend naissance.

Le chlorhydrate de chlorhellénine se présente, à l'état sec, sous la forme d'une poudre jaune, de la consistance de la colophane pulvérisée, et plus légère que l'eau. Quand on le chauffe légèrement, il entre en fusion et dégage de l'acide chlorhydrique sans se charbonner ; à une température plus élevée, il se décompose en laissant un résidu considérable de charbon. Il se dissout très facilement dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation spontanée, sous la forme d'une masse sale et visqueuse. Il est peu soluble dans l'alcool à froid ; celui-ci précipite même sa solution éthérée.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de chlorhellénine dans un tube avec de la chaux caustique, on obtient une grande quantité de naphthaline en paillettes parfaitement blanches, qui se condensent dans la partie froide du tube. Cette réaction s'explique facilement en admettant que tout le chlore du chlorhydrate de chlorbellénine est retenu par la chaux à l'état d'acide chlorhydrique, et tout l'oxygène à l'état d'eau. En effet, en retranchant de 4 équivalent de chlorhydrate de chlorhellénine les éléments de deux équivalents d'acide chlorhydrique et de deux équivalents d'eau, on a les éléments de trois quarts d'équivalent de naphthaline :



Je ferai observer toutefois qu'il reste toujours un résidu de charbon dans cette réaction.

6. *Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'hellénine ; hellénène.*

En distillant un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'hellénine, on obtient dans le récipient un liquide jaunâtre, plus léger que l'eau, d'une odeur

faible rappelant celle de l'acétone. Après l'avoir traité à plusieurs reprises par l'acide sulfurique fumant et par l'eau, pour le purifier de l'hellénine dont il est souillé, après l'avoir séché sur du chlorure de calcium et distillé à différentes fois, il présenta enfin une composition constante.

I. 0,4005 ont donné 1,512 acide carbonique et 0,572 eau.

II. 0,205 du même produit redistillé ont donné 0,475 eau.

III. 0,500 d'une nouvelle portion provenant d'une préparation différente, ont fourni 0,9895 acide carbonique, et 0,240 eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.	90,58	»	91,20
Hydrogène.	10,57	9,4	8,87

Je regarde la deuxième analyse comme la meilleure, car elle a été faite avec une substance que j'avais laissée longtemps en contact avec le chlorure de calcium, et distillée à plusieurs reprises.

La formule $C^{50} H^{16}$ s'accorde parfaitement avec la dernière analyse. Je suis convaincu que la matière

employée pour les deux premières combustions n'avait pas été bien desséchée. En effet, le calcul conduit aux nombres suivants :

C^{30}	1146,7	—	91,8
H^{16}	99,8	—	8,2
	1246,4	—	100,0

Ainsi l'hellénine.	:	C^{30}	H^{20}	O^2
en perdant 2 atomes d'eau.				H^4	O^2
se transforme en hellénène.			C^{30}	H^{16}	

Outre ce corps, il ne se forme pas d'autre produit par l'action de l'acide phosphorique anhydre.

Cet hydrogène carboné, à l'état pur, est liquide, incolore, plus léger que l'eau, d'une saveur âcre et d'une odeur faible rappelant celle de l'acétone; il brûle avec une flamme fuligineuse, et bout vers 200°; il tache le papier. A froid, l'acide sulfurique fumant est sans action sur lui, ce qui permet de s'en servir pour séparer l'hellénène que le produit brut a entraîné; lorsqu'on chauffe le mélange, il noircit. L'acide nitrique fumant le colore d'abord en rouge, puis en vert; par une addition d'eau, l'hellénène surnage, et ne paraît pas être altéré. Quand on le traite à chaud par l'acide nitrique, ce dernier le résinifie.

7. *Résumé des caractères de l'hellénine ; son analogie avec le camphre des laurinéés ; observations sur le camphorène.*

L'hellénine est, comme on vient de le voir, une véritable huile essentielle qui, en raison de ses caractères, doit être placée dans le même groupe que le camphre des laurinéés.

Ce dernier se transforme, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, en un hydrogène carboné, par la perte de 2 atomes d'eau ; or, l'hellénine se comporte absolument de la même manière, et l'hellénène est à l'hellénine ce que le camphorène $C^{10} H^{18}$ est au camphre.

Il est fort probable qu'on trouvera un jour cet hellénène tout formé dans la nature ; et ce qui m'autorise à le croire, c'est que le camphorène est dans ce cas ; M. Cahours et moi en avons constaté la présence dans l'essence de cumin naturelle (*Cuminum Cyminum*). Voir notre Mémoire sur ce corps (*Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. 1, p. 402). Depuis la publication de notre travail, j'ai eu occasion de prendre la densité du cymène (camphorène naturel) à l'état liquide ; je l'ai trouvée de 0,864 à 44° ; M. Delalande avait trouvé pour le camphorène artificiel 0,860 à 45°. La coïncidence des deux densités est parfaite. J'ai également déterminé le point d'ébullition du cymène à l'aide du même thermomètre dont s'était servi M. Delalande ;

J'ai trouvé 175°, c'est-à-dire le même point auquel bout le camphorène.

Le cymène et le camphorène ont donc la même composition, la même densité à l'état de vapeur (4 volumes), et à l'état liquide, le même point d'ébullition, les mêmes propriétés chimiques ; tout cela me porte à croire que ces deux corps sont réellement identiques.

Voici les formules des composés dont il a été question dans les chapitres précédents :

$C^{50} H^{20} O^2$. hellénine.

$C^{50} H^{18} O^2$. chlorhellénine.

Cl^2 .

$C^{50} H^{20} O^2, H^2 Cl^2$. hydrochlorate d'hellénine.

$C^{50} H^{18} O^2, H^2 Cl^2$. hydrochlorate de chlorhellénine,
 Cl^2 .

$C^{50} H^{18} O^2$. nitro-hellénine.

$(Az^2 O^4)$

$C^{50} H^{20} O^2 + SO^2, aq.$ (?) acide sulfo-hellénique.

$C^{50} H^{18}$ hellénène.

8. *Action de l'acide nitrique sur diverses huiles essentielles ; production de camphre ; formation d'acide valérianique par l'essence de camomille ; valérylène, hydrogène carboné de l'essence de valériane.*

Jusqu'à présent on n'a rencontré le camphre des laurinéés que dans l'essence de lavande ; cette obser-

vation a été faite, il y a longtemps déjà, par Proust, et confirmée par M. Dumas.

J'ai trouvé ce même camphre dans l'essence de valériane, en quantité assez notable; cette essence renferme un principe hydro-carboné qui a la même composition que l'essence de térébenthine; je lui donne provisoirement le nom de *valérylène*, jusqu'à ce que sa nature soit bien établie.

Voici les observations que j'ai faites sur l'essence de valériane; elles sont encore fort incomplètes, mais je compte les poursuivre dès qu'un laboratoire me sera ouvert.

Lorsqu'on traite l'essence de valériane par de la potasse en fusion, une partie de l'essence se concrète, en même temps qu'une autre partie se volatilise; cette dernière recueillie, séchée et analysée, m'a donné la composition suivante :

I. 0^s,500 ont donné 0,529 eau et 4580 acide carbonique.

II. 0^s,400 du même produit redistillé ont donné 0,425 eau, et 4,272 acide carbonique.

D'où l'on tire (1) :

	I.	II.
Carbone.	86,47	86,74.
Hydrogène.	44,76	44,80.
Oxigène.	2,71	4,49.

(1) Ces expériences, étant toutes récentes, ont été calculées d'après le nouveau poids atomique 75.

Ces résultats ne peuvent être traduits par aucune formule, et je serais fort embarrassé de les expliquer, si je n'avais pas remarqué que le produit analysé retient toujours une certaine quantité de camphre. J'ignore si ce dernier est un produit de l'action directe de l'oxygène; je suis, du reste, fort porté à le croire, car, au moyen de l'acide nitrique, j'ai pu retirer du valérylène une forte portion de camphre, et les flacons où l'on conserve le valérylène se trouvent toujours tapissés intérieurement d'une légère croûte de ce corps.

Or, ce dernier contenant le carbone et l'hydrogène dans le même rapport que l'essence de térébenthine, il est clair qu'on devra toujours trouver dans le valérylène le rapport $C^{40} H^{32}$, si ce corps présente réellement la composition $C^{40} H^{32}$, quelle que soit d'ailleurs la quantité de camphre tenue par lui en dissolution.

En déduisant l'oxygène de la dernière analyse, et en calculant le rapport de l'hydrogène et du carbone en centièmes, on trouve :

Carbone.	88,0.
Hydrogène.	11,9.

La formule $C^{40} H^{32}$ donne :

Carbone.	88,2.
Hydrogène.	11,8.

D'où je crois pouvoir conclure que le valérylène

possède réellement la composition de l'essence de térébenthine.

Ce qui est positif pour moi, c'est que l'essence de valériane renferme du camphre ; on en trouve des quantités assez notables sur les parois de la cornue quand on traite l'essence de valériane par la potasse en fusion. Par la distillation pure et simple, on n'en peut observer aucune trace.

L'examen du pouvoir rotatoire de l'essence de valériane pourra me donner à cet égard les éclaircissements nécessaires ; je ne l'ai observé jusqu'à présent que sur un échantillon d'essence dont j'avais déjà séparé la plus grande partie du valérylène. Dans une longueur de 99^m 5, cette essence n'a donné qu'une déviation extrêmement faible, savoir, de — 4°, 5 à gauche, ainsi dans le sens contraire à la déviation du camphre. L'essence de valériane ne se prête pas très bien à ces sortes d'observations, car elle est souvent fort visqueuse, et même tellement colorée qu'il est impossible d'expérimenter sur elle.

L'essence de camomille romaine (*Anthemis nobilis*), traitée par la potasse en fusion, se comporte de la même manière que l'essence de valériane ; la potasse retient de l'acide valérianique. J'ai mis ce dernier en évidence au moyen de l'acide phosphorique sirupeux. Il distille également un hydrogène carboné, mais je ne saurais dire s'il est identique avec le valérylène, ne l'ayant pas encore analysé. D'un autre côté, je n'ai pu

découvrir dans l'essence de camomille aucune trace de camphre, ni à l'aide de la potasse, ni à l'aide de l'acide nitrique.

Deux autres essences, celle de tanaïsie (*Tanacetum vulgare*) et de semen-contrà (*Artemisia contra, judaïca, glomerulata*), fournissent également du camphre lorsqu'on les traite par l'acide nitrique. La potasse caustique en fusion ne les attaque pas comme les essences dont je viens de parler, ou plutôt elle ne donne point naissance à un acide; si la température est bien élevée, une certaine partie de l'essence de tanaïsie ou de semen-se résinifie au contact de la potasse, tandis que le reste se volatilise.

Le camphre préexiste-t-il dans ces dernières essences, ou est-il un produit de l'oxidation par l'acide nitrique? Le camphre que l'on obtient ainsi est-il moléculairement identique avec le camphre des laurinéés? c'est ce que je ne saurais affirmer jusqu'à présent.

M. Biot a eu l'extrême bonté de mettre son appareil à ma disposition pour observer le pouvoir rotatoire des liquides dans lesquels je soupçonnais ce camphre.

L'essence de tanaïsie, observée dans un tube de 99^{mm} 5, a donné une déviation assez forte; l'azimuth de l'image extraordinaire E, observé à l'œil nu, a été à $+ 8^{\circ}$.

L'essence de semen-contrà, observée dans la même

longueur, a donné une déviation en sens contraire; les couleurs étaient fort belles; l'azimuth de E, observé a l'œil nu, s'est trouvé — 24°.

Ces résultats sont pour moi du plus haut intérêt: ils me guideront dans mes recherches, que je reprendrai aussitôt que les circonstances le permettront.

9. *Observations optiques sur l'essence de cumin.*

Dans un Mémoire présenté dernièrement à l'Institut par M. Cahours et moi, nous avons décrit un procédé à l'aide duquel on parvient facilement à dédoubler certaines essences en deux principes particuliers. Nous avons bien cherché à prouver par des analyses et par diverses réactions que ces principes ne sont pas le résultat d'une action décomposante; mais, à la rigueur, nos preuves n'étaient point satisfaisantes, et pour avoir confiance pleine et entière dans notre procédé, il était nécessaire de le contrôler encore par l'examen du pouvoir rotatoire de l'essence soumise au traitement de la potasse, pour le comparer avec le pouvoir rotatoire des produits résultant de ce traitement.

C'est encore sous la direction de M. Biot que ces expériences ont été faites; je ne saurais mieux garantir l'exactitude de mes observations. Voici ce que j'ai trouvé :

Essence de cumin.

Jaunâtre, observée dans une longueur de 149^{mm},7.
Azimuth de E, à l'œil nu, + 2,4 à droite; pour une
longueur de 99^{mm},5, cela fait + 1,77 à droite.

Cuminol.

Jaunâtre, observé dans une longueur de 99^{mm},5;
Déviation nulle; densité du liquide employé, 0,969
à 14°.

Cymène.

Incolore, observé dans la même longueur; azimuth
de E, à l'œil nu, + 4. à droite; densité 0,864 à 14°.

Ces résultats sont frappants, et démontrent l'exac-
titude des faits avancés dans notre Mémoire. En effet,
l'essence de cumin brute présente une déviation de
+ 1°,77 vers la droite; les deux principes qui la
constituent, observés isolément dans la même lon-
gueur présentent, l'un, une déviation insensible,
l'autre une déviation dans le même sens que l'essence
brute, mais environ deux fois plus forte, c'est-à-dire +
4°. Or, c'est à peu près dans le rapport d'un demi que
nous avons trouvé le cymène dans l'essence de cumin,
ce qui s'accorde entièrement avec les expériences pré-
cédentes.

Vu et approuvé, 6 avril 1841 :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J.-B. BIOT.

Permis d'imprimer :

L'Inspecteur général des études, chargé
de l'administration de l'Académie de
Paris,

ROUSSELLE.

THÈSE DE PHYSIQUE.

DES DENSITÉS.

Détermination de la densité des corps solides.

Détermination de la densité des corps liquides.

Détermination de la densité des gaz et des vapeurs.

Méthode de M. Gay-Lussac.

Méthode de M. Dumas.

Considérations sur le rapport qui existe entre la densité des gaz et la composition chimique.

Loi de M. Gay-Lussac.

Manière de calculer, au moyen de la densité de la vapeur d'un corps composé, la densité de la vapeur de ses parties constituantes.

Vu et approuvé, 6 avril 1841 :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J.-B. BIOT.



Permis d'imprimer :

L'Inspecteur général des études, chargé
de l'administration de l'Académie de
Paris,

ROUSSELLE.