

H. F. u. f. 167 (8, 9).

N° D'ORDRE
261.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR

OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. VICTOR DE LUYNES,

Préparateur de chimie au laboratoire de recherches et de perfectionnement de la Faculté des Sciences de Paris, Membre de la Société Philomathique, Membre du Conseil de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale, Vice-Secrétaire de la Société Chimique, Membre adjoint de la Commission d'hygiène et de salubrité du VI^e arrondissement.



1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉRYTHRITE ET SES DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 Juillet 1864, devant la Commission d'Examen.

MM. BALARD, *Président.*

P. DESAINS,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1864



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

DOYEN..... MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie,
Physiologie.

PROFESSEURS HONORAIRES { PONCELET.
LEFÉBURE DE FOURCY.

PROFESSEURS..... { DUMAS..... Chimie.
DELAFOSSÉ..... Minéralogie.
BALARD..... Chimie.
CHASLES..... Géométrie supérieure
LE VERRIER..... Astronomie.
DUHAMEL..... Algèbre supérieure.
LAMÉ..... Calcul des probabilités, Phy-
sique mathématique.
DELAUNAY..... Mécanique physique.
C. BERNARD..... Physiologie générale.
P. DESAINS..... Physique.
LIOUVILLE..... Mécanique rationnelle.
HÉBERT..... Géologie.
PUISEUX..... Astronomie.
DUCHARTRE..... Botanique.
P. GRATIOLET..... Anatomie, Physiologie compa-
rée, Zoologie.
JAMIN..... Physique.
SERRET..... Calcul différentiel et intégral.

AGRÉGÉS..... { BERTRAND..... } Sciences mathématiques.
J. VIEILLE..... }
PELIGOT..... Sciences physiques.

SECRETARE..... E. PREZ-REYNIER.

A

MON PÈRE,

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ POUR LES CLASSES SUPÉRIEURES DES LETTRES,
ANCIEN CHEF DE DIVISION AU MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE.

A

MA MÈRE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

L'ÉRYTHRITE ET SES DÉRIVÉS.

INTRODUCTION.

Parmi les corps nombreux que nous offre la Chimie organique, il en est peu qui aient été l'objet de recherches aussi multipliées et aussi importantes que l'alcool provenant de la fermentation du jus de raisin ou des autres liqueurs sucrées analogues. Ces travaux ont établi l'existence d'une suite de composés très-remarquables, dérivant de l'alcool d'après des lois très-simples et dont l'ensemble constitue une des séries les plus intéressantes et les plus complètes de la Chimie.

En 1834, MM. Dumas et Peligot, étudiant les propriétés de l'esprit de bois, liquide qui accompagne les produits de la distillation du bois, constatèrent qu'on peut dériver de ce corps un grand nombre d'autres produits liés entre eux par les mêmes relations que celles qui unissent les termes de la série de l'alcool ordinaire. Il fut démontré dès lors que l'alcool n'était pas un corps unique dans son genre; ce qui conduisit à admettre l'existence d'autres produits jouissant, comme l'esprit de bois, de propriétés analogues à celles de l'alcool. Ce qui venait à l'appui de cette manière de voir, c'est qu'on connaissait certains composés analogues à l'acide acétique, à l'acide formique, par exemple, et qui

devaient évidemment se rattacher à des alcools inconnus, comme l'acide acétique se rattache à l'alcool, l'acide formique à l'esprit de bois.

Le nom d'*alcool* devint alors un terme générique; les alcools devaient servir de point de départ à des séries nombreuses de produits, liés entre eux par les mêmes lois, jouissant de propriétés analogues et pouvant se classer à la suite de l'alcool générateur les uns parallèlement aux autres.

Des découvertes brillantes vinrent bientôt augmenter le nombre des alcools connus, et, grâce aux travaux de MM. Cahours, Balard, Bouis, Wurtz, Chancel, Faget, etc., on apprit à connaître successivement les alcools amylique, caproïque, butylique, propylique, hexylique, etc.

Parmi les différents composés auxquels donnent naissance les alcools, il en est qu'on désigne sous le nom d'*éthers* simples ou composés, et qui résultent de l'action des hydracides ou des acides oxygénés sur les alcools. La production des éthers a toujours lieu avec élimination d'une certaine quantité d'eau; et tous les éthers possèdent cette propriété commune que, traités par un alcali hydraté, ils reproduisent l'alcool et l'acide générateurs, avec fixation d'une quantité d'eau égale à celle éliminée pendant leur préparation.

Certains composés naturels présentent la constitution des éthers; ainsi l'essence de Wintergreen, fournie par le *Gaultheria procumbens*, n'est autre chose que de l'éther méthyl-salicylique, comme cela résulte des belles recherches de M. Cahours, qui a reconstitué de toutes pièces cette essence naturelle par l'action directe de l'esprit de bois sur l'acide salicylique.

On comprend d'après cela l'importance que présente l'étude des éthers composés au point de vue de la reproduction de certains principes naturels.

Mais on devait reconnaître plus tard que le rôle des

éthers composés dans la nature était plus étendu qu'on ne l'avait d'abord soupçonné.

Dans ses mémorables recherches sur les corps gras, M. Chevreul a démontré d'une manière incontestable l'analogie qui existe entre leur constitution et celle des éthers composés, en établissant que, pendant la saponification, il y a fixation des éléments de l'eau, de telle sorte que la somme des poids de la glycérine et de l'acide obtenus est plus grande que le poids du corps gras lui-même.

M. Berthelot, en traitant le problème inverse de celui que s'était posé M. Chevreul, c'est-à-dire en faisant la synthèse des corps gras naturels, a découvert que la glycérine était susceptible de se combiner en trois proportions différentes avec les acides gras, et même avec les autres acides, soit organiques, soit minéraux ; que ces combinaisons se réalisaient dans les mêmes circonstances que celles où se forment les éthers composés ; que leur formation était accompagnée des mêmes phénomènes, notamment de l'élimination d'un nombre d'équivalents d'eau proportionnel au nombre d'équivalents d'acide unis à la glycérine ; et qu'enfin chaque composé ainsi obtenu se dédoublait, sous l'influence des bases, en acide et en glycérine avec fixation d'une quantité d'eau égale à celle qui s'était dégagée pendant la combinaison. M. Berthelot a conclu de ses recherches que la glycérine joue le rôle d'un alcool présentant, vis-à-vis de l'alcool ordinaire, la même relation que l'acide phosphorique offre vis-à-vis de l'acide azotique, c'est-à-dire susceptible d'engendrer des combinaisons triples là où l'alcool ordinaire ne donne que des combinaisons simples ; ce qu'on exprime en disant que l'alcool ordinaire est un alcool monoatomique, tandis que la glycérine est un alcool triatomique.

De ce qu'il existe des alcools monoatomiques et triatomiques, M. Wurtz a conclu qu'il devait exister des composés intermédiaires, c'est-à-dire des alcools diatomiques ; et c'est ainsi qu'il a été conduit à la découverte du glycol.

dont le nom rappelle un composé intermédiaire situé entre la glycérine et l'alcool. La méthode générale qu'il a employée lui a permis d'obtenir, en outre, les glycols des séries propylique, butylique et amylique.

Les travaux que je viens de citer établissent qu'à un alcool monoatomique peut correspondre un alcool diatomique, triatomique, etc., et qu'il existe entre ces alcools d'atomicités différentes des réactions communes caractéristiques de la série alcoolique à laquelle ils appartiennent.

L'atomicité d'un alcool peut être déterminée en cherchant par l'expérience quel est le nombre maximum d'éthers qu'il peut former avec un même acide, ou bien le nombre maximum d'équivalents d'acide qu'il peut fixer pour former un éther. Mais on peut déduire immédiatement l'atomicité d'un alcool de sa formule, lorsque celle-ci est établie d'une manière certaine, en s'appuyant sur la théorie de M. Wurtz.

En effet, si l'on compare la formule de l'alcool $C^4H^6O^2$ à celle de l'éther chlorhydrique C^5H^4Cl , on voit que l'alcool, en se transformant en éther, dégage 1 équivalent d'eau et fixe 1 équivalent de chlore à la place de 1 équivalent d'oxygène; en d'autres termes, l'alcool diffère de l'éther chlorhydrique en ce que le groupe HO^2 est remplacé par 1 équivalent de chlore.

Si nous considérons le glycol $C^4H^6O^4$, nous observerons la même relation entre sa formule et celle du glycol monochlorhydrique $C^4H^5ClO^2$ et celle du glycol dichlorhydrique $C^4H^4Cl^2$. La seule différence c'est que le glycol étant un alcool diatomique, nous pouvons effectuer deux fois la substitution de Cl au groupe HO^2 .

De même la glycérine $C^6H^8O^6$ permettra d'opérer trois fois cet échange, ce qui donnera successivement la monochlorhydrine..... $C^6H^7ClO^4$,
la dichlorhydrine..... $C^6H^6Cl^2O^2$
et la trichlorhydrine..... $C^6H^5Cl^3$.

En général, la formule d'un alcool polyatomique étant

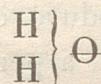
connue, on pourra, au moyen des considérations précédentes, connaître immédiatement le nombre d'éthers qu'elle est susceptible de donner, et, par suite, en déduire son atomicité (1).

(1) Dans la théorie dualistique les alcools sont considérés comme des hydrates d'oxydes de radicaux.

Exemple :

L'esprit de bois est de l'hydrate d'oxyde de méthyle. $C^2H^3O. HO.$
L'alcool ordinaire est de l'hydrate d'oxyde d'éthyle. $C^4H^5O. HO,$ etc.

Dans la notation typique, les alcools dérivent du type eau



dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par une molécule d'éthyle, de méthyle, etc.

Exemple :

Type.	Esprit de bois.	Alcool ordinaire.
$\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$	$\left. \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$	$\left. \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} \right\} \Theta$

Dans la théorie dualistique le glycol est représenté comme l'hydrate d'oxyde d'éthylène..... $C^4H^4O^2. 2HO.$

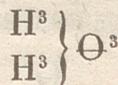
Le propylglycol est un hydrate d'oxyde de propylène. $C^6H^6O^2. 2HO,$ etc.

Dans la notation typique les glycols dérivent du type eau deux fois condensée par la substitution du radical éthylène, propylène, à 2 atomes d'hydrogène.

Exemple :

Type.	Glycol.	Propylglycol.
$\left. \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2$	$\left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2$	$\left. \begin{matrix} C^3H^6 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2.$

De même pour les alcools triatomiques et supérieurs. Ainsi, pour les dualistes, la glycérine est le trihydrate..... $C^6H^5O^3. 3HO$ et dans la théorie typique elle dérive du type eau tricondensée



par la substitution du radical

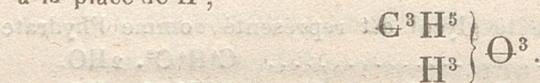


Or, MM. Berthelot et de Luca ont fait connaître une méthode nouvelle permettant d'établir le nombre d'équivalents de carbone contenus dans la formule d'un alcool polyatomique, et, par suite, l'équivalent de cet alcool. En effet, en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore, ils ont constaté que l'action de l'acide iodhydrique naissant était surtout une action réductrice; de telle sorte que l'alcool était réduit à un composé ioduré d'un hydrogène carboné renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que la matière primitive.

M. Lautemann a fait voir que, comme corps réducteur, on pouvait remplacer l'iodure de phosphore par l'acide iodhydrique, dont l'emploi a permis à MM. Wanklyn et Erlenmeyer de transformer la mannite en iodure d'hexyle et de fixer son équivalent et son atomicité.

Le nombre des alcools monoatomiques connus est assez considérable, tandis que celui des alcools polyatomiques est beaucoup plus restreint.

à la place de H^3 ,



L'hydrogène de l'eau typique qui n'a pas été remplacé par un radical est l'hydrogène typique. Selon M. Wurtz, le radical alcoolique se substitue dans l'eau à un atome d'hydrogène de chaque molécule d'eau, et il se forme ainsi un ou plusieurs résidus



qui se trouvent soudés entre eux par le radical lui-même.

L'hydrogène typique ou les résidus typiques



peuvent être remplacés par substitution par des radicaux simples ou composés. Le nombre d'atomes d'hydrogène typique indique l'atomicité de l'alcool; comme ce nombre est égal à celui des atomes



d'oxygène, il en résulte que l'atomicité d'un alcool est connue lorsque sa formule est elle-même établie.

On connaît aujourd'hui :

1° Quatre alcools diatomiques découverts par M. Wurtz et qui sont : le glycol, le propylglycol, le butylglycol et l'amylglycol.

2° Un alcool triatomique, la glycérine. La fonction triatomique de cette substance a été découverte par M. Berthelot, qui a fait connaître ainsi le premier alcool polyatomique.

3° Un alcool hexatomique, la mannite. Le rôle polyatomique de cette substance et ses fonctions alcooliques ont été découverts par M. Berthelot. Ce sont MM. Wanklyn et Erlenmeyer qui ont déterminé son équivalent et ses relations avec la série hexylique.

M. Berthelot a signalé, parmi les matières sucrées, diverses substances dont il a démontré les fonctions comme alcools polyatomiques en préparant quelques-uns de leurs éthers (1). Parmi ces substances, il en est une, l'érythrite, dont l'atomicité n'a pas été déterminée d'une manière certaine : je me propose de démontrer dans ce travail que l'érythrite est un alcool tétratomique et qu'elle appartient à la série butylique. Je décrirai en même temps quelques propriétés nouvelles que j'ai constatées sur l'érythrite. Cette étude, en me permettant d'établir d'une manière précise les liens qui unissent l'érythrite à la série du butylène, m'a conduit à observer des cas nouveaux d'isomérisie analogues à ceux qui avaient été constatés sur d'autres séries alcooliques par M. Wurtz ; j'ai pu également, à l'aide de ces réactions, obtenir le butylène à l'état de pureté, et l'étudier d'une manière plus complète qu'on ne l'avait fait jusqu'ici.

Mais avant d'exposer mes recherches, je dois d'abord faire connaître tous les travaux publiés sur l'érythrite jusqu'au moment où j'ai commencé à l'étudier.

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 432.

HISTORIQUE.

L'érythrite, désignée successivement sous les noms de pseudoorcine, érythroglucine, érythromannite, phycite, a été découverte en 1849 par le D^r Stenhouse (1) qui a décrit en même temps quelques-unes de ses propriétés.

En 1852 (2) M. Lamy, étudiant les matières contenues dans le *Protococcus vulgaris*, y signala une substance sucrée remarquable par la netteté et la dimension de ses cristaux, et qu'il décrivit d'abord comme une espèce nouvelle sous le nom de phycite. Mais à la suite d'un travail publié en 1855 par M. Berthelot, M. Lamy fut conduit à penser que la phycite pourrait bien n'être autre chose que l'érythroglucine du D^r Stenhouse, et, dans un Mémoire publié en 1857 (3), il démontra de la manière la plus nette l'identité de ces deux substances, sous le double point de vue de la composition chimique et de la forme cristalline. Cette constatation est très-importante, car elle démontre que l'érythrite existe dans la nature à l'état de liberté aussi bien qu'à l'état de combinaison; elle établit une analogie de plus entre l'érythrite et d'autres matières semblables qu'on rencontre également sous ces deux états; elle permet en outre de prévoir que l'on rencontrera les matières similaires, telles que la mannite et autres, à l'état de combinaison, ce qui éclaircira la constitution de certains composés naturels qui n'ont pas été étudiés jusqu'ici sous ce point de vue.

Dans tout ce qui va suivre, je désignerai cette substance sous le nom d'érythrite qui a été proposé par M. Berthelot. Outre sa brièveté, ce nom a l'avantage de rappeler l'analogie de l'érythrite avec les matières semblables, la mannite, la dulcite, etc. J'indiquerai d'abord les méthodes de préparation de MM. Stenhouse et Lamy.

(1) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1848, p. 76.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXV, p. 129.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LI, p. 232.

PROCÉDÉ DU D^r STENHOUSE (1).

Suivant ce chimiste, la meilleure manière de préparer l'érythrite en quantité est la suivante :

L'extrait calcaire du *Roccella Montagnei* est soumis à l'ébullition dans un vase ouvert pendant deux heures et même plus, et est concentré au tiers ou au quart de sa masse ; on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique pour précipiter la chaux ; on sépare par filtration le carbonate de chaux, et on évapore au bain-marie jusqu'à la consistance de sirop épais. Ce sirop consiste principalement en orcine et en érythrite, avec une grande quantité de matière colorante mélangée de résine ; on le traite dans un flacon par l'éther, qui dissout l'orcine et la presque totalité de la matière colorante, et qui laisse l'érythrite à l'état insoluble. Il serait plus économique de mélanger le sirop avec trois fois son volume d'alcool. Après un repos de deux jours l'érythrite cristallise en petits cristaux brillants. Ces cristaux doivent être réunis dans un filtre de drap, pressés et lavés avec de l'alcool absolu froid qui enlève presque toute la matière colorante et l'orcine adhérente. En la faisant cristalliser deux ou trois fois dans l'alcool absolu bouillant, on l'obtient en grands cristaux brillants et incolores.

PROCÉDÉ DE M. LAMY (2).

Lorsqu'on traite le *Protococcus vulgaris* par l'alcool à la température de 50 à 100 degrés, on obtient un extrait qui, évaporé à la moitié de son volume, laisse par le refroidissement déposer de l'acide phycique cristallisé.

Les eaux mères, débarrassées de l'alcool par la chaleur, se séparent en deux couches : l'une surnageante, qui est la matière colorante impure, l'autre assez peu colorée et qui

(1) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1848, p. 76.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXV, p. 139 et 143.

présente une saveur douce des plus prononcées. Cette dernière, abandonnée à une évaporation lente, donne naissance à des cristaux prismatiques empâtés dans une sorte de mélasse d'un vert noirâtre. On les comprime dans un nouet de toile fine, on les lave avec un peu d'eau froide, et au bout de deux ou trois cristallisations dans l'eau on obtient l'érythrite incolore.

Lorsqu'on veut obtenir l'érythrite immédiatement, sans préparer l'acide phycique, il est préférable d'opérer de la manière suivante :

On fait bouillir pendant quelques heures le *Protococcus* avec l'eau pure. Le liquide filtré et décoloré est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse ; on verse dedans de l'alcool à 95 degrés ou du sous-acétate de plomb pour précipiter les matières gommeuses, et la partie liquide abandonnée à une évaporation lente laisse déposer des cristaux d'érythrite. Ce procédé a l'avantage sur le précédent d'abord d'être moins dispendieux, ensuite de donner presque immédiatement des cristaux incolores.

L'érythrite a été successivement étudiée par Stenhouse, Strecker, Schunck, Lamy, Wagner, Berthelot, Hesse (1).

Voici, d'après les travaux de ces différents chimistes, les propriétés qui lui ont été attribuées :

(1) STENHOUSE, *Philosophical Transactions*, 1848, p. 76 ; 1849, p. 399. — *Annales de Pharmacie*, p. 68, 70, 225. — *Proceedings of the Royal Society*, 1861, t. XII, n° 52, p. 266. — *Journal of the Chemical Society*, septembre 1863, p. 299.

STRECKER, *Annales de Pharmacie*, p. 68, 111.

SCHUNCK, *Philosophical Magazine*, p. 7, 33, 254.

LAMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXV, p. 138 ; *ibid.*, t. LI, p. 232.

WAGNER, *Journal für praktische Chemie*, p. 61, 125.

BERTHELOT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. 452 ; 1855. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 223. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 261, 361.

HESSE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 297 (nouvelle série, t. XLI), mars 1861. — *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 125.

« Elle cristallise en prismes droits à base carrée, assez durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu bouillant. La solution aqueuse devient sirupeuse avant de cristalliser; elle ne possède point le pouvoir rotatoire; sa densité est égale à 1,59.

» Elle fond à 120 degrés sans perdre de l'eau et résiste à une température de 250 degrés; vers 300 degrés une partie se décompose en développant une odeur de caramel; une autre partie se volatilise.

» Les acides stéarique, benzoïque et malique s'y combinent entre 200 et 250 degrés, l'acide tartrique s'y unit à 100 degrés. Les acides sulfurique et nitrique s'y combinent à froid, l'acide chlorhydrique fumant ne la carbonise pas même à 100 degrés.

» Les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable; elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal; elles ne réduisent point le tartrate cupropotassique, même après avoir bouilli avec les acides dilués.

» L'érythrite oxydée par l'acide nitrique ne fournit pas d'acide mucique, mais de l'acide oxalique. L'iodure de phosphore l'attaque avec formation d'une huile étherée distincte de l'éther allyliodhydrique. Sous l'influence de la levûre de bière, elle ne fermente pas même après avoir bouilli avec les acides dilués.

» Par l'ensemble de ses propriétés aussi bien que par sa composition, l'érythrite se comporte comme une matière intermédiaire entre la mannite et la glycérine (1). »

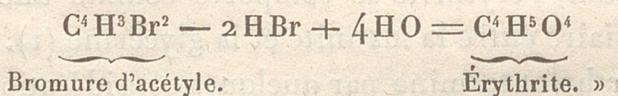
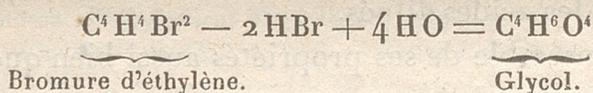
M. Berthelot termine par quelques considérations sur la nature véritable des principes qui se trouvent dans les lichens et sur le rôle qu'y joue l'érythrite. Nous reviendrons plus tard sur ces hypothèses (2).

(1) BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, 1860, t. II, p. 222.

(2) *Loco citato*, p. 226.

M. Berthelot, en étudiant l'action des acides sur l'érythrite (1), a obtenu les combinaisons qu'elle forme avec les acide stéarique, benzoïque, acétique; il a vérifié que ces combinaisons régénèrent par la saponification l'acide primitif et l'érythrite, et il a conclu de ces recherches que l'érythrite devait être considérée comme un alcool polyatomique; d'après la formule $C^{10}H^{15}O^{12}$ qu'il adopte, l'érythrite serait un alcool hexatomique, mais il fait à ce sujet la remarque suivante (2) :

« Bien qu'on ait cru devoir adopter ici cette formule, on croit utile de dire que la formule $C^8H^{10}O^8$, qui représente les $\frac{2}{3}$ de la première et répondrait à un alcool tétratomique, offre quelques probabilités. Cette dernière formule, si elle était véritable, donnerait lieu à un rapprochement intéressant. En effet, il suffit de la diviser par 2 pour obtenir les rapports $C^4H^5O^4$: lesquels ne diffèrent de ceux du glycol $C^4H^6O^4$ que par 1 équivalent d'hydrogène. C'est la même relation qui existe entre la mannite $C^6H^7O^6$ et la glycérine $C^6H^8O^6$: elle conduirait à faire dériver l'érythrite d'un bromure d'acétyle $C^4H^3Br^2$ encore inconnu, mais homologue du bromure d'allyle $C^6H^5Br^2$. Cette dérivation se ferait par les mêmes réactions qui fournissent la glycérine au moyen de la tribromhydrine, ou le glycol au moyen du bromure d'éthylène :



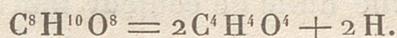
En 1861, M. Hesse a publié quelques expériences sur l'érythrite (3).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. 452, 1855.

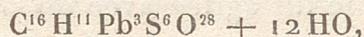
(2) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 223.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 297 (nouvelle série, t. XLI), mars 1861. — *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 125.

Suivant ce chimiste, l'hydrate de potasse décompose l'érythrite à 220 degrés avec production d'acide acétique et dégagement d'hydrogène



En traitant l'érythrite à 60 ou 70 degrés par 20 ou 30 parties d'acide sulfurique concentré, et en saturant la liqueur, préalablement étendue d'eau, par le carbonate de plomb, on obtient un sel sirupeux amorphe, cristallisant en aiguilles lorsqu'on le recouvre d'alcool et renfermant



et qui est l'érythroglucinsulfate de plomb.

L'auteur a préparé encore les sels de baryte et de chaux du même acide; ils renferment tous deux 6 molécules d'eau et cristallisent difficilement ou pas du tout.

A la suite de ces travaux, M. Stenhouse (1) a entrepris de nouvelles recherches sur la production de l'érythrite dans les produits dérivés des lichens.

Suivant ce chimiste, le groupe éthylique paraît jouer un certain rôle dans la formation de l'érythrite dans les produits dérivés de divers lichens des genres *Lecanora*, *Variolaria*, *Evernia*. Je reviendrai plus tard sur cette opinion, qui me paraît en désaccord avec l'expérience.

Il termine en disant qu'il a étudié l'action de l'acide iodhydrique sur l'érythrite. Je rapporte textuellement le Mémoire de Stenhouse :

« D'après la très-grande analogie qu'a l'érythroglucine avec la mannite ordinaire (elle est en effet la mannite de la série des lichens), j'ai été conduit à la soumettre à l'action de l'acide iodhydrique, en suivant exactement le mode d'opérer que Wanklyn et Erlenmeyer ont adopté pour la mannite. Une quantité considérable d'érythro-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, p. 263, 3 octobre 1862.

glucine fut introduite dans une cornue et distillée avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, tandis que l'on faisait passer un courant d'acide carbonique à travers le liquide chaud; une huile de couleur foncée, d'une odeur éthérée et plus dense que l'eau, passait dans le récipient, tandis qu'une grande quantité d'une sorte d'humus noir restait dans la cornue. La dernière substance était évidemment un composé organique renfermant beaucoup d'iode; mais il était insoluble dans les dissolvants ordinaires, tels que l'eau, l'alcool, l'éther; il fut impossible de le purifier. L'huile fut agitée avec du mercure métallique pour enlever l'iode libre, ensuite lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium, et distillée de nouveau. La quantité obtenue de cette matière fut très-faible, l'échantillon examiné était presque incolore et bouillait à 90 degrés centigrades. Le résidu qui était dans la cornue renfermait une autre huile, bouillant avec une décomposition rapide à une température beaucoup plus élevée. L'analyse a donné les résultats suivants : 0^{gr},3165 de substance ont donné 0,3630 de CO² et 0,1870 d'eau correspondant à 27,39 de carbone et 5,75 d'hydrogène pour 100.

» Ces nombres s'approchent de ceux que l'iodure de propyle ou de butyle devrait donner. Mais j'avais une trop petite quantité de substance à ma disposition pour soumettre cette curieuse huile à un examen approfondi. »

Cette Note du D^r Stenhouse a été présentée à la Société Royale de Londres dix jours avant ma première communication à l'Académie, dans laquelle je donnais l'analyse et les propriétés du composé que j'avais obtenu; j'ignorais à cette époque le travail du D^r Stenhouse, qui n'a paru que dans les *Proceedings* du mois suivant. On verra dans ce qui va suivre pourquoi cette expérience n'a pas réussi; je ferai remarquer seulement que M. Berthelot ayant constaté que l'action de l'iodure de phosphore sur l'érythrite donnait naissance à une huile éthérée, l'acide iodhydrique

devait produire une huile analogue, et que la seule chose intéressante était d'en déterminer exactement la composition pour en déduire l'atomicité de l'érythrite, ce que j'ai fait le premier.

Enfin, dans une Note publiée en 1863 (1), le D^r Stenhouse a repris l'analyse de l'érythrite nitrée, en adoptant la formule $C^8H^{10}O^8$; il a reproduit l'érythrite au moyen de son dérivé nitré, en traitant ce dernier par le sulfhydrate d'ammoniaque.

PRÉPARATION DE L'ÉRYTHRITE.

C'est le lichen *Roccella Montagnei* qui constitue la source la plus abondante de l'érythrite. Le procédé que Stenhouse a indiqué pour l'extraire donne des résultats assez satisfaisants lorsqu'on opère sur de petites quantités de matières; mais lorsqu'on veut préparer l'érythrite en proportions considérables, on est obligé de traiter des masses assez grandes de lichens; l'extrait calcaire présente alors un grand volume, l'évaporation dure longtemps, et, comme l'orcine s'oxyde sous la double influence de l'air et de la chaux employée, il en résulte que les matières résineuses provenant de cette oxydation deviennent plus abondantes. Ces matières restent en grande partie mélangées avec l'érythrite; elles en retardent la cristallisation, et rendent sa purification lente et difficile.

Dans le but d'éviter la formation de ces matières résineuses, j'ai modifié la préparation comme il suit. J'extrais d'abord des lichens l'érythrine, ou acide érythrique, seul principe utile au point de vue de la production de l'érythrite; je décompose ensuite l'acide érythrique par la chaux en vase clos: de cette manière j'évite l'action de l'air, ce qui empêche la formation des matières résineuses. Mais l'emploi des vases clos me permet en outre d'opérer à une

(1) *Journal of the Chemical Society*, septembre 1863, 2^e série, t. I, p. 299.

température plus élevée, ce qui abrège la durée de la préparation ; j'arrive ainsi à dédoubler complètement l'acide érythrique en orcine et en érythrite, sans production sensible de matière résineuse. Voici maintenant quelques détails sur la manière de conduire l'opération.

Les lichens placés dans de grandes terrines sont mis à macérer dans l'eau ordinaire pendant une heure, de manière à les imprégner complètement de liquide ; on les saupoudre ensuite avec une petite quantité de chaux éteinte et l'on brasse fortement le mélange. Au bout d'un quart d'heure environ, on décante la liqueur et l'on soumet les lichens à la presse pour en extraire tout le liquide. On traite une seconde fois le lichen par un lait de chaux et l'on presse ensuite.

La liqueur obtenue est rapidement filtrée, puis traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique qui précipite tout l'acide érythrique à l'état de gelée épaisse. L'acide érythrique est jeté sur de grands filtres en toile et lavé jusqu'à ce que tout l'acide soit entraîné. Le lavage est bientôt terminé si l'on a eu soin de n'ajouter qu'un très-léger excès d'acide chlorhydrique.

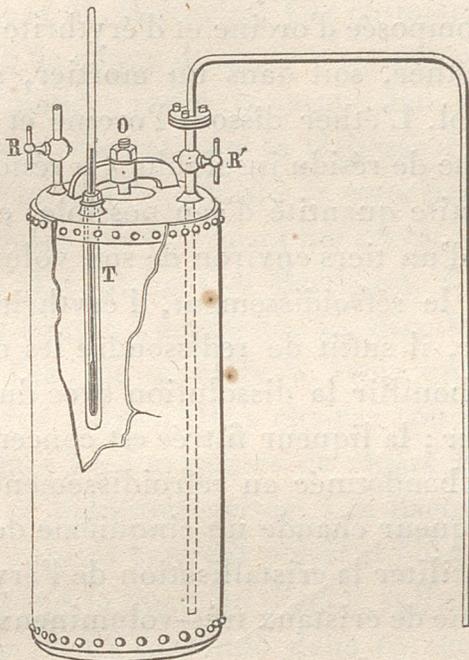
L'acide érythrique lavé est abandonné à l'air jusqu'à ce qu'il soit assez sec pour commencer à se fendiller.

On l'introduit alors dans une chaudière en tôle avec une proportion de chaux éteinte pulvérisée un peu inférieure à celle qui serait théoriquement nécessaire pour le décomposer, et on agite pour bien mélanger la matière.

La chaudière étant fermée, on élève la température jusqu'à 150 degrés environ, et l'on maintient cette température à peu près pendant deux heures.

La chaudière que j'emploie a environ 15 litres de capacité, sa hauteur est de 45 centimètres sur 18 centimètres de largeur. Elle porte, outre le trou d'homme O, deux ouvertures munies de robinets : la première R sert au dégagement de la vapeur, la seconde R' donne passage à un tube siphon qui

descend jusqu'au fond de la chaudière et permet de la vider



complètement. Enfin un tube de fer T, fermé à la partie inférieure, soudé dans le couvercle de la chaudière et plein d'huile, permet de connaître la température au moyen d'un thermomètre qu'on y plonge. Au bout de deux heures, on laisse diminuer la pression, et, en ouvrant le tube siphon, on fait sortir le liquide tenant en suspension le carbonate de chaux. La liqueur présente alors la saveur franche de l'orcine; on sépare par le filtre le carbonate de chaux et on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique pour précipiter la chaux qui pourrait rester dissoute; on filtre de nouveau: si l'acide érythrique a été suffisamment égoutté et desséché, il suffit d'abandonner la liqueur au refroidissement; si l'acide érythrique a été introduit trop humide dans la chaudière, il est nécessaire de concentrer un peu la solution par la chaleur. Dans les deux cas l'orcine se dépose par le refroidissement en beaux cristaux légèrement colorés. L'érythrite se trouve en totalité dans les eaux mères avec le reste de l'orcine; on décante les eaux mères,

on les soumet à une légère évaporation ; par le refroidissement elles se prennent complètement en une masse dure et cristalline, composée d'orcine et d'érythrite ; on traite ce mélange par l'éther, soit dans un mortier, soit dans un flacon à large col. L'éther dissout l'orcine et laisse l'érythrite sous forme de résidu insoluble. Ce résidu est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et la solution est additionnée d'un tiers environ de son volume d'alcool à 36 degrés. Par le refroidissement, l'érythrite cristallise. Pour la purifier, il suffit de redissoudre les cristaux dans l'eau, de faire bouillir la dissolution avec du noir animal pour la décolorer ; la liqueur filtrée est concentrée par l'évaporation et abandonnée au refroidissement. Il est bon d'ajouter à la liqueur chaude un cinquième de son volume d'alcool pour faciliter la cristallisation de l'érythrite qui se dépose sous forme de cristaux très-volumineux.

PROPRIÉTÉS DE L'ÉRYTHRITE.

L'érythrite présente à un haut degré le phénomène de la surfusion. Lorsqu'on fait fondre de l'érythrite et qu'on la chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, on obtient un liquide très-fluide qui devient visqueux par le refroidissement. Dans cet état l'érythrite peut être refroidie jusqu'à la température ordinaire sans cristalliser ; mais, si on vient à l'agiter, ou souvent même spontanément, la cristallisation se déclare en un point, envahit toute la masse, et l'érythrite s'échauffe assez fortement pour qu'il ne soit plus possible de tenir à la main le vase dans lequel on fait l'expérience.

Solubilité de la chaux dans l'érythrite.

La chaux est plus soluble dans une solution d'érythrite que dans l'eau pure. La solution est coagulée par la chaleur ; elle est également troublée par l'alcool absolu qui précipite une combinaison d'érythrite et de chaux.

La solubilité de la chaux dans des dissolutions aqueuses de sucre de canne, de mannite et de glycérine, a été étudiée par M. Peligot et M. Berthelot. Ces chimistes ont reconnu que la quantité de chaux dissoute n'est pas proportionnelle au poids de la matière sucrée contenue dans le liquide; cette quantité va en croissant avec la richesse de la liqueur sucrée. J'ai déterminé la solubilité de cette base dans des dissolutions aqueuses d'érythrite en me servant de la méthode employée par MM. Peligot et Berthelot. J'ai dissous dans l'eau un poids connu d'érythrite. La dissolution terminée, j'ai versé de l'eau de manière à avoir un volume égal à 100 centimètres cubes. Dans chaque solution ainsi préparée, j'ai ajouté 3 à 4 grammes de chaux éteinte parfaitement pure et bien pulvérisée. Les flacons contenant la liqueur ont été agités souvent pendant plusieurs jours; j'ai ensuite déterminé la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la chaux contenue dans 10 centimètres cubes de chaque liqueur; j'ai répété cette épreuve plusieurs jours de suite, en agitant chaque flacon dans l'intervalle, jusqu'à ce que les nombres obtenus fussent constants. Le tableau suivant contient les résultats obtenus à la température de 20 degrés.

POIDS		RAPPORT calculé entre le poids de la chaux et celui de l'érythrite.		LE MÊME en déduisant la solubilité de la chaux dans l'eau pure.	
de l'érythrite contenue dans 100 centim. cubes de dissolution.	de la chaux contenue dans 100 centim. cubes du liquide précédent saturé de chaux.	Chaux.	Érythrite.	Chaux.	Érythrite.
2,500	0,151	5,8	94,2	1,22	98,78
5,000	0,185	3,6	96,4	1,32	98,68
7,500	0,224	2,9	97,1	1,42	98,58
10,000	0,269	2,6	97,4	1,52	98,48
12,500	0,314	2,5	97,5	1,59	98,41
15,000	0,358	2,3	97,7	1,63	98,37
17,500	0,409	2,3	97,7	1,69	98,31
20,000	0,465	2,3	97,7	1,76	98,24

Il résulte de l'examen des nombres inscrits dans ce tableau que la quantité de chaux dissoute n'est pas proportionnelle au poids de l'érythrite ; que cette quantité va en croissant avec la richesse de la liqueur sucrée ; que le rapport entre les quantités de chaux et d'érythrite va en diminuant à mesure que la proportion d'érythrite augmente, si l'on ne tient pas compte de la solubilité de la chaux dans l'eau ; ce rapport va en croissant si l'on tient compte de cette solubilité.

Action des corps oxydants, du chlore, de l'iodure de phosphore et des acides sur l'érythrite.

L'oxygène n'a pas d'action sur l'érythrite dans les circonstances ordinaires ; mais en solution aqueuse concentrée et sous l'influence du noir de platine, l'érythrite absorbe l'oxygène avec une telle énergie, que la masse devient incandescente : avec une solution étendue, l'action est moins vive et il se produit un acide analogue à celui que M. de Gorup Besanez a obtenu par l'oxydation de la mannite. Cet

acide n'est pas précipité par l'acétate de plomb, mais il l'est par le sous-acétate de plomb; la réaction est très-difficile à modérer, et il se produit en même temps une certaine quantité d'acide oxalique (1).

L'hydrate de potasse décompose à 240 degrés l'érythrite; il se produit un dégagement très-considérable d'hydrogène, et il se forme de l'acide oxalique et de l'acide acétique.

J'ai isolé l'acide oxalique en dissolvant dans l'eau une partie du résultat de la réaction lorsqu'il ne se dégagait plus d'hydrogène et en saturant la potasse par un léger excès d'acide acétique.

L'acide oxalique a été ensuite précipité à l'état d'oxalate de plomb, et ce dernier, décomposé par l'hydrogène sulfuré, a donné des cristaux d'acide oxalique très-purs.

J'ai isolé l'acide acétique, en dissolvant dans l'eau l'autre partie du résidu, sursaturant par un léger excès d'acide sulfurique et distillant une petite portion de la liqueur; le liquide distillé a été saturé par la baryte. Par l'évaporation j'ai obtenu un sel présentant les caractères de l'acétate de baryte.

Le chlore attaque l'érythrite sous l'influence de la lumière solaire; il se forme de l'acide chlorhydrique et une matière visqueuse incristallisable. Le même produit paraît prendre naissance dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'érythrite.

L'iodure de phosphore attaque l'érythrite, comme l'avait déjà constaté M. Berthelot, avec production d'une matière éthérée huileuse différente de l'éther allyliodhydrique. Nous avons repris ces expériences, M. Salet et moi; mais l'action de l'iodure est si énergique, que l'érythrite est en grande partie carbonisée; nous n'avons pu réussir à modérer la réaction et nous avons obtenu trop peu de produit

(1) C'est à l'acide oxalique qui se forme que la liqueur obtenue doit la propriété de précipiter le sulfate de cuivre.

pour l'étudier d'une manière utile. Il eût été intéressant de voir si l'on obtenait les produits correspondants à la série allylique. On sait, en effet, d'après MM. Berthelot et de Luca, que l'iodure de phosphore donne avec la glycérine le propylèneiodé C^6H^5Io , tandis que l'acide iodhydrique transforme la glycérine en iodure de propyle C^6H^7Io , comme l'a montré M. Erlenmeyer.

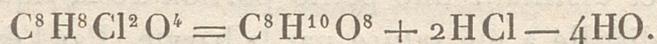
L'acide chlorhydrique donne avec l'érythrite un produit chloré cristallisé dont je parlerai plus loin.

L'action des acides oxygénés sur l'érythrite donne naissance à plusieurs produits intéressants.

M. Berthelot a obtenu les éthers formés par les acides stéarique, benzoïque, acétique et tartrique.

M. Stenhouse a préparé le composé tétranitré correspondant à la nitromannite.

Érythrite dichlorhydrique,



En étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur l'érythrite, j'ai obtenu un composé parfaitement défini qui est l'érythrite dichlorhydrique.

L'érythrite dichlorhydrique s'obtient en chauffant pendant cent heures environ à 100 degrés l'érythrite avec douze ou quinze fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. L'opération se fait dans des tubes scellés très-résistants; au bout de ce temps on ouvre les tubes, et on en déverse le contenu dans une capsule de porcelaine que l'on place sous une cloche au-dessus d'un cristalliseur rempli d'un mélange de chaux vive et de potasse. L'acide et l'eau sont absorbés en partie et la liqueur laisse bientôt déposer des cristaux que l'on sépare du liquide surnageant; on dissout ces cristaux dans l'éther bouillant additionné d'un peu de noir animal; on filtre, et par le refroidissement l'éther laisse déposer la matière sous forme de petits cristaux.

L'érythrite dichlorhydrique est blanche; elle cristallise

en très-petits cristaux très-nets ; sa saveur est amère.

Elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther ; la solution aqueuse la dépose par l'évaporation lente sous forme de gros cristaux, comme cela a lieu pour l'érythrite.

Elle fond vers 145 degrés ; à une température plus élevée elle donne des vapeurs blanches. Chauffée sur une lame de platine elle se réduit en vapeur sans donner de résidu. Sa vapeur peut s'enflammer et brûle avec une flamme bordée de vert en dégageant de l'acide chlorhydrique. Chauffée dans un tube en verre, elle se réduit en vapeurs qui viennent cristalliser dans la partie froide du tube.

Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr}, 358 de matière ont donné 0,397 d'acide carbonique et 0,178 d'eau.

0^{gr}, 200 de matière ont donné 0,358 de chlorure d'argent.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone.....	30,2
Hydrogène.....	5,5
Chlore.....	44,4
Oxygène.....	19,9

La formule



exige :

Carbone.....	30,2
Hydrogène.....	5,0
Chlore.....	44,7
Oxygène....	20,1

Iodhydrate de butylène, C⁸H⁸HIo.

L'acide iodhydrique en solution concentrée ou à l'état naissant agit comme un réducteur énergique sur certaines substances organiques. C'est ainsi que MM. Berthelot et de Luca ont pu transformer la glycérine en propylène iodé ; plus tard, M. Lautemann l'appliqua à la réduction de

certaines acides organiques, et, en dernier lieu, MM. Wanklyn et Erlenmeyer s'en sont servis pour préparer l'iodure d'hexyle au moyen de la mannite. L'étude de son action sur l'érythrite offrait donc un intérêt tout spécial. Comme il est nécessaire d'observer des précautions particulières pour arriver à des résultats certains, je décrirai avec quelques détails la manière dont j'obtiens la réduction de l'érythrite par l'acide iodhydrique.

Pour opérer cette réduction, j'introduis dans une cornue tubulée, munie d'un récipient ordinaire, 30 grammes d'érythrite parfaitement desséchée. Le mieux est de l'employer fondue. Je verse par la tubulure 350 à 400 grammes d'acide iodhydrique fumant; je ferme la tubulure avec un bouchon et je chauffe de manière à obtenir une distillation lente.

Il se dégage d'abord une petite quantité de gaz iodhydrique, qu'il est bon de recevoir dans l'eau pour n'en être pas incommodé. Puis la liqueur se fonce en couleur par suite de la mise en liberté d'une grande quantité d'iode. Bientôt le liquide entre en ébullition, et il passe, en même temps que de l'acide iodhydrique non décomposé, une substance huileuse qui se dépose au fond du récipient. Cette substance est l'iodhydrate de butylène brut.

Pour le purifier, il suffit de le décanter, de l'agiter avec une solution concentrée de potasse, et de le laver ensuite avec une grande quantité d'eau : le liquide ainsi obtenu ne possède que cette légère coloration jaunâtre qui appartient aux corps huileux humides.

Dans une expérience, 10 grammes d'érythrite m'ont donné 17 grammes d'iodhydrate de butylène brut humide.

Dans une autre expérience, avec 30 grammes d'érythrite j'ai obtenu un peu plus de 50 grammes du même produit.

La théorie indique 15 grammes pour le premier cas et 45 grammes pour le second.

Il est clair que l'excès de poids provient de l'eau interposée et de quelques impuretés qui peuvent souiller l'iodhy-

drate brut. On achève la purification en le laissant digérer sur le chlorure de calcium fondu, et en le soumettant à une seconde distillation.

Si l'opération a été bien conduite, il ne se dégage pendant cette rectification qu'une quantité d'iode très-peu considérable, en même temps qu'il se produit dans la cornue un léger dépôt charbonneux. Cette décomposition partielle est toujours due à une réduction incomplète de l'érythrite.

Dans ce cas, on agite la liqueur avec un peu de mercure, on décante et on distille une troisième fois; on l'obtient alors complètement incolore : mais au bout de quelque temps, sous l'influence de la lumière, il prend une légère teinte ambrée qui devient assez intense si l'exposition à la lumière est trop prolongée.

Il n'est pas nécessaire d'opérer la réduction de l'érythrite dans un courant d'acide carbonique; un appareil distillatoire ordinaire suffit.

La seule condition indispensable est la concentration de l'acide iodhydrique. L'acide dont je me sers a pour densité 1,99; chauffé à 40 degrés, il commence à perdre son gaz, qui se dégage en abondance à 55 degrés, température à laquelle le thermomètre reste stationnaire pendant un certain temps; puis le dégagement du gaz s'arrête et le thermomètre monte subitement à 126 degrés, température à laquelle la distillation de l'acide continue régulièrement. Le liquide qui passe alors a pour densité 1,700.

L'acide de densité 1,99 doit être conservé dans des flacons dont le bouchon est fortement ficelé à cause de la tension du gaz qui devient libre.

Je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisants en me servant d'acide iodhydrique de densité 1,700, c'est-à-dire bouillant à 126, tel que MM. Wanklyn et Erlenmeyer l'emploient pour la réduction de la mannite. Voici les résultats des expériences que j'ai faites avec cet acide.

L'acide de densité 1,700 donne avec l'érythrite un abon-

dant dépôt d'iode, et par la distillation on obtient aussi un liquide huileux qui paraît être l'iodhydrate de butylène; mais lorsqu'on l'agite avec la solution de potasse, on remarque que ce liquide conserve une couleur verdâtre, dont il est impossible de le débarrasser; par la distillation, il se décompose en grande partie en mettant en liberté une quantité considérable d'iode et avec production d'un dépôt charbonneux abondant dans la cornue; une petite portion du liquide échappe à la décomposition et distille, et l'on peut, à l'aide de rectifications nombreuses, obtenir en dernier lieu un liquide distillable sans décomposition, et qui est l'iodhydrate de butylène; mais en opérant ainsi, on perd la plus grande quantité du produit. C'est probablement pour avoir opéré avec un acide iodhydrique trop étendu que M. Stenhouse n'a pas pu obtenir l'iodhydrate de butylène pur.

Lorsque l'acide iodhydrique n'est pas assez concentré, on s'en aperçoit à la couleur verdâtre du produit obtenu. On peut, dans ce cas, parvenir à un bon résultat en distillant une seconde fois le produit obtenu avec l'acide iodhydrique. La décomposition s'achève, et l'on obtient encore une proportion satisfaisante d'iodhydrate de butylène. Cette distillation doit être également conseillée lorsque avec l'acide concentré la première distillation a été faite trop rapidement; mais alors on n'emploie la seconde fois qu'une très-petite quantité d'acide iodhydrique.

En résumé, cette préparation, ainsi que toutes celles du même genre, ne donnent des résultats satisfaisants qu'avec une solution d'acide iodhydrique saturée à 0 degré et employée en grand excès. Le seul inconvénient est le prix élevé de cet acide, malgré la préparation élégante de M. H. Sainte-Claire Deville si heureusement modifiée par M. Personne.

Dans le but de réduire la proportion de l'acide employé, nous avons fait, M. Salet et moi, quelques essais qui nous ont donné de très-bons résultats.

Il suffit, pour atteindre ce but, d'ajouter une petite quantité de phosphore rouge au mélange de l'acide et de la matière organique. Lorsque la réaction commence, l'iode qui devient libre régénère l'acide iodhydrique en présence de l'eau et du phosphore rouge, de sorte que la liqueur reste toujours saturée de gaz. La réduction se fait donc d'une manière complète; mais ce procédé présente un autre avantage : en se servant d'acide iodhydrique seul, l'iode qui se dépose rend la liqueur pâteuse, et la distillation devient difficile vers la fin de l'opération; avec le phosphore rouge, l'iode reste dissous en grande partie dans l'acide iodhydrique, et la liqueur restant fluide permet de terminer complètement la distillation (1).

L'iodhydrate de butylène est liquide à la température ordinaire, incolore lorsqu'il est récemment préparé; il possède une odeur étherée agréable. Sa densité à 0 degré est de 1,632, à 20 degrés elle est de 1,600 et à 30 degrés 1,584. J'ai déterminé son coefficient de dilatation de 0 à 90 degrés. Voici les nombres que j'ai obtenus :

0	degrés.	
0	à 10	0,009988
0	à 20	0,020316
0	à 30	0,030667
0	à 40	0,041653
0	à 50	0,053091
0	à 60	0,064904
0	à 70	0,076871
0	à 80	0,088495
0	à 90	0,101249

En calculant d'après ces nombres les densités à 20 et à 30 degrés, on trouve 1,5997 et 1,5836, nombres qui se confondent sensiblement avec 1,600 et 1,584, déterminés

(1) Sur l'emploi de l'acide iodhydrique en Chimie organique, par MM. V. de Luynes et G. Salet, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 1864, p. 166.

directement. Il bout à la température de 118 degrés sous la pression ordinaire. Sa densité de vapeur est de 6,597 à 202 degrés, et de 6,517 à 241 degrés. Voici les données de ces deux expériences :

I.

Température de l'air.....	11°,5
Température de la vapeur.....	202°
Excès du poids du ballon.....	0,968
Volume du ballon.....	0,266
Baromètre.....	0,743
Air restant.....	0
Densité trouvée.....	6,597
— calculée.....	6,327

II.

Température de l'air.....	12°
Température de la vapeur.....	241°
Excès du poids du ballon.....	0,864
Volume du ballon.....	0,271
Baromètre.....	0,743
Air restant.....	0
Densité trouvée.....	6,517
— calculée.....	6,327

L'iodhydrate de butylène est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'alcool et l'éther.

Il se colore fortement par son exposition à la lumière ; une température élevée le détruit en mettant de l'iode en liberté.

Le chlore le décompose ; de l'iode devient libre, et il se produit un composé doué d'une odeur aromatique d'une densité presque égale à celle de l'eau, bouillant vers 120 degrés, et qui paraît être le chlorure de butylène $C^8H^8Cl^2$.

Le brome l'attaque avec énergie ; il se dégage de l'iode et de l'acide bromhydrique. Il est nécessaire de chauffer un peu pour achever la réaction. Lorsque le dégagement de gaz bromhydrique a cessé, on traite la liqueur par une so-

lution concentrée de potasse; il se sépare un liquide huileux qu'on lave à l'eau et qu'on distille après l'avoir desséché sur le chlorure de calcium fondu.

Le liquide ainsi obtenu est incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, plus dense que l'eau; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il bout intégralement à la température de 158 degrés sous la pression ordinaire; à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

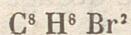
I. 0^{gr},474 de matière ont donné 0,385 d'acide carbonique et 0,175 d'eau.

II. 0^{gr},213 de matière ont donné 0,369 de bromure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

Carbone.....	22,15
Hydrogène.....	4,05
Brome.....	73,8

La formule



exige :

Carbone.....	22,27
Hydrogène.....	3,70
Brome.....	74,0

Ce corps n'est donc autre chose que le bibromure de butylène; il constitue d'ailleurs le seul produit de sa réaction.

Une solution aqueuse de potasse est sans action sur l'iodhydrate de butylène; mais, en solution alcoolique, la potasse l'attaque. Il y a production d'iodure de potassium, et il se forme, entre autres produits, du butylène qui se dégage en chauffant la liqueur.

Le sodium le décompose lentement à la température de l'ébullition.

L'acide azotique fumant l'attaque avec violence; il se dépose de l'iode, et il se forme un composé particulier dont la vapeur irrite très-fortement les yeux.

Il réagit à la température ordinaire sur l'acétate d'argent avec une très-grande énergie ; la température du mélange s'élève fortement ; il y a formation d'iodure d'argent, et il se produit un gaz et un liquide bouillant vers 114 degrés : le gaz est du butylène et le corps liquide est de l'acétate de butylène. Cette réaction est tout à fait différente de celle qui a lieu lorsqu'on mélange de l'iodure de butyle et de l'acétate d'argent. Dans ce dernier cas, l'iodure n'agit sur l'acétate que sous l'influence de la chaleur ; il n'y a pas de butylène mis en liberté, et l'on n'obtient que de l'acétate de butyle et de l'iodure d'argent. Il existe donc entre l'iodhydrate de butylène et l'iodure de butyle une différence de même ordre que celle que M. Wurtz a signalée le premier entre l'iodhydrate d'amylène et l'iodure d'amyle.

L'iodhydrate de butylène réagit sur l'oxyde d'argent humide, mais moins énergiquement que sur l'acétate ; il est nécessaire de chauffer pour achever la réaction. Il se forme de l'iodure d'argent ; il se dégage du butylène, et l'on obtient un liquide très-complexe dans lequel se trouve l'hydrate de butylène.

Soumis à l'analyse, l'iodhydrate de butylène a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr}, 203 de matière ont donné 0,192 d'acide carbonique et 0,100 d'eau.

II. 0^{gr}, 360 de matière ont donné 0,340 d'acide carbonique et 0,165 d'eau.

III. 0^{gr}, 466 de matière ont donné 0,443 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

IV. 0^{gr}, 164 de matière traitée par la chaux ont donné 0,210 d'iodure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	25,8	25,8	25,9	»
Hydrogène.....	5,5	5,1	5,2	»
Iode.....				69,1

La formule



exige :

Carbone.....	26,1
Hydrogène.....	4,9
Iode.....	69

Pour contrôler ces résultats d'analyse, ainsi que la véritable nature de ce composé, j'ai eu recours à la synthèse. A cet effet, j'ai fait passer du butylène bien pur dans une solution d'acide iodhydrique saturée de gaz à 0 degré; le butylène a été absorbé, et il s'est bientôt formé deux couches : la couche inférieure était la solution concentrée d'acide iodhydrique; le liquide qui formait la couche supérieure a été recueilli, traité par la solution de potasse, desséché sur le chlorure de calcium et distillé. Il possède les propriétés suivantes :

Il est incolore, mais il devient coloré sous l'influence de la lumière; il bout à la température de 118 degrés; il a la même odeur que le composé dérivé de l'érythrite; il réagit à la température ordinaire sur l'acétate d'argent, en produisant de l'iodure d'argent, du butylène, et un corps liquide possédant exactement la même odeur que l'acétate de butylène dérivé de l'iodure de l'érythrite.

A l'analyse cet iodhydrate a donné les résultats suivants :

0^{gr}, 399 de matière ont donné 0,378 d'acide carbonique et 0,188 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

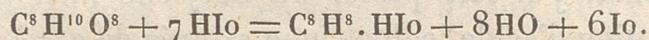
		Calculé.
Carbone	25,8	26,1
Hydrogène	5,2	4,9
Iode	"	69

Ce corps est donc identique avec le composé dérivé de l'érythrite.

J'ai étudié comparativement les propriétés de l'iodure de

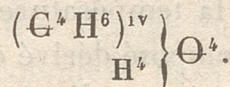
butyle de M. Wurtz : il bout à la même température que l'iodhydrate, mais il ne réagit sur l'acétate d'argent que sous l'influence de la chaleur; il ne se forme pas de butylène, et l'acétate obtenu possède une odeur de fruits caractéristique totalement différente de celle de l'acétate dérivé de l'iodhydrate.

La réaction de l'acide iodhydrique sur l'érythrite peut se représenter de la manière suivante :

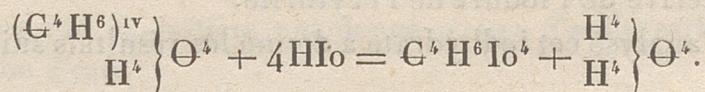


Dans la notation typique et suivant la théorie de M. Wurtz cette réduction aurait lieu en deux phases distinctes.

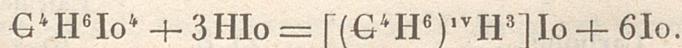
L'érythrite dérive du type eau quatre fois condensée $\left. \begin{matrix} \text{H}^4 \\ \text{H}^4 \end{matrix} \right\} \Theta^4$ dans laquelle 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical tétratmique C^4H^6 . La formule est donc



Par l'action de l'acide iodhydrique il se forme d'abord un tétraiodure du radical C^4H^6 ,



Le tétraiodure formé réagit ensuite sur une nouvelle quantité d'acide iodhydrique libre et donne



Quelle que soit la manière dont l'iodhydrate de butylène soit engendré, comme il constitue le seul produit de la réaction, sa formation conduit à représenter l'érythrite par la formule



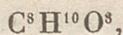
Le butylène proviendrait du radical C^4H^6 sur lequel se seraient fixés 2 équivalents d'hydrogène de l'acide iodhydrique. On sait qu'une transformation analogue a été réalisée pour la glycérine par M. Simpson (1) qui a démontré que l'iodure d'allyle C^6H^5Io décomposait l'acide iodhydrique en fixant 2 équivalents d'hydrogène pour donner l'iodure de propyle C^6H^7Io .

D'après la formule $C^8H^{10}O^8$ l'érythrite doit être considérée comme un alcool tétratomique.

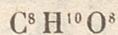
Une autre considération vient à l'appui de cette manière de voir. Les recherches de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que les divers alcools s'unissent aux acides suivant des proportions à peu près fixes et qui dépendent principalement des équivalents. Si l'on fait réagir, par exemple, des équivalents égaux d'un alcool d'atomicité quelconque et d'un acide, la proportion limitée d'acide neutralisé sera comprise en général entre 65 et 70 centièmes du poids total de l'acide.

M. Berthelot a déduit de là un moyen de déterminer l'équivalent d'un alcool lorsqu'il s'agit, par exemple, de choisir entre deux formules dont l'une serait double de la première. Sa méthode consiste à faire réagir sur un équivalent d'acide divers poids de l'alcool et à chercher quel est celui qui donne lieu à une neutralisation d'acide comprise entre 65 et 70 centièmes.

Or, si l'on chauffe un équivalent d'acide acétique avec un poids d'érythrite représenté par la formule

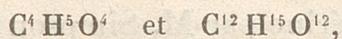


on trouve, lorsque la limite est atteinte, que le poids d'acide neutralisé s'élève aux 69 centièmes du poids total de l'acide, ce qui indique que la formule



(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIX, p. 383.

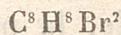
représente un équivalent d'érythrite. Si l'on avait répété la même expérience sur les poids d'érythrite représentés par les formules



on aurait trouvé pour la proportion d'acide saturé un poids plus faible dans le premier cas et plus fort dans le second cas et voisin de 75 centièmes (1).

Butylène, C⁸H⁸.

Le butylène a été peu étudié jusqu'ici à l'état de liberté; sa présence a été signalée parmi les produits de décomposition d'un grand nombre de substances organiques par la chaleur (2); c'est principalement à l'état de bibromure



qu'il a été séparé des divers carbures d'hydrogène qui se forment en même temps que lui.

Préparation. — On obtient le butylène en décomposant l'iodhydrate de butylène par l'acétate d'argent ou par une solution alcoolique de potasse. L'emploi de l'acétate d'argent offre plus d'avantage parce qu'il permet de préparer en même temps l'acétate de butylène.

On introduit dans un tube en verre vert un peu épais 20 grammes d'acétate d'argent cristallisé; on effile le tube en entonnoir, et on y verse 20 grammes d'iodhydrate de butylène. On ferme le tube le plus rapidement possible et on l'abandonne à lui-même.

(1) BERTHELOT, Sur la diagnose des alcools, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXVIII, p. 361.

(2) FARADAY, *Philosophical Transactions*, 1825, p. 440. — CAHOURS, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 142. — KOLBE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 258. — WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LI, p. 84. — BERTHELOT, *Même recueil*, t. LIII, p. 163. — BOUCHARDAT, *Journal de Pharmacie*, t. XXIII, p. 451.

On prépare ainsi un certain nombre de tubes en ayant soin de les fermer immédiatement après l'introduction du liquide (1).

Aussitôt que l'iodhydrate de butylène est en contact avec l'acétate d'argent, ce dernier jaunit par suite de la formation d'iodure d'argent; la température s'élève au point qu'il est impossible de tenir le tube à la main, et une vive ébullition se manifeste à l'intérieur.

Lorsque les tubes sont refroidis, ce qui a lieu au bout d'une heure ou deux, la réaction est complètement terminée; ils renferment alors un mélange d'acétate de butylène et de butylène.

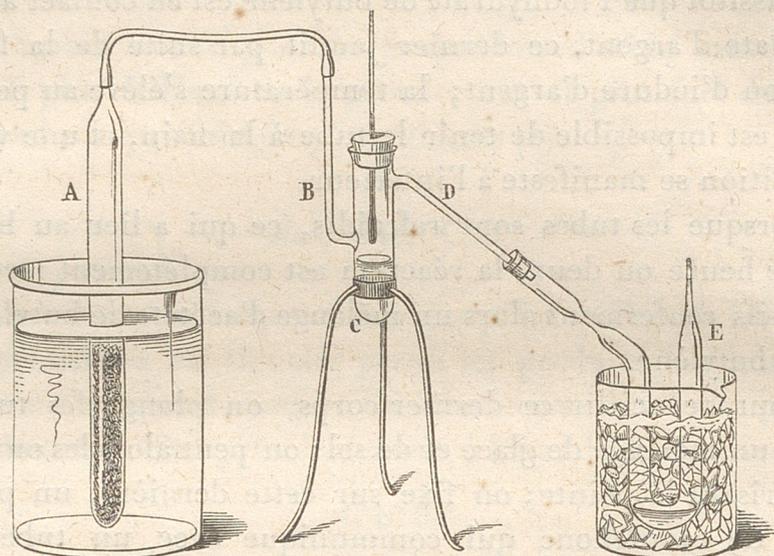
Pour recueillir ce dernier corps, on plonge les tubes dans un mélange de glace et de sel; on peut alors les ouvrir en brisant la pointe; on fixe sur cette dernière, un petit tube de caoutchouc qui communique avec un tube en verre effilé plongeant dans un autre tube refroidi par un mélange de glace et de sel. Il suffit alors de chauffer avec la main le tube qui renferme le butylène, pour que celui-ci distille et vienne se condenser dans le tube récipient; mais comme le butylène se dissout bien dans l'acétate de butylène, il est nécessaire, vers la fin de l'opération, d'élever la température vers 40 ou 50 degrés pour dégager tout le gaz.

On remplit ainsi des petits tubes de $\frac{1}{2}$ à 1 centimètre cube de butylène liquéfié. Lorsqu'on veut le recueillir à l'état de gaz, on refroidit ces tubes, et, lorsqu'ils sont ouverts, la chaleur de la main suffit pour volatiliser complètement le liquide; le gaz est recueilli à l'aide d'un tube abducteur sur l'eau ou sur le mercure.

Pour déterminer le point d'ébullition du butylène, en évitant les transvasements qui font perdre une si grande

(1) Il faut avoir soin de fermer les tubes en effilant un peu la pointe.

quantité de ces produits volatils, voici comment j'ai opéré. Les tubes A renfermant le butylène et l'acétate communi-quaient avec un petit récipient BCD plongé dans un mé-



lange réfrigérant et muni d'un thermomètre. Le gaz arrivait par le tube B et se liquéfiait en C; lorsque tout le gaz s'était condensé en C, je fermais avec une pince le caoutchouc; j'enlevais le mélange réfrigérant, et, en chauffant la partie C avec la main, le liquide entrait en ébullition, et sa vapeur, sortant par le tube D, allait se condenser dans des récipients convenablement refroidis E.

Ainsi préparé, le butylène présente les caractères suivants :

Il est gazeux à la température ordinaire.

Il possède une odeur alliagée très-prononcée.

Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau; l'alcool absolu le dissout assez bien, mais c'est dans l'éther qu'il est le plus soluble. La solution étherée, étendue d'alcool, puis d'eau, laisse dégager le gaz avec une effervescence extrêmement vive.

Il est facilement liquéfiable par le froid; il se présente

sous l'état d'un liquide incolore, possédant la même odeur que le gaz. Son point d'ébullition est de + 3 degrés.

Soumis à la basse température produite dans le vide par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il prend l'état solide. Il forme alors une masse blanche, confusément cristallisée, et qui se liquéfie avec une grande rapidité aussitôt qu'elle est retirée du mélange réfrigérant

Il brûle avec une flamme rouge bordée de bleu et fuligineuse.

L'acide acétique cristallisable l'absorbe en assez grande proportion; il ne paraît pas former avec lui de combinaison définie; une partie du gaz devient libre par l'addition de l'eau. M. Berthelot a déjà observé que le propylène se comporte d'une manière analogue avec l'acide acétique.

L'acide sulfurique concentré dissout totalement le butylène en se colorant en jaune. La liqueur, étendue d'une quantité d'eau suffisante, se trouble, et il se sépare un liquide moins dense, doué d'une odeur agréable et qui se rassemble à la surface.

Lorsqu'on fait passer du butylène dans une solution saturée à 0 degré d'acide iodhydrique, il est rapidement absorbé, et il se produit de l'iodhydrate de butylène C^8H^8HI bouillant à 118 degrés, et dont j'ai donné plus haut la composition.

Le brome le dissout complètement en dégageant beaucoup de chaleur. En traitant le produit de la réaction par une solution de potasse, lavant et desséchant sur le chlorure de calcium, j'ai obtenu un liquide incolore doué d'une odeur aromatique et bouillant intégralement à la température de 158 degrés. Ce liquide constitue d'ailleurs le seul produit de la réaction.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

I. 0^{gr}, 164 de matière ont donné 0,135 d'acide carbonique et 0,061 d'eau.

II. 0^{gr}, 260 de matière ont donné 0, 211 d'acide carbonique et 0, 095 d'eau.

III. 0^{gr}, 332 de matière ont donné 0, 580 de bromure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	C ⁸ H ⁸ Br ² .
Carbone.	22,4	22,2		22,3
Hydrogène.	4,1	4,1		3,7
Brome.			74,3	74,0

Acétate de butylène, C¹²H¹²O⁴.

Préparation. — L'acétate de butylène reste mélangé avec l'iodure d'argent dans les tubes où l'on a fait réagir l'iodhydrate de butylène sur l'acétate d'argent. Après avoir retiré le butylène, on fait tomber le contenu de chaque tube dans une cornue tubulée et l'on distille. Le produit de la distillation est agité avec de l'eau légèrement alcaline; il se sépare un liquide moins dense, qu'on lave avec un peu d'eau froide, et qu'on sèche sur le chlorure de calcium fondu. Ce liquide est l'acétate de butylène.

L'acétate de butylène est incolore, doué d'une odeur aromatique agréable et pénétrante, mais complètement différente de l'odeur de fruits si accentuée de l'acétate de butyle.

Il bout de 111 à 113 degrés sous la pression extérieure. A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0^{gr}, 292 de matière ont donné 0, 658 d'acide carbonique et 0, 287 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	C ¹² H ¹² O ⁴ .
Carbone.	61,5	62,1
Hydrogène.	10,9	10,3

Hydrate de butylène, C⁸H¹⁰O².

Préparation. — J'ai préparé ce composé par deux méthodes différentes :

1° On introduit dans des tubes de verre de l'iodhydrate de butylène avec la quantité d'oxyde d'argent précipité humide nécessaire pour le décomposer. Les tubes étant fermés, la formation d'iodure d'argent a lieu, mais lentement; il est nécessaire de chauffer au bain-marie pendant quelque temps pour achever la réaction. On refroidit les tubes dans un mélange réfrigérant avant de les ouvrir; lorsqu'ils sont ouverts, on peut, en les chauffant légèrement, en extraire d'abord du butylène; puis le résidu est introduit dans une cornue en verre, et l'on distille en refroidissant bien le récipient. Il passe avec l'eau un liquide moins dense qui surnage, en même temps qu'il se dégage une certaine quantité de butylène retenu en dissolution dans le liquide, et qui rend la condensation des vapeurs plus difficile. Le liquide séparé de l'eau est desséché sur du chlorure de calcium. Lorsqu'on le distille au thermomètre, on remarque d'abord qu'il paraît bouillir sans que rien se condense dans le récipient. Cet effet est dû au butylène resté encore en dissolution, et qui est retenu avec une grande force par le liquide. L'ébullition commence vers 95 degrés, et la température s'élève à la fin vers 120 degrés; on recueille ce qui passe de 95 à 100 degrés; ce produit constitue de l'hydrate de butylène presque pur. A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0^{gr}, 212 de matière ont donné 0,508 d'acide carbonique et 0,255 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

		Calcul
Carbone	65,3	64,9
Hydrogène	13,4	13,5

L'analyse du produit, bouillant de 105 à 110 degrés, a donné les nombres suivants :

0^{gr}, 209 de matière ont donné 0,540 d'acide carbonique et 0,263 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

Carbone.....	70,5
Hydrogène.	14,0

La présence de ces produits plus riches en carbone explique l'excès de carbone trouvé dans l'analyse de l'hydrate de butylène. Je n'ai pas eu à ma disposition une quantité de matière suffisante pour la purifier convenablement par des rectifications répétées. En effet, lorsqu'on traite l'iodhydrate de butylène par l'oxyde d'argent, une grande partie du produit se transforme en butylène qui se dégage; une autre partie du butylène se dégage pendant la distillation en entraînant probablement une partie des vapeurs d'hydrate de butylène, de sorte qu'en opérant même sur des proportions considérables d'iodhydrate, on arrive en résumé à un rendement très-faible en alcool.

2° La saponification de l'acétate de butylène par la potasse constitue le meilleur mode de préparation de l'hydrate de butylène.

On introduit l'acétate avec une solution concentrée de potasse dans des tubes fermés, et on les chauffe à 100 degrés pendant trente heures environ en ayant soin de les agiter souvent. La liqueur jaunit un peu pendant l'opération. Lorsqu'on ouvre les tubes, il ne se dégage aucun gaz. On enlève avec une pipette le liquide qui surnage et qui est l'hydrate de butylène; on distille ensuite les liqueurs potassiques de manière à recueillir le cinquième environ de leur volume; on sépare ainsi une certaine quantité d'hydrate de butylène retenu en dissolution. Le produit est lavé avec un peu d'eau saturée de carbonate de potasse et desséché sur du carbonate de potasse récemment fondu. On distille ensuite avec un petit fragment de sodium pour enlever les dernières traces d'humidité.

L'hydrate de butylène ainsi obtenu est un liquide inco-

lore possédant une odeur forte tout à fait différente de celle de l'acétate. Sa saveur est brûlante.

Il est notablement soluble dans l'eau ; on doit donc éviter de le laver avec de l'eau pure.

Le carbonate de potasse le sépare de la solution aqueuse. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La densité à 0 degré est 0,85. Il bout sous la pression ordinaire de 96 à 98 degrés.

Il est combustible et brûle avec une flamme assez éclatante.

Il dissout le chlorure de calcium.

Il absorbe le gaz iodhydrique avec élévation de température ; par l'addition de l'eau, il se sépare un liquide huileux, possédant la même odeur et la même propriété que l'iodhydrate de butylène ; cet iodhydrate au contact de l'acétate d'argent se dédouble en butylène et en acétate de butylène. L'expérience se fait facilement avec le tube recourbé ABC ; on introduit en ABC l'acétate d'argent, et



après avoir versé l'iodhydrate, on bouche l'extrémité B avec le doigt, et l'on chauffe très-légèrement ; le butylène se dégage et peut être enflammé à l'extrémité effilée du tube.

L'alcool butylique de fermentation traité de la même manière donne un iodure identique à l'iodure de butyle, et qui ne réagit que lentement sur l'acétate d'argent sans donner de traces de butylène.

Le brome attaque l'hydrate de butylène avec énergie à la température ordinaire. Si l'on opère à une basse température, on obtient un liquide plus dense que l'eau, irritant

fortement les yeux, qui commence à bouillir vers 110 degrés; le thermomètre monte ensuite jusqu'à 158 degrés.

Chauffé dans des tubes clos pendant quatre à cinq heures à 250 degrés, il s'est séparé en butylène et en eau. Le volume de l'eau est très-faible relativement à celui du butylène. Cette eau renferme une certaine quantité d'hydrate non décomposé et quelquefois un peu d'acide acétique, lorsque l'hydrate n'a pas été complètement séparé de l'acétate. En ouvrant les tubes dans la glace et les chauffant ensuite avec la main, j'ai isolé le butylène dont j'ai constaté toutes les propriétés.

On voit, par ce qui précède, que l'hydrate de butylène présente avec l'alcool butylique des différences analogues à celles que M. Wurtz a signalées le premier entre l'alcool amylique et l'hydrate d'amylène. Il est intéressant de remarquer que les points d'ébullition de l'hydrate de butylène et de l'alcool butylique sont beaucoup plus rapprochés que ceux de l'hydrate d'amylène et de l'alcool amylique.

0^{gr},220 de matière ont donné 0,519 d'acide carbonique et 0,275 d'eau.

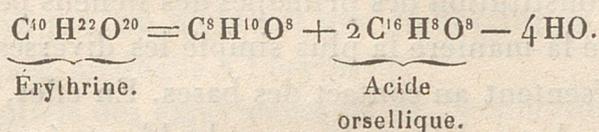
Ce qui donne :

	Trouvé	Théorie.
Carbone.	64,33	64,86
Hydrogène.	13,88	13,51

SUR LE RÔLE QUE JOUE L'ÉRYTHRITE DANS LES PRINCIPES IMMÉDIATS DE CERTAINS LICHENS.

Les premières idées théoriques sur ce sujet sont dues à M. Berthelot. Après avoir constaté la manière dont l'érythrite se comporte dans ses réactions vis-à-vis des acides oxygénés, il en conclut que ce corps jouait dans ces combinaisons le rôle d'un alcool polyatomique. Il fut conduit dès lors à assimiler l'érythrine ou acide érythrique à un éther composé provenant de l'action de l'acide orsellique sur l'érythrite.

En effet, l'érythrine peut se représenter par la formule suivante :



Elle constituerait dans cette hypothèse l'érythrite diorsellique.

Cette formule exigerait en centièmes :

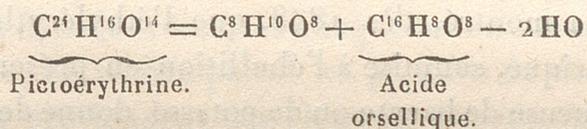
Carbone.....	56,87
Hydrogène.	5,2

M. Stenhouse a trouvé :

Carbone.....	56,98
Hydrogène.	5,5

Cette manière de voir est donc conforme aux résultats de l'analyse.

En faisant agir sur le produit précédent une solution d'eau de baryte, M. Stenhouse a obtenu un produit très-curieux qu'il a appelé *picroérythrine* et qui peut être considéré comme de l'érythrite unie à 1 équivalent d'acide orsellique moins 2 équivalents d'eau :



Cette formule exigerait :

Carbone.....	52,94
Hydrogène.	5,91

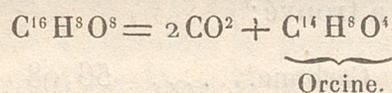
M. Stenhouse a trouvé :

Carbone.....	53,15
Hydrogène.	6,0

Dans cette réaction on peut isoler l'acide orsellique qui

s'est uni à la baryte. La microérythrine serait donc de l'érythrite monorsellique.

Cette constitution des principes des lichens permet d'expliquer de la manière la plus simple les diverses réactions qu'ils présentent au contact des bases. En effet, sous l'influence des bases, l'érythrine se redouble en érythrite et en acide orsellique ; elle subit donc un dédoublement comparable à celui qui résulte de la saponification des corps gras. A la vérité on ne peut pas isoler ainsi l'acide orsellique, mais cela tient à l'extrême facilité avec laquelle il abandonne son acide carbonique en présence des bases, pour se transformer en orcine



L'eau seule peut opérer ce dédoublement de l'érythrine, surtout si l'on opère sous pression, comme je l'ai vérifié au moyen de l'appareil que j'ai décrit plus haut.

Il n'est question ici que des lichens tels que les *Roccella fuciformis*, *Montagnei*, etc., qui donnent l'érythrine.

L'érythrine se dédouble donc à la manière des éthers composés et dans les mêmes circonstances.

Dans un travail publié en 1862 (1), M. Stenhouse rappelle qu'il a montré, dès 1848, que l'éthylérythrine, ou éther érythrique, soumise à l'ébullition en présence d'une solution aqueuse de baryte ou de potasse, donne de l'alcool, de l'érythrite et de l'orcine.

Dans les mêmes circonstances, l'acide lécanorique (principe colorable de divers lichens du genre *Lecanora*, etc.), ne donne que de l'orcine. Mais lorsqu'on fait bouillir son éther avec de la chaux ou un alcali, il se forme, suivant M. Stenhouse, indépendamment de l'orcine, de l'érythrite $C^8H^{10}O^8$. Le groupe éthylique de l'éther lécanorique ou

(1) *Proceedings of the Royal Society*, p. 263, 3 octobre 1862.

alpha-orsellique paraît donc jouer un certain rôle dans la production de l'érythrite. Si l'on remplace l'éthyle par du méthyle, et si on soumet à l'action des alcalis l'éther méthyllécanorique, on n'obtient que de l'orcine et pas trace d'un composé analogue à l'érythrite.

Les résultats des expériences de M. Stenhouse me semblent en désaccord avec toutes les réactions présentées par les acides érythrique et lécanorique.

En effet, les principes immédiats des lichens (1) peuvent se rapporter à deux types bien distincts : l'un, l'acide érythrique ou érythrine, et qui se dédouble sous l'influence prolongée des bases en érythrite, en orcine et en acide carbonique; l'autre, qui est l'acide lécanorique ou orsellique, et qui, au contact des bases, ne donne que de l'acide carbonique ou de l'orcine, sans trace d'érythrite.

Or, l'érythrine ou acide érythrique, qui est le seul principe susceptible de fournir l'érythrite, donne, lorsqu'on le décompose par la chaux d'après la méthode indiquée au commencement de ce travail, de l'orcine et de l'érythrite qui sont dans des proportions rigoureusement constantes et qui se rapprochent beaucoup de celles qu'indique la formule de l'érythrine $C^{40}H^{22}O^{20}$ (2). De plus, j'ai traité l'érythrine par l'acide iodhydrique concentré, et j'ai obtenu entre autres produits de l'iodhydrate de butylène; or, on sait que, dans les réactions auxquelles on soumet les éthers composés, on trouve parmi les produits de décomposition ceux qui proviennent des éléments constitutifs de l'éther composé, comme si ces éléments étaient isolés. Ainsi M. Lautemann (3) a démontré que l'acide iodhydrique con-

(1) Des lichens à orseille.

(2) La théorie indique : orcine, 67,02; érythrite, 32,98. J'ai trouvé : orcine, 69,7; érythrite, 30,3. L'érythrite est calculée par différence; et comme l'orcine contient toujours un peu d'eau et de matière colorante, on s'explique ainsi la différence obtenue.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 13 (nouvelle série,

centré transformait l'essence de *Gaultheria procumbens* en acide salicylique et en iodure de méthyle. D'autre part, l'acide lécanorique (extrait du *Lecanora tartarea*, *Variolaria*, etc.) ne donne, lorsqu'on le traite par la chaux, aucune trace d'érythrite, et ne fournit pas d'iodhydrate de butylène avec l'acide iodhydrique. Ces faits me semblent bien prouver que la constitution de l'érythrine ou acide érythrique est analogue à celle des éthers composés, des corps gras par exemple, et que l'érythrite y préexiste par ses éléments au même titre que l'alcool méthylique dans l'essence de *Gaultheria* et que la glycérine dans les corps gras.

t. XLIX), janvier 1863. — *Bulletin de la Société de Chimie de Paris*, 1863, p. 263.

Vu et approuvé,

Le 5 juillet 1864.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 8 juillet 1864.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

I. Étude des dilatations des corps solides, liquides et gazeux.

II. Détermination des indices de réfraction.

Vu et approuvé,

Le 5 juillet 1864.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer,

Le 8 juillet 1864.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

A. MOURIER.

