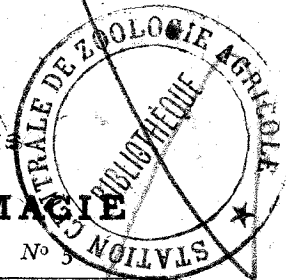


UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année 1923-1924



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DE LA CIRE D'ABEILLES

THÈSE pour l'obtention du Diplôme de docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 28 février 1924

PAR

Georges DAMOY

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

API
THE
DAM

JURY:

MM. BOUGAULT, *Président.*
DÉLÉPINE, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé*



PARIS
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, BOULEVARD SAINT-MICHEL

1924



PI
HE
AM

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. *, O. I.
PERROT, *Assesseur*, O. *, O. I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, O. I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. *, O. I.	Botanique Générale.
VILLIERS, C. *, O. I.	Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. *, O. I.	Chimie minérale.
RADAIS, O. *, O. I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *, O. I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, O. I.	Histoire Naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, *, O. I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, O. I.	Physique.
GRIMBERT, O. *, O. I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, O. I.	Pharmacie Chimique.
DELÉPINE, O. *, O. I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, O. *, O. I.	Toxicologie.
BOUGAULT, *, O. I.	Pharmacie galénique.

Doyens Honoraires: MM. GUIGNARD, C. *, O. I. et H. GAUTIER, O. *, O. I.
Professeur honoraire: M. MOUREU, O. *, O. I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILY, *, O. I.	Minéralogie.
Marc HONORAT, *, O. I.	Législation Déontologie Pharmaceutiques.
LUTZ, *, O. I.	Cryptogamie.
GUENIN, *, O. I.	Botanique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, O. I.	MM. GUERIN, *, O. I.	MM. LAUNOY, *, O. I.
DAMIENS, O. I.	LUTZ, *, O. I.	HERISSEY, *, O. I.
TASSILY, *, O. I.	GORIS, *, O. I.	

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUÉS

MM. DEFACQZ, *, O. I.	Chimie Générale.
COUSIN, C. *, O. I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, O. I.	Micrographie.
LEROUX, O. I.	Physique.
DEVAL, O. I.	Microbiologie.
FRANÇOIS, *, O. I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef: M. BARRAU-DIHIGO, O. I.

*A Messieurs le Professeur Bourcier
Professeurs au Muséum.
Membre de l'Institut
Très respectueux hommage
J. M. P.*

A MONSIEUR A. GASCARD

Pharmacien des Hôpitaux de Rouen
Professeur à l'École de Médecine et de Pharmacie
Professeur à l'École Supérieure des Sciences et des Lettres
Chevalier de la Légion d'Honneur

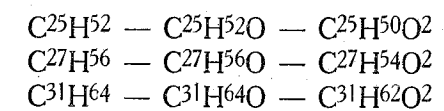
Hommage de vive gratitude

A LA MÉMOIRE
DE MES GRANDS PARENTS
M. ET M^{me} CELLIER

INTRODUCTION

M. le Professeur Gascard ayant constaté que l'acide cérotique de la Cire de Chine a bien la formule $C_{27}H_{54}O_2$, trouvée par Brodie, nous a proposé de rechercher si cet acide existe dans la cire d'abeilles, comme le pensait cet auteur, et de reprendre l'étude de l'acide de M. Marie, qui, désigné sous le même nom, doit être différent, puisqu'il fond à $77^{\circ},8$ au lieu de $82^{\circ},5$ et que d'après ce chimiste sa formule serait $C_{25}H_{50}O_2$.

Au cours de nos recherches, nous avons été amenés à étudier les carbures, les alcools et les acides de la cire d'abeilles et ayant constaté la présence des séries :



nous nous sommes demandés, si la série en C_{29} ne s'y trouverait pas également et nous sommes arrivés à l'isoler.

Afin d'établir ces différents points, nous avons utilisé, pour les séparations, les cristallisations fractionnées avec filtration à températures fixes, sans évaporation du dissolvant, selon la

méthode suivie par M. Gascard. Nous avons fait varier le dissolvant et la température.

Pour établir les formules, nous n'avons pas employé la combustion tout à fait impuissante pour des corps à poids moléculaire aussi élevé. Le titrage acidimétrique, le dosage de l'argent dans les sels d'argent, le dosage de l'iode dans les iodures alcooliques, la détermination des indices de saponification des éthers acétiques, enfin la transformation des alcools en acides, ont été utilisés dans ce but.

Ces méthodes donnent de bons résultats pour la détermination des poids moléculaires, à condition que les corps analysés soient suffisamment purs, ce qui est la grande difficulté du problème.

Dans cet exposé, afin d'abrèger, nous n'avons pas suivi l'ordre des expériences et nous grouperons les corps isolés en trois classes : carbures, alcools, acides. Nous n'entrerons pas non plus dans le détail de toutes les filtrations, nous contentant de donner quelques tableaux résumant les opérations. Enfin, pour simplifier, nous réunirons dans un seul chapitre la description succincte des méthodes employées.

Pour la bibliographie, nous avons établi deux tables, l'une chronologique, l'autre alphabétique : des numéros de références en caractères gras placés dans le texte renverront à la première de ces tables.

Nous adopterons l'ordre suivant :

- I. HISTOIRE CHIMIQUE DE LA CIRE D'ABEILLES.
- II. TECHNIQUE ET MÉTHODES.
- III. ORIGINE DES MÉLANGES AYANT SERVI A L'EXTRACTION DES CARBURES, ALCOOLS ET ACIDES.
- IV. CARBURES.
- V. ALCOOLS.
- VI. ACIDES.
- VII. FORME CRISTALLINE.

CONCLUSIONS.
TABLES BIBLIOGRAPHIQUES.

Ces recherches ont été faites à l'École des Sciences de Rouen, dans le laboratoire de M. le Professeur Gascard, qui n'a cessé de nous encourager, de nous prodiguer ses conseils, de mettre à notre disposition son expérience en cette question et qui nous a fourni la matière première utilisée dans ce travail. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre vive gratitude.

Nous remercions également, M. le Directeur Lelievre, qui, en nous facilitant l'accès de l'École des Sciences, nous a permis d'effectuer ce travail.

Nous avons présenté nos premiers résultats à M. le Professeur Bougault, qui, après nous avoir vivement encouragé et aidé de ses précieux conseils, a bien voulu accepter la présidence de cette thèse. Qu'il nous soit permis de lui exprimer l'hommage de nos sentiments respectueux et reconnaissants.

CHAPITRE I

HISTOIRE CHIMIQUE DE LA CIRE D'ABEILLES

La première analyse de la cire d'abeilles fut faite par Lavoisier (2), qui, en 1784, dans ses expériences sur la combustion, lui donne la composition suivante, rapportée à une livre de cire.

Substance carbonneuse 13 onces 1 gros 23 grains.
Gaz inflammable de l'eau 2 onces 6 gros 49 grains.

A peu près à la même époque, Baumé (1) en indique sommairement quelques caractères physiques et Pearson (3), dans un rapide examen, en dose la quantité de carbone, en même temps qu'il signale sa solubilité dans l'alcool bouillant.

Dès le début du 19^e siècle, les chimistes commencent à étudier la composition de la cire. Fourcroy (4) en 1801 et Chaptal (5) en 1803, dans des recherches parallèles arrivent à des conclusions identiques : « La cire des abeilles qui tire son origine du pollen des anthères peu altéré, n'est qu'une huile fixe concrétée par la proportion d'oxygène qu'elle renferme (4). » Ils la considèrent donc comme saponifiable, et insoluble dans l'alcool ;

tandis qu'au contraire John Bostock (6), la reconnaît soluble, et que Frédéric John (8) ne la trouve qu'incomplètement soluble dans le même dissolvant. D'après ce dernier, l'alcool la sépare en deux parties ; l'une la myricine (13%, il la croit identique à la cire de *myrica cerifera*) insoluble même à l'ébullition ; l'autre la cérine (80 %) soluble à chaud et précipitant par refroidissement. Cette opinion n'est d'ailleurs admise ni par Chevreul (13), ni par Gay-Lussac (20).

Celui-ci, en 1811, semblant considérer la cire comme un principe défini, en fait le premier l'analyse élémentaire (7) ; et pendant les trente années suivantes, cette méthode d'analyse va rester le moyen d'étude de beaucoup de chimistes. Les uns partageant l'opinion de Gay-Lussac : Bérard (9) (1817), de Saussure (10) (1820), Andrews (12) (1823) opèrent sur la cire totale, les autres : Ettling (18), Opermann (19) (1832), Hess (22) (1838) analysent en plus la myricine et la cérine. Les procédés de combustion diffèrent, mais les résultats ne présentent plus actuellement aucun intérêt. Ainsi, de Saussure considère la cire comme un mélange d'oxygène et de gaz oléfiant, tandis qu'Andrews en fait une combinaison de ce dernier gaz avec de l'oxyde de carbone.

Pendant cette même période, Julia (11) en 1821, étudie l'action des acides sur la cire ; Gay-Lussac (17) en 1828 reconnaît que le chlore s'y combine avec dégagement de gaz chlorhydrique, et Chevreul (13) la saponifie en partie (34,6 % d'acides gras ; 76,77 % de matières insaponifiables). En 1827, Boudet et Boissenoit (16) reprennent cette étude de la saponification en opérant non sur la cire totale comme Chevreul, mais séparément sur la myricine et la cérine. D'ailleurs, pour eux, la myricine n'est pas insoluble dans l'alcool (solubilité l p. 200). Ces auteurs employant une solution aqueuse de potasse, ne peuvent saponifier que la cérine, et encore incomplètement ; ils signalent l'absence

de la glycérine dans les produits obtenus. La nature des acides de cette saponification a été l'objet de discussions très prolongées entre les chimistes de cette époque. Chevreul (13) y voit des acides oléique, margarique et peut-être stéarique ; Boudet et Boissenot (16) des acides margarique et peut-être oléique ; et Fromherz (15) constate en plus dans les produits de la distillation sèche la présence d'acide stéarique.

Cette présence de l'acide stéarique dans la cire d'abeilles, devient d'ailleurs dans la suite le sujet d'une longue controverse entre Dumas et Liebig, dont les idées théoriques sur la constitution et l'origine des graisses animales et végétales diffèrent. Dumas, admettant l'identité de composition de ces deux graisses, pense que la cire d'abeilles renferme de l'acide stéarique, et son élève Lewy (29), oxydant la cérine par de la chaux sodée, obtient un corps qu'il prend pour cet acide. Cette opinion est d'ailleurs confirmée par Gerhardt (35), qui, discutant les résultats trouvés dans l'analyse élémentaire de l'acide stéarique par Chevreul (13), Redtenbacher (24), Stenhouse (25), Erdmann (26), Lewy (29), de la cérine par Lewy (29), prétend que la cérine est l'aldéhyde stéarique et la myricine le métaldéhyde. Avec Ronalds (30) traitant la cire par l'acide nitrique, Gerhardt (40) trouve les mêmes produits que ceux obtenus par Laurent (21) et Bromeiss (27) dans l'oxydation des graisses.

Ces conclusions sont contredites par Liebig, à la suite des travaux de Warrington et Francis (33), et cette controverse ne cesse qu'à la suite des expériences de Dumas et Milne-Edwards (34), montrant que « la cire constitue une véritable sécrétion animale ». Des travaux de Lewy il ne reste que le nom de céroléine (32) donné à la partie soluble dans l'alcool froid et la certitude que la glycérine ne se trouve pas (29) dans les produits de saponification de la cire totale.

A la faveur de cette discussion passent complètement inaperçues les expériences de Deschamps (31), pharmacien à Avallon, qui, le premier eut l'idée, pour purifier l'acide de la cérine, de transformer son savon de potasse en savon de plomb et de laver ce dernier à l'alcool et à l'éther. Deschamps ne poursuit pas ses recherches, mais c'est par une méthode analogue que Brodie (36-37) en 1848 fait une étude chimique de la cire très complète pour l'époque. Il trouve que la cérine (36) est composée essentiellement d'un acide, l'acide cérotique $C_{27}H_{54}O_2$ et que la myricine (38) est l'éther palmitique d'un nouvel alcool de la série grasse, l'alcool mélissique $C_{30}H_{62}O$. Il existe en outre, à côté de ces deux principes bien définis, d'autres alcools et d'autres acides, qui restent dans les eaux-mères. Pour l'établissement des formules, Brodie contrôle l'analyse élémentaire par l'oxydation de l'alcool et le dosage de l'argent dans les sels d'argent des acides obtenus. Il arrive ainsi aux deux formules ci-dessus ; et l'existence, dans les produits de la distillation sèche de la cire, d'un carbure $C_{30}H_{60}$, le mélène (38), déjà entrevu par Ettling (18) et Lewy (29), lui confirme la formule de l'alcool mélissique.

Pendant longtemps, les travaux de Brodie ne furent pas discutés et les traités de chimie de Gerhardt, (40) Pelouse et Frémy (41), Würtz (54), se contentent de les reproduire.

En 1866, Liès-Bodart (43) analyse la cire en lui appliquant la saponification sulfurique trouvée par Frémy et étudie la céroléine. Ses travaux, d'ailleurs inachevés, n'ont aucun intérêt pratique, pas plus que ceux de Dujardin (39) et Guyot (49).

Ce n'est qu'en 1876 que Schalfeieff (51) reprend l'étude de l'acide cérotique de Brodie et montre que cet acide, tout en possédant bien la formule que lui a donnée cet auteur, est constitué par un mélange. Par des précipitations et des cristallisations

fractionnées, il en retire un acide (l'acide mélissique) fondant à 91°, qu'il prétend même ultérieurement avoir dédoublé en plusieurs autres (55), tandis que Zatzneck (57) par les mêmes procédés n'arrive pas à dédoubler l'acide de Brodie.

Cette question controversée est reprise par Nafzer (59) en 1884. Complétant la purification de l'acide cérotique, par transformation en éther méthylique et en divers sels, il obtient un acide fondant à 78°, d'où il retire une faible quantité d'un acide fondant à 91°. Il hésite pour le premier entre les formules $C^{26}H^{52}O^2$ et $C^{27}H^{54}O^2$ et pour le second entre $C^{30}H^{60}O^2$ et $C^{31}H^{62}O^2$. Quant à la myricine, il n'en extrait que de l'acide palmitique accompagné d'un ou plusieurs acides oléiques.

Les recherches de Schwalb (62) (1886) portent uniquement sur les carbures et les alcools. Les carbures sont au nombre de deux, l'un identique à l'heptacosane normal de Krafft (58), l'autre à l'hentriacontane du même auteur. Les alcools sont l'alcool mélissique $C^{31}H^{64}O$, l'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$ ou $C^{26}H^{54}O$, et un alcool $C^{25}H^{52}O$ ou $C^{24}H^{50}O$. Le premier seulement de ces alcools est isolé, mais avec de telles difficultés, que Schwalb ne cherche pas à isoler les deux autres. Il déduit leur existence, de ce fait : par oxydation d'un mélange des alcools il obtient deux acides, auxquels il donne les formules $C^{27}H^{54}O^2$ ou $C^{26}H^{52}O^2$ et $C^{25}H^{50}O^2$ ou $C^{24}H^{48}O^2$. Quant à la formule $C^{31}H^{64}O$ qui est bien celle de l'alcool mélissique, comme nous le verrons plus loin, elle n'est pas adoptée par la plupart des auteurs, qui conservent celle de Brodie ($C^{30}H^{62}O$), lui donnant : tantôt le nom de myricique, tantôt celui de mélissique.

En 1890, par un simple titrage acidimétrique, Lewkowitsch (69) donne à l'acide à plus petit poids moléculaire retiré de l'acide de Brodie, la formule $C^{26}H^{52}O^2$.

Le travail le plus important sur les acides mélissique et céro-

tique est celui de M. Marie (76) en 1895 (1). Pour obtenir un mélange d'acides exempt de tout corps neutre, il les transforme en sels de calcium qu'il lave à l'alcool et au benzène. Le mélange d'acides mis en liberté par l'acide chlorhydrique fond à 79°, 80°. Par dissolutions fractionnées dans l'alcool méthylique, il le sépare en : 40 % d'acide cérotique (P.F. 77°,8), 20 % d'acide mélissique (P.F. 90°) et 40 % de produits à points de fusion intermédiaires, susceptibles, dit-il, de se dédoubler exclusivement en leurs deux constituants. Des résultats de ses diverses analyses, il conclut que la formule de l'acide cérotique est plutôt $C^{25}H^{50}O^2$ que $C^{26}H^{52}O^2$ et celle de l'acide mélissique $C^{30}H^{60}O^2$.

Dans les années suivantes, quelques chimistes seulement font porter leurs recherches sur les éléments constitutifs de la cire. Berg (105) en 1908 y signale la présence d'éthers de la cholestérine ; Gresshoff et Sack (89) (1901), Ekecrantz et Lundshoen (112) (1910), Funcke (139) (1922), par distillation sèche en retirent toute une série de carbures saturés et non saturés.

Enfin, en 1920, dans sa thèse sur les termes élevés de la série grasse, M. Gascard (136) reprend la question si controversée des formules de l'alcool myricique et de l'acide mélissique et trouve par des méthodes nouvelles $C^{31}H^{64}O$ et $C^{31}H^{62}O^2$.

Parmi les travaux publiés sur la cire d'abeilles pendant la période s'étendant de 1880 à 1922, nous devons citer en outre, une série de recherches faites pour déterminer les proportions de carbures, d'alcools et d'acides, les divers indices et les solubilités. Ces travaux ont pour but de reconnaître plutôt les falsifications de la cire ou les variations de sa composition suivant l'origine que d'établir la formule chimique de ses constituants.

(1) M. Marie ayant constaté que les alcools de la cire donnent par oxydation des acides identiques aux acides préexistants, opère sur la cire préalablement oxydée par la chaux potassée.

Citons particulièrement MM. A. P. Buisine (68) (1890) et M. Leys (121) (1912), dont les recherches présentent un grand intérêt analytique et énumérons seulement les autres à titre documentaire : Glode-Guyer (81), Buchner (92), Grohmann (95), Sokoloff (97), Liduw (99), Berg (105) Karl Dietrich (103), Stocher (108), Verda (133), de Salamon (134), Antouschewich (70), Bertainchamp et Marsille (84), Mastbaum (91), Hooper (96), Bellier (100), Seuchineno (131), Dietrich Karl et Werder (88), Gadamer (135).

* * *

De l'exposé précédent, il résulte donc que l'on admet actuellement pour la cire d'abeilles la composition et les caractères suivants : la cire fond à 62°-63°, et est soluble en partie dans l'alcool et dans l'éther ordinaire ; elle est saponifiable par les alcalis en solution alcoolique concentrée. Se rapprochant des graisses par ses produits d'oxydation et de distillation sèche, elle s'en différencie nettement par l'absence de glycérine dans les produits de sa saponification, d'acroléine dans ceux de sa distillation sèche, et aussi par le poids moléculaire élevé de ses constituants.

L'action de l'alcool la sépare en trois parties :

1° Une partie insoluble ou peu soluble dans l'alcool bouillant : la myricine.

2° Une partie soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool froid : la cérine.

3° une partie soluble dans l'alcool froid : la céroléine.

La myricine est l'éther palmitique d'un alcool de la série $C_nH_{2n+2}O$ (alcool myricique).

La cérine est un mélange de deux acides homologues de la série $C_nH_{2n}O_2$ (l'acide cérotique et l'acide mélissique).

La céroléine, composée de produits oléiques, colorants et aromatiques a été très peu étudiée.

A côté de ces principes, il existe dans la cire d'abeilles d'autres corps neutres, alcools et carbures ; et en définitive la liste des corps que l'on en a retirés peut être représentée par le tableau suivant :

CARBURES	Hentriacontane normal $C_{31}H_{64}$ Heptacosane normal $C_{27}H_{56}$ Carbures inférieurs à $C_{27}H_{56}$ (non isolés)
ALCOOLS	Alcool myricique $C_{31}H_{64}O$ Alcool cérylique $C_{27}H_{56}O$ ou $C_{26}H_{54}O$ Alcool $C_{25}H_{52}O$ ou $C_{24}H_{50}O$
ACIDES	Acide mélissique libre $C_{31}H_{62}O_2$ ou $C_{30}H_{60}O_2$ Acide cérotique libre $C_{25}H_{50}O_2$ ou $C_{26}H_{52}O_2$ ou $C_{27}H_{54}O_2$ Acide palmitique combiné à l'alcool myricique Acides de la série oléique

Parmi ces corps, les carbures, alcools et acides saturés ont été, comme nous l'avons vu l'objet d'un grand nombre de travaux. Malgré cela, la formule de certains d'entre eux est encore indéterminée.

Par exemple, pour l'acide cérotique, la question est très compliquée et il est fort probable que ce nom a été attribué à des acides différents.

La formule $C_{27}H_{54}O_2$ donnée pour la première fois par Brodie, à l'acide de la cire de Chine (36), est admise par quelques auteurs. D'autres préfèrent la formule $C_{26}H_{52}O_2$: Lewkowitsch (69), (pour l'acide de la cérine), Henriques (83) (pour l'acide de la

cire de Chine), Lipp et Khün (118) (pour celui de la cire de Gedda). Enfin, M. Marie (76) dans son étude sur les acides mélistique et cérotique, donne à ce dernier le point de fusion 77°,8 et tout en lui conservant le nom de cérotique hésite entre les deux formules $C^{25}H^{50}O_2$ et $C^{26}H^{52}O_2$, en préférant toutefois la première.

La question se complique encore du fait que MM. Tropsch et Kreutzer (140), ayant isolé de la cire de lignite un acide, qui paraît identique à celui de la cire de Chine, lui ont donné le nom de carbocérique et qu'admettant avec Lewkowitsch que l'acide de la cérine répond à la formule $C^{26}H^{52}O_2$, ils conservent à ce dernier le nom d'acide cérotique.

On désigne donc actuellement, sous le même nom de cérotique, trois acides ayant les formules $C^{27}H^{54}O_2$, $C^{26}H^{52}O_2$, $C^{25}H^{50}O_2$, et l'acide en C^{27} a deux noms : cérotique et carbocérique.

Une confusion analogue, quoique à un degré moindre, existe pour l'alcool cérylique. A la suite des travaux de Schwalb (62) hésitant entre les deux formules $C^{26}H^{54}O$ et $C^{27}H^{56}O$, beaucoup d'auteurs ont adopté la première, correspondant à l'acide cérotique de Lewkowitsch, quelques-uns, la seconde correspondant à l'acide cérotique de Brodie.

Il semble que la cause de ces confusions soit due au fait que les auteurs croient que la cérine ne renferme que deux acides. Ils appellent mélistique le moins soluble, par suite plus facile à isoler à l'état pur et donnent le nom de cérotique au second.

CHAPITRE II

TECHNIQUE ET MÉTHODES

Filtrations à températures fixes. — Pour opérer ces filtrations, nous avons suivi la technique instituée par M. Gascard (136 p. 6), technique que nous résumerons rapidement.

L'appareil se compose d'un entonnoir à décantation fixé dans le bouchon d'un matras et dont la douille est obstruée par un tampon de coton hydrophile destiné à retenir les cristaux ; un tube traverse le bouchon de l'entonnoir et celui du matras, reliant ainsi les deux atmosphères.

La solution introduite dans l'ampoule préalablement chauffée et les bouchons fixés ; on place l'appareil dans l'étuve réglée à la température voulue. On a eu soin, auparavant, de mettre dans le matras quelques centimètres cubes du dissolvant, afin de saturer son atmosphère et d'éviter ainsi l'évaporation des premières portions du liquide filtré ; ce qui, dans certains cas, produit une cristallisation obstruant la tubulure de l'entonnoir.

Au bout de 4 à 6 heures, selon la quantité de solution traitée, on ouvre rapidement l'étuve pour tourner le robinet de l'entonnoir. La filtration s'opère sans refroidissement. Quand elle est terminée, on éteint l'étuve.

Celle-ci refroidie, on trouve des cristaux dans l'entonnoir et dans le matras.

Les points de fusion de ces deux groupes de cristaux sont d'autant plus différents que le produit est plus impur ; ils sont identiques quand il est pur.

Nous obtenons ainsi à chaque filtration, trois produits pour lesquels nous adopterons la notation suivante :

A et *a*, représenteront les produits restés dans l'entonnoir.

B et *b*, les précipités par refroidissement dans les liqueurs filtrées.

C et *c*, les résidus d'évaporation des eaux-mères.

Par exemple, en partant d'un produit *X*, soumis à une série de filtrations, nous aurons les fractionnements suivants :

La première filtration portant sur *X*, nous donnera trois produits notés *A-B-C*.

$$X \begin{cases} A \\ B \\ C \end{cases}$$

A filtré donnera un produit dans l'entonnoir (*a*), un précipité (*b*), un résidu d'évaporation des eaux-mères, (*c*), qui provenant de *A* seront notés *Aa*, *Ab*, *Ac*.

$$A \begin{cases} Aa \\ Ab \\ Ac \end{cases}$$

B filtré donnera (*a-b-c*) qui, pour la même raison que ci-dessus, s'écriront *Ba*, *Bb*, *Bc*.

$$B \begin{cases} Ba \\ Bb \\ Bc \end{cases}$$

Si nous filtrons *Aa*, nous voyons, en appliquant la même notation, que les produits en provenant seront *Aaa* ou *Aa²*, *Aab* et *Aac*.

$$Aa \begin{cases} Aa^2 \\ Aab \\ Aac \end{cases}$$

De même pour *Aa²* nous aurons *Aa²a* ou *Aa³*, *Aa²b* et ainsi de suite.

$$Aa^2 \begin{cases} Aa^3 \\ Aa^2b \\ Aa^2c \end{cases}$$

En définitive, il est donc relativement facile de trouver l'origine d'un produit d'après sa notation. Ainsi le produit *Aa³ba²b*, provient du premier résidu *A* resté dans l'entonnoir, les deuxième, troisième et quatrième filtrations ont porté également sur le produit de l'entonnoir ; la cinquième, sur le précipité par refroidissement de la quatrième ; la sixième et la septième ont été faites avec les produits restés dans l'entonnoir à la cinquième et à la sixième filtration ; ce produit est en somme le précipité par refroidissement obtenu dans la septième filtration.

Dissolvants. — Les dissolvants employés ont été le plus souvent : l'alcool, le benzène et l'acétone ; plus rarement l'éther et le chloroforme. Le benzène, dont nous nous sommes servis avait été débarrassé de thiophène par le procédé de MM. Haller et Michel (80) et redistillé sur du chlorure de calcium.

Les épuisements ont été faits en employant pour les petites quantités, l'appareil de Soxhlet, pour les plus importantes, celui de Dupré.

Points de fusion. — Les points de fusion ont été pris, soit avec le bloc de M. Maquenne, soit par la méthode classique au bain d'eau, avec le dispositif de M. Gascard (136 p. 8).

Oxydation des alcools. — Les alcools ont été oxydés au moyen de l'acide chromique, en opérant de manière à éviter la formation d'éthers (136 p. 56-57) ; les acides obtenus étant purifiés par transformation en sels de calcium et lavage de ceux-ci à l'alcool ou au benzène.

Titration des acides. — Les acides ont été titrés par la méthode acidimétrique au moyen d'une solution alcoolique de potasse en employant la phénol-phatléine comme indicateur.

Sels d'argent des acides. — Ces sels ont été préparés en précipitant par le nitrate d'argent la solution alcoolique du sel de potasse (136 p. 49) (acides $C^{25}H^{50}O_2$ et $C^{27}H^{54}O_2$) ou de l'acide libre, quand le sel de potasse n'est pas assez soluble (acides $C^{29}H^{58}O_2$ et $C^{31}H^{62}O_2$) en ajoutant alors de l'ammoniaque (136 p. 63).

L'argent a été dosé dans ces sels par simple incinération.

Ethers acétiques. — Les éthers acétiques ont été préparés, soit par ébullition de l'alcool avec l'anhydrique acétique, soit en faisant passer un courant de gaz chlorydrique sec dans une solution acétique de l'alcool. Dans les deux cas, le produit de l'étherification est jeté dans l'eau tiède, que l'on chauffe jusqu'à rassemblement du gâteau. Celui-ci, lavé et séché est dissous dans l'alcool, puis purifié par plusieurs cristallisations dans l'acétone.

Ethers oxaliques. — Ces éthers ont été obtenus en chauffant pendant 6 heures au bain d'huile à 140° , les alcools avec le double de leurs poids d'acide oxalique pur et desséché. Le gâteau rassemblé par chauffage dans l'eau, lavé et séché, est épuisé dans un Soxhlet par l'alcool à 95° . L'éther oxalique neutre resté dans la cartouche est purifié par plusieurs cristallisations dans le benzène et le chloroforme.

Ethers iodhydriques. — Ces éthers ont été préparés par l'action de l'iode et du phosphore sur l'alcool (136 p. 65), et purifiés par cristallisations dans l'éther ou dans l'acétone. L'iode y a été dosé par la méthode de MM. Baubigny et Chavanne. (90).

Comparaison des résultats fournis par l'analyse élémentaire et par les méthodes employées. — Pour établir les formules d'alcools et d'acides à poids moléculaires aussi élevés que ceux que nous avons étudiés, l'analyse élémentaire est, comme nous l'avons dit, tout à fait impuissante ; les différences entre la composition centésimale, en carbone et en hydrogène, de deux homologues voisins, étant inférieures aux erreurs d'expériences.

Au contraire, le dosage de l'argent dans les sels d'argent des acides, le dosage de l'iode dans les éthers iodhydriques des alcools, la détermination de l'indice de saponification des éthers acétiques, présentent des différences beaucoup plus grandes, ainsi que le font voir les exemples suivants :

	ACIDES		Dosage de l'argent Ag %
	Combustion		
	C %	H %	
$C^{27}H^{54}O_2$	79 gr. 02	13 gr. 17	20 gr. 88
$C^{26}H^{52}O_2$	78 gr. 78	13 gr. 13	21 gr. 47
Différence %	0 gr. 24	0 gr. 04	0 gr. 59

	ALCOOLS		Indices de saponifications de l'éther acétique	Dosage de l'iode I %
	Combustion			
	C %	H %		
$C^{27}H^{56}O$	81 gr. 82	14 gr. 141	127,8	25 gr. 09
$C^{26}H^{54}O$	81 gr. 67	14 gr. 136	132	25 gr. 81
Différence %	0 gr. 15	0 gr. 005	0 gr. 42 (1)	0 gr. 72

(1) Différence exprimée en gr. de potasse pour cent gr. de produit.

On voit donc, qu'avec les méthodes employées, les différences sont bien supérieures aux erreurs d'analyses.

C'est ainsi que, dans l'exemple choisi en opérant même sur de faibles quantités de produit (deux grammes par exemple), ces différences sont : pour les méthodes pondérales : 0 gr. 012 d'argent ; 0 gr 014 d'iode ; pour les méthodes volumétriques (Indice de saponification) 1 cm³, 5 de solution décimale de potasse.

M. Gascard avait déjà attiré l'attention sur l'insuffisance de la combustion et montré que la cryoscopie ne convenait pas davantage pour la détermination des poids moléculaires de ces composés ; tandis que le dosage de l'argent et de l'iode donnaient de bons résultats.

Sur les conseils de M. le Professeur Bougault nous avons utilisé en plus la détermination de l'indice de saponification qui donne, ainsi que nous l'avons montré, des résultats beaucoup plus certains que la combustion.

CHAPITRE III

ORIGINE DES MÉLANGES AYANT SERVI A L'EXTRACTION DES CARBURES, ALCOOLS ET ACIDES

Quand on veut préparer les carbures, alcools et acides de la cire d'abeilles à l'état pur, on doit résoudre deux problèmes successifs. Il faut d'abord séparer l'un de l'autre les trois groupes de corps exempts de tout autre produit, puis isoler dans chaque groupe les produits homologues.

Séparation des groupes. — Les produits oléiques et colorants sont faciles à séparer, vu leur grande solubilité dans l'alcool froid ; mais il n'en est pas de même de la myricine. L'épuisement de la cire par l'alcool bouillant, suivant le procédé de Brodie, est complètement insuffisant pour l'éliminer ; car, si la myricine seule est insoluble ou tout au moins très difficilement soluble dans l'alcool bouillant, elles s'y dissolvent en assez forte proportion en présence des autres principes, ainsi que l'ont montré M. Marie et M. Gascard.

Il est donc indispensable de saponifier préalablement la cire.

Cette saponification peut s'effectuer de diverses manières.

Le procédé de M. Marie (76) (traitement de la cire par la chaux potassée) donne de bons résultats, mais n'est pas applicable dans notre cas. On ne peut, en effet, obtenir ainsi les alcools, puisque la chaux potassée les oxyde.

Le traitement classique (ébullition de la cire avec une solution alcoolique de potasse) a l'inconvénient d'exiger une grande quantité d'alcool et de demander un temps très long.

La méthode de M. Leys (121), au contraire (en ayant soin d'augmenter le temps d'ébullition et la proportion de potasse), permet d'opérer très rapidement et d'obtenir, d'une part en solution alcoolique faible les sels de potasse des acides, d'autre part en solution benzénique les carbures et les alcools.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, on fait bouillir la cire d'abeilles avec cinq fois son poids de benzène et deux fois et demi son poids d'alcool à 95° contenant 10 % de potasse. Au bout de dix minutes, la cire est dissoute, le liquide est homogène et la saponification paraît terminée ; cependant, l'ébullition est maintenue pendant une heure afin d'assurer la saponification des dernières traces de myricine, plus difficile à saponifier qu'on ne le croit généralement.

On ajoute alors un volume d'eau distillée, chauffée à 70°, égal au volume de benzène employé ; on agite fortement et on laisse reposer tout en continuant de chauffer légèrement. Le liquide par repos se divise en deux couches. On siphonne à la trompe la couche inférieure alcoolique, contenant les acides à l'état de sels de potasse. Le benzène restant est additionné d'une nouvelle quantité d'eau chaude, agité, décanté après séparation, desséché par ébullition sur du chlorure de calcium sec, puis filtré. On obtient ainsi une solution benzénique limpide de couleur jaune

d'or, se prenant en masse par refroidissement et renfermant les alcools, les carbures et la matière colorante. L'ensemble de ces matières représente sensiblement la moitié du poids de cire employée.

Séparation des Alcools et des Carbures. — Pour séparer les alcools, des carbures et de la matière colorante, nous avons utilisé la différence de solubilité de ces corps dans le benzène froid.

On prend un poids de solution benzénique tel qu'il renferme, par exemple, cent grammes de produits neutres et on ajoute une quantité de benzène chaud nécessaire pour faire deux litres ; par refroidissement, il se dépose une masse jaune que l'on recueille sur un filtre et que l'on lave avec un litre de benzène.

Le benzène distillé laisse comme résidu un produit très jaune :

A PF = 54°-57°

Les cristaux, jaune clair, restés sur le filtre sont soumis à une deuxième cristallisation, suivie de lavage avec les mêmes quantités de benzène ; on enlève ainsi un 2^e produit jaune :

B PF = 59°-62°

Une troisième cristallisation opérée de la même manière avec des quantités de benzène moitié moindres, enlève un 3^e produit blanc jaunâtre :

C PF = 68°-71°

Les cristaux blancs, provenant de cette dernière filtration fondent à 85°. Ils ne renferment plus ni matières colorantes, ni carbures et sont constitués par un mélange d'alcools. On les dissout dans 40 fois leur poids de benzène et on les soumet à une série de filtrations à températures fixes.

La première filtration à 40° sépare un produit :

L PF = 85°-90°

La benzène privée de **L** et filtré à 30° donne des cristaux :

I PF = 84°,5

Une nouvelle cristallisation et filtration à 20°, laisse un résidu :

H PF = 81°,5-82°

Par refroidissement à la température du laboratoire, le benzène séparé de **H**, donne de nouveaux cristaux :

E PF = 80°-80°,5

Enfin, le liquide par évaporation laisse un résidu :

D PF = 77°-80°

Nous avons donc, en définitive les parties suivantes :

A PF = 54°-57°

B PF = 59°-62°

C PF = 68°-71°

D PF = 77°-80°

E PF = 80°-80°,5

H PF = 81°,5-82°

I PF = 84°,5

L PF = 85°-90°

C'est de ces divers produits, que nous avons isolé les carbures et les alcools.

Séparation des Acides. — Dans la saponification ci-dessus, les acides avaient été séparés à l'état de sels de potasse. Ces sels de potasse sont transformés en sels de calcium par agi-

tation avec un grand excès d'une solution chaude de chlorure de calcium, séparés, lavés et séchés (1).

Pour purifier ce mélange et le débarrasser des produits neutres entraînés, nous l'avons traité par l'alcool à 95°, dans la proportion de 1.500 p. 100 de produit, en faisant trois épuisements de 20 heures chacun. Après chaque épuisement, le produit était desséché, pulvérisé et tamisé, et la solution alcoolique remplacée par une nouvelle proportion d'alcool neuf. En opérant ainsi, l'épuisement se fait très bien et il est inutile d'employer un mélange d'alcool benzène, ni de mélanger le produit avec du sable, ainsi que le conseille M. Marie (73). Au bout des 60 heures d'épuisement, le produit enlevé par l'alcool est d'un poids minime et est composé exclusivement d'un mélange de sels de chaux, fondant au-dessus de 100°. Quant au produit resté insoluble, il représente 50 % du mélange initial (2).

Pour mettre les acides en liberté, le mélange des sels de chaux a été traité, soit par vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable, soit par cinq fois son poids d'acide chlorhydrique au tiers. La substance pulvérisée est projetée par petites portions dans l'acide bouillant et l'ébullition maintenue dix minutes après la dernière addition ; on jette alors le tout dans une grande masse d'eau que l'on chauffe jusqu'à rassemblement du gâteau. Ce

(1) Ces sels de chaux provenaient des saponifications, et les produits précédents des cristallisations faites par M. Gascard, pour l'obtention de l'alcool myricique.

(2) La partie enlevée par l'alcool renferme des produits neutres (carbures et alcools) et des sels de calcium. Au début de l'épuisement, les produits neutres sont abondants, ce qui montre que le procédé de séparation n'est que relatif. A la fin, l'alcool enlève seulement une petite quantité de sels de calcium. Nous essayerons de déterminer les acides qu'ils renferment. Ceux-ci doivent être formés des acides étudiés plus loin et probablement aussi d'acides à poids moléculaire plus faible. L'acide palmitique, s'il y en a dans la cire, doit s'y trouver.

Dans l'épuisement, l'éther serait préférable à l'alcool, car il ne dissout pas les sels de calcium.

gâteau fondu à nouveau sur l'eau chaude est, après refroidissement, lavé à l'eau tiède, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides, et après dessiccation dans le vide, dissous dans 50 fois son poids d'alcool à 95°. La solution filtrée, dans un entonnoir chauffé à la vapeur, laisse déposer par refroidissement un précipité blanc, fondant à 76°-77°, point de fusion s'élevant à 77°-79° par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

C'est ce dernier précipité, cristallisé en aiguilles, groupées en grosses masses rayonnantes, que nous traiterons par la méthode des filtrations à température fixe pour en isoler les acides.

CHAPITRE IV

CARBURES

Séparation des carbures. — Les carbures ont été isolés des trois premières parties **A-B-C**.

Celles-ci renferment des substances étrangères (matières colorantes, produits oléïques, alcools et traces de myricine ayant échappé à la saponification. Pour éliminer ces substances, nous avons eu recours au traitement par l'acide oxalique, selon la méthode décrite. Par ce traitement on sépare la substance en deux parties ; une insoluble dans l'alcool, une soluble renfermant les carbures, mélangés encore dans les deux premières parties **A** et **B** d'une faible proportion de substance étrangère. On arrive facilement à éliminer cette substance par plusieurs cristallisations dans l'alcool, où elle est très peu soluble ; elle cristallise la première et s'attache fortement aux parois des vases (myricine).

Pour isoler les divers carbures dans le mélange ainsi purifié, la précipitation fractionnée, par addition d'alcool à 95° à la solution

benzénique, nous a donné des résultats meilleurs et surtout plus rapides que la méthode des filtrations à température fixe.

Nous avons vérifié que les corps ainsi isolés n'étaient modifiés, ni par l'action de l'anhydride acétique, ni par celle de la potasse, ni par l'iode.

PENTACOSANE $C^{25}H^{52}$

Funcke (139), dans les produits de la distillation sèche de la cire d'abeilles, a signalé la présence d'un carbure $C^{25}H^{52}$, Schwalb (62) a soupçonné l'existence dans les eaux-mères de cristallisation du carbure $C^{27}H^{56}$ de produits homologues inférieurs ; mais ce carbure n'a pas encore été isolé de la cire.

Nous l'avons isolé en partant de **A**. Le mélange des carbures, purifié comme il a été dit ci-dessus (PF = 53° - 54°), est dissous dans trente fois son poids de benzène, et additionné successivement de 1,2,3 volumes d'alcool à 95° . On sépare ainsi :

1^o un produit fondant à 58° ,5- 59° .

2^o un produit fondant à 56° - 57°

3^o un produit fondant à 52° ,5- 54° .

Ce troisième précipité est purifié par trois cristallisations dans le mélange alcool 2/3, benzène 1/3. Le point de fusion s'élève à 54° - 54° ,5. Une quatrième cristallisation dans le même dissolvant ne fait pas varier ce point de fusion et le produit d'évaporation des eaux-mères fond à la même température. A partir de la troisième cristallisation, le produit est nettement en lamelles hexagonales. Or ce point de fusion est à peu de chose près celui indiqué (53° ,5- 54°) par M. Marie pour le carbure $C^{25}H^{52}$, qu'il a préparé en partant de l'acide $C^{25}H^{50}O_2$, et la courbe des points de fusion des carbures saturés attribue ce point de fusion à ce carbure.

Le deuxième précipité, qui était d'ailleurs très peu abondant, relativement aux deux autres, avait un point de fusion se rapportant à un carbure $C^{26}H^{54}$. Pour élucider la question, nous l'avons traité par la même méthode que ci-dessus et nous sommes ainsi parvenus à le séparer en deux parties, une fondant à 57° - 58° , une fondant à 54° ,8- 55° ,5.

Le peu de substance, dont nous disposions, ne nous a pas permis de poursuivre plus loin la séparation, mais il semble bien que ce produit soit un mélange des deux autres.

Le pentacosane se présente en lamelles hexagonales, solubles à froid dans le benzène et, seulement à chaud dans l'alcool.

HEPTACOSANE $C^{27}H^{56}$

Ce carbure a été, comme nous l'avons vu, trouvé par Schwalb (62) dans la cire d'abeilles, avec le point de fusion 59° . Il a été préparé par Krafft (58) en partant de la myristone et par M. Gascard (137) en partant de l'iodure de céryle ; tous deux lui donnent le même point de fusion 59° ,5.

Un carbure de la même formule a été également signalé par Power et Tutin en 1907 dans le *Lippia scaberrima* (104), et en 1910 par Klobb et Garnier dans les fleurs du *Tussilago farfara* (115) ; sans doute, dans ce dernier cas à l'état impur, puisque le point de fusion attribué est 57° - 59° et le point de solidification 60° .

Nous l'avons retiré des produits purifiés provenant de **A** et **B**.

Dans **A** comme il est indiqué page 32, le premier produit obtenu par précipitations fractionnées fond à 58° ,5- 59° ; purifié par deux cristallisations dans le mélange alcool benzène, son point de fusion s'élève à 59° ,2- 59° ,5.

B après traitement oxalique fond à 58°-59°; c'est ce carbure souillé de myricine. Des cristallisations dans le mélange alcool benzène l'amènent au point de fusion 59°5.

Le carbure que nous avons isolé fond donc à la même température que les carbures $C_{27}H_{56}$ de Krafft et de M. Gascard; mélangé avec ce dernier carbure son point de fusion ne change pas.

Lamelles brillantes, hexagonales, très solubles dans le benzène à chaud, leur solubilité dans ce dissolvant est encore appréciable à froid (1/30); très solubles dans l'éther et dans le mélange alcool-benzène, d'où elles cristallisent très bien par refroidissement; elles sont peu solubles dans l'alcool.

Ce carbure paraît exister en plus grande proportion dans la cire d'abeilles que le précédent et le suivant.

NONACOSANE $C_{29}H_{60}$

En 1889 Börner (65) trouva dans l'*arnica* un carbure ayant le même point de fusion que le nonacosane, mais auquel il donna la formule $C_{30}H_{62}$.

Ekecrantz et Lundshoen (112) en 1910 le trouvèrent dans le produit de la distillation sèche de la cire. Klobb, Garnier et Ehrwein (114) isolèrent, en 1910, des fleurs de *Matricaria chamomilla*, un carbure auquel ils donnèrent la formule $C_{29}H_{60}$; nous ferons pour celui-ci la même remarque que précédemment, le point de fusion 52°-54° est manifestement trop bas, et le point de solidification 57°5 est supérieur au point de fusion.

Nous l'avons retiré par précipitations fractionnées de la partie soluble dans l'alcool chaud du produit résultant de l'action de l'acide oxalique sur **C**. Ce produit fondant à 63°-68° est dissous

dans cinquante fois son poids de benzène et additionné successivement de 1, 2, 3, 4 volumes d'alcool à 95°.

Les précipités obtenus présentent les points de fusion suivants :

- 1^{er} précipité PF = 69°-70°
- 2^e précipité PF = 66°-67°
- 3^e précipité PF = 66°-67°
- 4^e précipité PF = 63°-63°5

Ce quatrième précipité se compose du carbure $C_{29}H_{60}$ à l'état impur. Pour le purifier nous l'avons fait cristalliser trois fois dans le mélange alcool-benzène. Il fond alors à 63°5 et cristallise en lamelles hexagonales.

Ce point de fusion est en concordance avec la courbe des points de fusion des carbures saturés.

Il semble d'ailleurs, que ce carbure n'existe qu'en petite quantité dans la cire d'abeilles.

Le nonacosane se présente en écailles brillantes hexagonales assez solubles dans le benzène à chaud, peu à froid, solubles dans le mélange alcool-benzène chaud, d'où on peut l'obtenir très bien cristallisé par refroidissement, peu soluble dans l'alcool.

HENTRIACONTANE $C_{31}H_{64}$

Ce carbure a été isolé par Schwalb de la cire d'abeilles (62), avec le point de fusion 68°, par Power et Tutin du *Grindelia robusta* (98) et du *Lippia scaberrima* (104), par Power et Salway du *Micromeria chamissonis* (106), Krafft (58) et M. Gascard (137)

l'ont obtenu avec les points de fusion 68° et 69°, en partant le premier de la palmitone, le second de l'iodure de myricyle.

Nous l'avons isolé du même produit que le nonacosane.

Les précipités n° 1, n° 2, n° 3, par des cristallisations répétées dans le mélange alcool-benzène donnent des lamelles hexagonales fondant à 68°,4.

CHAPITRE V

ALCOOLS

Séparation des alcools. — Nous avons isolé les alcools en appliquant la méthode des filtrations à température fixe :

1° Aux mélanges d'alcools en nature.

2° Aux mélanges d'éthers acétiques provenant de l'éthérification des mélanges d'alcools.

3° Aux mélanges d'éthers oxaliques provenant des mêmes mélanges.

Dans le premier cas, nous employons comme dissolvant l'alcool à 95° ou quelquefois le benzène, dans le deuxième cas l'acétone. La filtration ayant lieu avec l'alcool à la température de 50° ou de 40° ; avec le benzène ou l'acétone à la température de 30°.

Les éthers oxaliques neutres ont été beaucoup moins utilisés. Ils sont, en effet, insolubles dans l'alcool et au contraire très solubles dans le benzène ; le seul dissolvant donnant de bons résultats pour leur séparation est le chloroforme ; et de plus dans leur

préparation le rendement est très faible. Nous ne les avons donc utilisés que dans de très rares cas comme moyen de contrôle.

Nous avons comme points de repère, les éthers acétiques et oxaliques que nous avons préparés avec l'alcool cérylique de cire de Chine $C^{27}H^{56}O$, et l'alcool myricique de cire d'abeilles $C^{31}H^{64}O$, que nous tenions de M. Gascard.

Éther acétique de l'alcool cérylique P. F. = $63^{\circ}, 8-64^{\circ}$
 Éther acétique de l'alcool myricique P. F. = $72^{\circ}, 5$
 Éther oxalique de l'alcool cérylique P. F. = $84^{\circ}, 2-84^{\circ}, 5$
 Éther oxalique de l'alcool myricique P. F. = $91^{\circ}, 2$

Dans les tableaux où nous exposerons la marche des filtrations à température fixe, les lettres placées à la droite des points de fusion désigneront la forme cristalline : i, aiguilles, l, lamelles irrégulières ou enchevêtrées, H, lamelles hexagonales isolées, L, lamelles losangiques isolées.

Nous remarquerons à ce sujet qu'au fur et à mesure qu'un produit devient moins impur, les aiguilles d'abord en majorité, font peu à peu place aux lamelles, celles-ci d'abord en amas ; puis isolées quand le point de fusion ne varie plus.

Nous signalerons aussi que les résidus C et c de l'évaporation de l'alcool mère ont quelquefois un point de fusion plus élevé que les B et b, ou même que les A et a correspondants, ce qui ferait croire que ces eaux-mères renferment un ou plusieurs corps d'une autre série plus solubles.

ALCOOL NÉOCÉRYLIQUE $C^{25}H^{52}O$

Un tel alcool n'a jamais été signalé, ni dans la cire d'abeilles, ni dans aucune autre cire.

Sur les indications de MM. les Professeurs Bougault et Gascard, nous lui avons donné le nom de néocérylique correspondant au nom de néocérotique donné à l'acide ; le nom de cérylique devant rester à l'alcool $C^{27}H^{56}O$, que Brodie, le premier, appela ainsi après l'avoir isolé de la cire de Chine (36).

Nous l'avons isolé de C et D en nature, à l'état d'éther acétique et à l'état d'éther oxalique neutre.

I. Séparation en nature — Les mélanges d'alcools ont été traités, par la méthode des filtrations à température fixe, en solution dans l'alcool à 95° dans la proportion de 50 ou 100 parties d'alcool, à la température de 40° . La purification des corps obtenus a été achevée par des cristallisations dans le benzène à l p. 30.

Voici à titre d'exemple, le résumé d'une filtration ayant porté sur le mélange C. P.F. = $68^{\circ}-71^{\circ}$.

	PF = $68^{\circ}-71^{\circ}$ 50 alcool	A $77^{\circ}-78^{\circ}$ i + l B $74^{\circ}-74^{\circ}, 5$ i + H C $79^{\circ}-81^{\circ}$	
A + Ba PF = $77^{\circ}-78^{\circ}$ 100 alcool	Aa $79^{\circ}, 5-80^{\circ}$ l Ab $75^{\circ}-75^{\circ}, 5$ i + l Ac $73^{\circ}, 5-75^{\circ}$	PF = B 50 alcool	Ba $77^{\circ}, 5-78^{\circ}$ i + l Bb $74^{\circ}, 8-75^{\circ}$ i + l Bc $77^{\circ}, 5-80^{\circ}$
Ab PF = $75^{\circ}-75^{\circ}, 5$ 50 alcool	Aba $77^{\circ}-78^{\circ}$ i Ab ² $74^{\circ}-75^{\circ}$ i Abc $72^{\circ}-73^{\circ}$	PF = Bb 50 alcool	Bba $76^{\circ}-77^{\circ}$ i + l Bb ² $75^{\circ}-75^{\circ}, 5$ i + H Bbc $75^{\circ}-76^{\circ}$
		PF = Bb ² 50 alcool	Bb ² a $75^{\circ}-75^{\circ}, 8$ H Bb ² $75^{\circ}-75^{\circ}, 5$ H Bb ² c $74^{\circ}-75^{\circ}$

Le précipité Bb^3 est ensuite à nouveau traité deux fois par 30 fois son poids de benzène ; le point de fusion ne change pas. Une partie de l'alcool obtenu est transformé en éther acétique ; celui-ci, après deux cristallisations dans l'acétone fond à 59° - $59^{\circ},5$.

II. Séparation à l'état d'éther acétique — Le mélange d'alcool étherifié donne un mélange d'éthers fondant à 57° - 58° . Par quatre filtrations, en employant l'acétone dans la proportion de 50 pour 1 et en opérant à la température de 30° , on isole du mélange un éther fondant à 59° - $59^{\circ},5$, dont le point de fusion ne change pas par deux cristallisations dans le mélange acétone-alcool à volumes égaux. D'ailleurs par saponification, cet éther donne un alcool, fondant à 75° - $75^{\circ},5$, point de fusion de l'alcool isolé en nature.

L'éther acétique de l'alcool néocérylique se présente sous l'aspect de lamelles brillantes, cristallisant en hexagones réguliers. Il est très soluble dans le chloroforme, le benzène et l'éther à chaud, dans les mêmes dissolvants sa solubilité est encore assez grande à froid. Peu soluble dans l'acétone et l'alcool froid, il y est assez soluble à chaud (1/50). On peut l'obtenir très bien cristallisé de ses solutions dans un ou l'autre de ces deux dissolvants, soit isolés, soit mélangés à volumes égaux.

III. Séparation à l'état d'éther oxalique neutre — Le traitement par l'acide oxalique nous a simplement permis d'apporter une preuve de plus à la présence de l'alcool en C^{25} , par l'obtention d'un éther oxalique neutre, isolé d'un mélange d'éthers par trois filtrations en employant le chloroforme comme dissolvant.

Cet éther fondant à $80^{\circ},5$ - 81° est constitué par une poudre blanche légèrement brillante, cristallisant en lamelles hexagonales

à angles arrondis, insolubles dans l'alcool et dans l'éther bouillant, très solubles dans le benzène même à froid. Son meilleur dissolvant est le chloroforme dans lequel il cristallise très bien. Par saponification, il donne un alcool fondant à 75° - $75^{\circ},5$.

Détermination de la formule de l'alcool néocérylique —

Cette détermination a été faite en premier lieu sur l'alcool isolé à l'état libre :

I. PAR OXYDATION — P. F. de l'acide obtenu $77^{\circ},5$ - 78° . Ce point de fusion est celui trouvé par M. Marie (76) pour l'acide qu'il appelle cérotique et auquel il donne la formule $C^{25}H^{50}O^2$.

1^o *Titrage de l'acide*. — 1 gr. 495 (d'acide soigneusement desséché dans le vide) ont été dissous dans 50 fois leur poids d'alcool neutre additionné de 5 gouttes de solution de phtaléine, et neutralisés par une solution alcoolique de potasse dont $22\text{ cm}^3,9$ saturaient 10 cm^3 d'acide sulfurique normal. Pour obtenir une teinte rouge persistante, il a fallu employer 9 cm^3 de solution alcaline. Pour cette quantité le calcul donne comme poids moléculaire 381.

Acide $C^{24}H^{48}O^2$ PM = 368

Acide $C^{25}H^{50}O^2$ PM = 382

Acide $C^{26}H^{52}O^2$ PM = 396

2^o *Dosage de l'argent*. — 0 gr. 475 de sel d'argent (desséché d'abord dans le vide à l'obscurité, puis à l'étuve à 100°) incinérés nous ont donné 0 gr. 105 d'argent.

Trouvé	Ag pour cent		
	Calculé pour		
	$C^{26}H^{51}AgO^2$	$C^{25}H^{49}AgO^2$	$C^{24}H^{47}AgO^2$
22.10	21.47	22.08	22.73

II. PAR L'INDICE DE SAPONIFICATION DE L'ÉTHÉR ACÉTIQUE.— Nous avons déterminé cet indice sur l'éther acétique provenant de l'éthérisation de l'alcool isolé en nature, en saponifiant, pendant une heure, 1 gr. 625 de cet éther par 50 cm³ d'une solution alcoolique de potasse titrée ; additionnant le mélange de 50 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique titrée, et déterminant l'excès d'acide.

Nous avons ainsi :

Indice trouvé	Indices calculés pour		
	C ²⁶	C ²⁵	C ²⁴
136.4	132	136.6	141.4

III. PAR DOSAGE DE L'IODE DANS L'ÉTHÉR IODHYDRIQUE — L'éther iodhydrique préparé à l'aide de la méthode indiquée, fond, après purification par cristallisations dans l'acétone, à 54°-54°₅, nombre en concordance avec la courbe des points de fusion. De plus, ce point de fusion est identique à celui du pentacosane normal ; fait prévu par l'observation de M. Gascard : les éthers iodhydriques aux environs de C²⁷ fondent à la même température que les carbures saturés du même nombre d'atomes de carbone (136 p. 85).

L'iodure de néocéryle cristallise de sa solution dans l'acétone en une poudre blanche formée d'hexagones réguliers. Il est très soluble dans le benzène et l'éther.

Le dosage de l'iode nous a donné les résultats suivants :

Poids de matière	Poids de AgI	Trouvé	Iode pour 100		
			Calculé pour		
			C ²⁴	C ²⁵ H ⁵¹ I	C ²⁶
0.435	0.215	26.66			
0.308	0.152	26.62	27.37	26.569	25.81

* *

L'indice de saponification de l'éther acétique isolé du mélange d'éthers, et le titrage de l'acide obtenu par oxydation de l'alcool de saponification de cet éther, ont été déterminés également. On a obtenu :

Indice de saponification	136.5
Poids moléculaire	380

résultats venant encore confirmer les précédents.

* *

Il semble donc établi d'après ces diverses analyses que cet alcool, P. F. 75°-75°₅ isolé de la cire d'abeilles, a pour formule C²⁵H⁵²O.

L'alcool néocérylique se présente en lamelles brillantes hexagonales. Il est un peu soluble dans l'alcool à froid, beaucoup plus à chaud, assez soluble dans l'éther et l'acétone. Dans le benzène, sa solubilité est plus grande que dans l'alcool.

ALCOOL CÉRYLIQUE C₂₇H₅₆O

Depuis Brodie, qui le premier isola de la cire de Chine (36), un alcool auquel il attribua la formule C₂₇H₅₆O, le point de fusion 79° et le nom de cérylique, un alcool a été signalé sous ce nom dans toute une série de produits naturels et de plantes, tant à l'état libre qu'à l'état d'éthers (1).

Dans la cire d'abeilles, en particulier, il a été signalé par Schwalb (62), qui cependant, comme nous l'avons vu, ne put l'isoler en nature, se contentant d'en déduire l'existence, de la présence d'un acide C₂₆H₅₂O₂ ou C₂₇H₅₄O₂, dans les produits d'oxydation d'un mélange d'alcools.

Nous l'avons isolé de C.D.E. en nature et à l'état d'éther acétique. Dans C il est mélangé à l'alcool néocérylique, dans D et E à l'alcool en C²⁹.

I. Séparation en nature — Les mélanges d'alcools ont été traités, par la méthode des filtrations à température fixe, en solution dans l'alcool à 95°, dans la proportion de 50 ou 100 parties d'alcool, à la température de 50°. La purification des corps obtenus a été achevée par des cristallisations dans le benzène à l p. 40.

Le tableau des filtrations ci-contre se rapporte à un traitement opéré sur D. Bien qu'ayant retiré de la fraction A une certaine quantité d'alcool cérylique, nous la laisserons de côté et ne rap-

(1) Hesse (48), von Pieverling (47-52), Cross Bevan (77), Hoffmeister (94), Darmstader et Lifschutz (79-82), Hesse (85), Henriques (83) Tschirch (86), Matthes et Heintz (113), Tassilly (116), Tutin et Clever (110-129), Power et More (111), Power, Tutin et Rogerson (125), Lipp et Kühn (118), Dimroth et Scheurer (124), Cadamer (135), Pschor et Pfaff (138).

porterons, afin de simplifier, que les filtrations opérées sur B et A b.

PF = 77°-80°		A 81°-82° i	B 79°4.79°8 i	C 85°5-86°
1/50 alcool à 95° à 50°				
PF = A 81°-82°	Aa 82°-83° i + I	PF = Aba ² 82°-82°5	Aba ³ 82°-83° i + I	
1/50 alcool à 95° à 50°	Ab 80°-81° 1	1/100 alcool à 95° à 50°	Aba ² b 80°-80°5 1	Aba ² c 82°-86°
	Ac 81°-85°			
PF = Ab 80°-81°	Ab ² a 82°-83° i + I	PF = Aba ³ 82°-83°	Aba ⁴ 83°-84° 1	
1/100 alcool à 95° à 50°	Ab ² 80°-81° 1	1/100 alcool à 95° à 50°	Aba ³ b 80°-80°2 1	Aba ³ c 79°-80°
	Abc 82°-84°			
PF = Ab ² 80°-81°	Ab ³ a 79°-8-80° 1 + H	PF = B 79°4.79°8	Ba 79°-8-80° 1	
1/100 alcool à 95° à 50°	Ab ³ 80°-81° 1 + H	1/50 alcool à 95° à 50°	Bb 80°-81°2 i + I	
	Ab ³ c 83°-85°		Bc 84°-86°	
PF = Ab ³ 80°-81°	Ab ³ a 80°-81° 1	PF = Bb 80°-81°2	Bba 80°-81°5 i + I	
1/50 alcool à 95° à 50°	Ab ³ 80° 1 + H	1/50 alcool à 95° à 50°	Bb ² 80° 1 + H	
	Ab ³ c 82°-83°		Bbc 84°-85°	
PF = Ab ³ a 79°-8-80°	Ab ³ a ² 80°-80°2 1 + H	PF = Ba 79°-8-80°	Ba ² 80°-81° 1	
1/50 alcool à 95° à 50°	Ab ³ ab 80° 1 + H	1/50 alcool à 95° à 50°	Bab 80° 1 + H	
	Ab ³ ac 76°-77°		Bac 74°-75°	
PF = Aba 82°-83°	Ab ³ a 82°-82°5 i + I	PF = Ba ² + Bba 80°-81°	Ba ³ 80°-81° 1	
1/100 alcool à 95° à 50°	Abab 80° 1	1/50 alcool à 95° à 50°	Ba ³ b 80° 1 + H	
	Abac 81°-84°		Ba ³ c 78°-79°	

On réunit, d'une part, les précipités Ab⁴, Ab²ab, Abab, Aba²b, Aa³b ; d'autre part, les précipités Bb², Bab, Ba²b et on les purifie par trois cristallisations dans le benzène.

Le produit se présente alors en lamelles brillantes, cristallisées

en hexagones, fondant à 80°-80°,2 ; le point de fusion n'est pas modifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, il est très voisin de celui 79°,5-80°, attribué par M. Gascard à l'alcool cérylique de cire de Chine (137). Leur mélange fond à 80°.

Une partie de cet alcool transformé par l'acide acétique en éther acétique, donne un éther fondant, après purification à 63°,8-64°, point de fusion, que nous avons trouvé pour l'éther acétique de l'alcool en C²⁷ de la cire de Chine.

Séparation à l'état d'éther acétique. — Le mélange d'alcools (D) étherifié donne un mélange d'éthers fondant à 64°,5-66°. Trois filtrations à la température de 30° du produit en solution dans l'acétone dans la proportion de 1 p. 50, nous ont donné un éther fondant à 63°,8-64°, qui d'après notre nomenclature serait représenté par Bb², point de fusion restant constant en changeant de dissolvant. Cet éther saponifié donne un alcool fondant à 79°,8-80°.

L'éther acétique de l'alcool cérylique se présente sous l'aspect de lamelles brillantes, cristallisant en hexagones réguliers, comme celui de l'alcool néocérylique. Sa solubilité dans ces divers dissolvants est très voisine de celle de cet éther.

Détermination de la formule de l'alcool cérylique. — Cette détermination a été faite de la même manière que pour l'alcool néocérylique.

I. PAR OXYDATION. — P. F. de l'acide obtenu 82°,2-82°,5. Ce point de fusion est identique à celui trouvé par M. Gascard pour l'acide cérotique de cire de Chine (C²⁷H⁵⁴O²).

1° *Titration de l'acide.* — 1 gr. 002 d'acide (desséché dans le vide)

sont dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95° neutre additionnés de 5 gouttes de solution de phtaléine et neutralisés par une solution de potasse dont 22 cm³,9 saturaient 10 cm³ d'acide sulfurique normal. Par addition de 5 cm³,6 de solution alcaline, on obtient une teinte rose fugace, 5 cm³,7 donnent une teinte rouge.

Dans le premier cas, le calcul conduit au poids moléculaire 412, dans le second, au poids moléculaire 404.

Acide C²⁶H⁵²O² P. M. = 396

Acide C²⁷H⁵⁴O² P. M. = 410

Acide C²⁸H⁵⁶O² P. M. = 424

2° *Dosage de l'argent.* — 0 gr. 432 de sel d'argent sec incinérés donnent 0.090 d'argent

Trouvé	Ag pour cent		
	Calculé pour		
	C ²⁶	C ²⁷ H ⁵³ AgO ²	C ²⁸
20.83	21.47	20.88	20.33

II. PAR L'INDICE DE SAPONIFICATION DE L'ÉTHÉR ACÉTIQUE. — L'indice de saponification déterminé de la même manière que celui de l'alcool néocérylique nous a donné les résultats suivants :

Indice trouvé	Indices calculés pour		
	C ²⁶	C ²⁹ H ⁵⁸ O ²	C ²⁸
128.1	132	127,8	120

III. PAR LE DOSAGE DE L'IODE DANS L'ÉTHÉR IODHYRIQUE. — Cet éther a été préparé de la même manière que l'éther

iodhydrique de l'alcool néocérylique, et purifié comme celui-ci par cristallisations dans l'acétone. Il fond à 59°, point de fusion trouvé par M. Gascard pour l'iodure de céryle provenant de l'alcool cérylique de cire de Chine. Il a d'ailleurs les mêmes caractères (microscopiques et de solubilité) que ce dernier ; sa solubilité dans les divers dissolvants étant moindre que celle de l'éther néocérylique et plus grande que celle des éthers des alcools en C²⁹ et C³¹.

Le dosage de l'iode nous a donné les résultats suivants :

Poids de matière	Poids de AgI	Iode pour cent Trouvé	Calculé pour		
			C ²⁶	C ²⁷ H ⁵⁵ I	C ²⁸
0,271	0,125	24,91	25,81	25,098	24,42
0,201	0,093	25,00			

* *

L'indice de saponification de l'éther acétique isolé du mélange d'éthers, et le titrage de l'acide obtenu par oxydation de l'alcool de saponification de cet éther ont été faits également. On a obtenu :

Indice de saponification	128,3
Poids moléculaire	407

Ces résultats confirment les précédents.

* *

De ces différents dosages, il semble donc bien résulter que l'alcool P. F. = 80°, 80°2, que nous avons isolé de la cire d'abeilles, est bien l'alcool cérylique vrai C²⁷H⁵⁶O.

Le point de fusion que nous avons trouvé est sensiblement identique à celui trouvé par M. Gascard, 80°, pour l'alcool cérylique de cire de Chine (137). Selon toute probabilité, les deux alcools sont donc identiques. Ils possèdent les mêmes caractères physiques. Ils se présentent en lamelles brillantes hexagonales ou losangiques, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud, peu solubles dans le benzène à froid, beaucoup plus à chaud ; leur solubilité dans ces dissolvants, étant moindre que celle de l'homologue inférieur et plus grande que celle des homologues supérieurs.

ALCOOL MONTANYLIQUE C²⁹H⁶⁰O

Il n'a pas été signalé, jusqu'à présent d'alcool de cette formule dans aucune cire. Nous lui avons donné le nom de montanylique, MM. Tropsch et Kreutzer ayant appelé montanique un acide qu'ils ont retiré de la cire de lignite et auquel ils ont donné la formule C²⁹H⁵⁸O² (140).

Cet alcool existe en plus ou moins grande proportion dans les diverses parties, à partir du point de fusion 80°. D'une manière générale, sa séparation d'avec ses homologues voisins est très longue et en particulier, il est très difficile de le débarrasser de toute trace de l'alcool C³¹H⁶⁴O. Il n'existe d'ailleurs dans la cire d'abeilles qu'en faibles proportions.

Nous l'avons isolé comme l'alcool néocérylique par la méthode des filtrations à température fixe, en nature, à l'état d'éther acétique et d'éther oxalique neutre.

I. **Séparation en nature.** — Nous donnons ci-dessous le

résumé d'une opération faite sur la partie F. P. F. = 80°-80°,5, où nous avons employé comme dissolvant, soit le benzène en filtrant à 30°, soit l'alcool à 95°, en filtrant à la température de 50° :

$$E \quad PF = 80-80°,5 \quad \left\{ \begin{array}{l} Aa \ 82° \ i \\ Ab \ 80°-81° \ i \\ Ac \ 73°-75° \end{array} \right.$$

PF = $\frac{Aa}{1/25 \text{ C}^6\text{H}^6 \text{ à } 30°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aa^2 \ 82°,5-83° \ i+1 \\ Aab \ 81°-81°,5 \ i \\ Aac \ 76°-77° \end{array} \right.$	PF = $\frac{Aa^2}{1/25 \text{ C}^6\text{H}^6 \text{ à } 30°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aa^3 \ 82°,5-83° \ i \\ Aa^2b \ 81°-81°,5 \ i \\ Aa^2c \ 78°-79° \end{array} \right.$
PF = $\frac{Aab}{1/25 \text{ C}^6\text{H}^6 \text{ à } 30°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba \ 81°,5-82° \ i \\ Aab^2 \ 80°-81° \ i \\ Aabc \ 76°-76°,5 \end{array} \right.$	PF = $\frac{Aa^3}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aa^4 \ 83°,5-84° \ l \\ Aa^3b \ 80°-80°,5 \ l + H \\ Aa^3c \ 79°-80° \end{array} \right.$
PF = $\frac{Aaba}{1/200 \text{ alcool à } 30°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^2 \ 82°,5-83° \ i+1 \\ Aabab \ 82° \ i \\ Aabac \ 80°-85° \end{array} \right.$	PF = $\frac{Aabab}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aababa \ 84°-85° \ l \\ Aabab^2 \ 80-80°,5 \ l \\ Aababc \ 79°-80° \end{array} \right.$
PF = $\frac{Aaba^2}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^3 \ 82°,8-83°,5 \ i+1 \\ Aaba^2b \ 81°,8-82° \ i \\ Aaba^2c \ 84°-85° \end{array} \right.$	PF = $\frac{Aaba^2b}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^2ba \ 83°,5-84° \ i+1 \\ Aaba^2b^2 \ 80°-81° \ i+1 \\ Aaba^2bc \ 79°-80° \end{array} \right.$
PF = $\frac{Aaba^3}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^4 \ 86°-86°,5 \ i+1 \\ Aaba^3b \ 82°-82°,8 \ i \\ Aaba^3c \ 76°-77° \end{array} \right.$	PF = $\frac{Aaba^2b}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^3ba \ 83°,5-84° \ i+1 \\ Aaba^3b^2 \ 81°-82° \ i \\ Aaba^3bc \ 81°-82° \end{array} \right.$
PF = $\frac{Aaba^4}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^5 \ 86°-87° \ l \\ Aaba^4b \ 84°-84°,2 \ l + H \\ Aaba^4c \ 75°-80° \end{array} \right.$	PF = $\frac{Aaba^3b^2}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^3b^2a \ 83°,5-84° \ l \\ Aaba^3b^3 \ 80°-80°,5 \ l \\ Aaba^3b^2c \ 78°-79°,5 \end{array} \right.$
PF = $\frac{Aaba^4b}{1/100 \text{ alcool à } 50°}$ $\left\{ \begin{array}{l} Aaba^4ba \ 84°-84°,2 \ H \\ Aaba^4b^2 \ 84°-84°,2 \ H \\ Aaba^4bc \ 80°-84° \end{array} \right.$	

Si nous considérons le tableau ci-dessus, nous voyons en examinant les températures portées dans la colonne de gauche, que les corps isolés peuvent se classer en trois groupes :

Un premier tendant vers 86°-87° ; c'est l'alcool myricique impur.

Un deuxième fondant aux environs de 84°, c'est l'alcool montanylique.

Un troisième fondant de 81° à 82° et pouvant par suite laisser un doute sur l'existence d'un alcool en C²⁸.

Mais si l'on poursuit le dédoublement de ces derniers produits, on arrive aux résultats consignés dans la colonne de droite ; tous se dédoublent en deux, un à point de fusion tendant vers 84°, un à un point de fusion tendant vers 80°. Il en a été de même dans toutes les filtrations que nous avons opérées sur les diverses parties.

Au contraire, si nous purifions par trois cristallisations dans le benzène les précipités *Aaba⁴ba* et *Aaba⁴b²*, leur point de fusion ne change pas, ni en cristallisations séparées, ni en cristallisations réunies et se maintient à 84°-84°,2, point de fusion en concordance avec la courbe.

Éthérifié, cet alcool donne un éther acétique fondant à 68°, nombre vraisemblable d'après la comparaison avec les P. F. des éthers des alcools cérylique et myricique.

II. Séparation à l'état d'éther acétique. — Les mélanges d'éthers acétiques obtenus par la méthode habituelle, ont été soumis à des filtrations à température fixe à 30°, en solution dans l'acétone dans la proportion de 1 p. 50. Comme pour l'alcool, nous avons fait ce traitement sur **D. E. H. I.**, et comme pour lui, la séparation est très difficile et très longue. Par une série de filtrations, on obtient finalement un éther fondant

à 68°-68°,2, point de fusion identique à celui de l'éther obtenu par l'éthérisation de l'alcool, et ne variant pas par changement du dissolvant (alcool, mélange d'alcool et d'acétone). Cet éther, par saponification donne un alcool fondant à 84°-84°,2.

Au sujet de ces filtrations, nous ferons une remarque analogue à celle faite pour les alcools. On obtient très souvent un produit dont le point de fusion (66°-66°,2) correspond à celui de l'éther d'un alcool en C²⁸, mais nous sommes toujours parvenus à le dédoubler en deux éthers à P. F. 68° et à P. F. 64°.

L'éther acétique de l'alcool montanylique se présente en lamelles blanches, brillantes, hexagonales; celles obtenues cristallisées dans l'acétone sont toujours plus transparentes que celles formées dans l'alcool. Sa solubilité dans les divers dissolvants est un peu moindre, surtout dans l'acétone, que celle de l'éther de l'alcool cérylique.

III. Séparation à l'état d'éther oxalique neutre. — Cet éther oxalique, comme celui de l'alcool néocérylique, a été simplement préparé pour servir de contrôle à la présence de l'alcool C²⁹H⁶⁰O. Nous avons, partant de H, éthérisé comme il a été dit, isolé par la méthode des filtrations, un éther oxalique neutre, fondant après deux cristallisations dans le chloroforme à 86°,8 87° donnant par saponification un alcool fondant à 84°.

L'éther oxalique neutre de l'alcool montanylique se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, cristallisée en lamelles hexagonales à angles arrondis. Ses caractères de solubilité se rapprochent beaucoup de ceux de l'éther correspondant de l'alcool néocérylique. Dans le chloroforme, sa solubilité est notablement moindre.

Détermination de la formule de l'alcool montanylique. —

Cette détermination a été faite de la même manière que pour les 2 alcools précédents :

I. PAR OXYDATION. — Point de fusion de l'alcool obtenu 86°,5 86°,8.

1° *Titration de l'acide.* — 1 gr. 012 de cristaux desséchés dans le vide, sont dissous à chaud dans 100 cm³ d'alcool à 95°, neutre, contenant 5 gouttes de solution de phtaléine et neutralisés par une solution alcoolique de potasse renfermant 0 gr.063 pour 10 cm³. Par addition de 20 cm³,2 de cette solution, on obtient une teinte rose, disparaissant par refroidissement, le ballon étant bouché : 0 cm³,2 sont nécessaires pour la rétablir. Dans le premier cas, le calcul donne le P. M. 446, dans le 2^e 441.

Acide C ²⁸ H ⁵⁶ O ²	P M = 424
Acide C ²⁹ H ⁵⁸ O ²	P M = 438
Acide C ³⁰ H ⁶⁰ O ²	P M = 452

2° *Dosage de l'argent.* — 0 gr. 213 de sel d'argent préparé comme il a été dit au chapitre II a donné par incinération, 0 gr. 042 d'argent.

Trouvé	Ag pour 100		
	Calculé pour		
	C ²⁸	C ²⁹ H ⁵⁷ AgO ²	C ³⁰
19.72	20.33	19.81	19.32

II. PAR L'INDICE DE SAPONIFICATION DE L'ÉTHÉR ACÉTIQUE. — L'in.

dice de saponification, déterminé de la même manière que pour les deux alcools précédents, nous a donné le résultat suivant :

Indice trouvé	Indice calculé pour		
	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀
119,4	123,8	120	116,6

III. PAR LE DOSAGE DE L'IODE DANS L'ETHER IODHYDRIQUE. — Cet éther préparé et purifié comme les précédents, fond à 64°-64°2, nombre en concordance avec la courbe des points de fusion. Il est constitué par une poudre blanche, cristallisée en hexagones, très solubles dans le benzène, assez solubles dans l'éther et l'acétone. Le dosage de l'iode donne les résultats suivants :

Poids de matière	Poids de AgI	Trouvé	Iode pour 100		
			Calculé pour		
			C ₂₈	C ₂₉ H ₅₉ I	C ₃₀
0,234	0,103	23,76	24,42	23,78	23,175
0,193	0,085	23,77			

*
* *

L'indice de saponification de l'éther acétique isolé du mélange d'éthers, et le titrage de l'acide obtenu par oxydation de l'alcool de saponification de cet éther ont été faits aussi et ont donné les résultats suivants :

Indice de saponification	119,6
Poids moléculaire	439

Des résultats ci-dessus, il semble établi que nous sommes bien là en présence de l'alcool C₂₉H₆₀O, alcool donnant par oxydation un acide fondant à 86°-86°8 point de fusion identique à celui de l'acide, que nous avons isolé de la cire d'abeilles et très approchant comme nous le verrons plus loin de celui de l'acide en C₂₉ isolé de la cire de lignite par MM. Tropsch et Kreutzer (140).

L'alcool montanylique se présente en poudre cristalline blanche, brillante, formée de lamelles hexagonales. Ses caractères de solubilité se rapprochent beaucoup de ceux de l'alcool myricique. Sa solubilité dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone, est très grande à chaud (surtout pour le benzène), faible à froid.

CHAPITRE VI

ACIDES

A la fin du chapitre III, nous avons vu que par une opération préliminaire, nous avons obtenu un mélange d'acides fondant à 77°-79°. C'est ce mélange que nous avons traité par la méthode des filtrations à température fixe.

Pour simplifier, nous grouperons dans un seul tableau toutes les filtrations nous ayant permis d'arriver à l'isolement des quatre acides, en n'indiquant dans les articles particuliers à chaque acide, que les cristallisations effectuées pour éliminer les dernières traces d'impureté, et pour établir la constance du point de fusion

Mélanges d'acides PF = 77°-79° à 60° 1/50 alcool à 95°	A 86°-90° B 76°-79° C 41°-45°	i i	PF = 89°-90° 1/100 alcool à 95° à 50°	Aa ³ 90°-91° Aa ² b 89°-90° Aa ² c 86°-87°	1 H
PF = 86°-90° 1/80 alcool à 95° à 50°	A 88°-89° Ab 81°-82° Ac 74°-75°	1 1 + i	PF = 81°-82° 1/50 alcool à 95° à 50°	Aba 85°-85°5 Ab ² 78°-79° Abc 74°-76°	i + 1 i + 1
PF = 88°-89° 1/100 alcool à 95° à 50°	Aa ² 89°-90° Aab 86°-87° Aac 73°-74°	H + 1 1 + H	PF = 85°-85°5 1/50 alcool à 95° à 50°	Aba ² 86°-86°5 Abab 83°-84° Abac 76°-76°5	1 1 + i

PF = 86°-86°5 1/50 alcool à 95° à 50°	Aba ² 86°-86°5 H Aba ² b 83°-84° Aba ² c 74°-76°	1	PF = 85°-85°5 1/50 alcool à 95° à 50°	Ba ² ba 86°-86°5 Ba ² bab 83°-84° Ba ² bac 75°-76°	1 1 + i
PF = 86°-86°5 1/80 alcool à 95° à 50°	Aba ⁴ 86°-86°5 H Aba ³ b 86°-86°5 H + 1 Aba ³ c 80°-82°	1	PF = 81°-82° 1/40 alcool à 95° à 50°	Bab 81°-82° Baba 81°-82° Bab ² 77°-77°5 Babc 75°-76°	1 1
PF = 83°-84° 1/50 alcool à 95° à 50°	Abab 85°-86°2 Abab ² 81°-82°2 Ababc 79°-80°	1 + H	PF = 81°-82° 1/40 alcool à 95° à 50°	Baba 84°-85° Babab 81°-82° Babac 75°-76°	1 + i 1
PF = 83°-84° 1/50 alcool à 95° à 50°	Aba ² ba 86°-86°5 Aba ² b ² 81°-82° Aba ² bc 78°-79°	1 + H	PF = 84°-85° 1/50 alcool à 95° à 50°	Baba ² 85°-85°5 Baba ² b 83°-84° Baba ² c 76°-77°	1 + i 1 + i
PF = 76°-79° 1/50 alcool à 95° à 50°	Ba 84°-85° Bb 77°-78° Bc 71°-72°	i i	PF = 83°-84° 1/50 alcool à 95° à 50°	Baba ² b 83°-84°2 Baba ² b ² 81°-82° Baba ² bc 77°-78°	i + 1 1
PF = 84°-85° 1/50 alcool à 95° à 50°	Ba ² 85°-86° Bab 81°-82° Bac 73°-74°	1 + H	PF = 81°-82° 1/50 alcool à 95° à 50°	Baba ² b ² a 82°-82°5 Baba ² b ² b 78°-79°5 Baba ² b ² c 75°-76°	1 i
PF = 85°-86° 1/50 alcool à 95° à 50°	Ba ³ 88°-88°5 Ba ² b 83°-84°5 Ba ² c 74°-75°	1 + H 1	PF = 82°-82°5 1/50 alcool à 95° à 50°	Baba ² b ² a ² 82°-82°5 H Baba ² b ² ab 80°-82°2 H Baba ² b ² ac 79°-80°	1 H
PF = 88°-88°5 1/80 alcool à 95° à 50°	Ba ⁴ 89°-90° Ba ³ b 85°-86°5 Ba ³ c 75°-76°	1 + H 1	PF = 77°-78° 1/50 alcool à 90° à 50°	Bba 78°-79°5 Bb ² 77°-78° Bbc 72°-73°	i 1 + i
PF = 83°-84°5 1/50 alcool à 95° à 50°	Ba ² ba 85°-85°5 Ba ² b ² 82°-82°5 Ba ² bc 75°-75°5	1 1 + H	PF = 78°-79°5 1/50 alcool à 90° à 50°	Bba ² 80°-81° Bbab 77°-78° Bbac 73°-74°	i 1 + i

PF = Bba^2 1/50 alcool à 80°-81° à 50°	Bba^3 81°-82° Bba^2b 77°-78° Bba^2c 73°-74°	1 + H	PF = Bb^2a 1/50 alcool à 77°-78° à 40°	Bb^2a^2 78°-79° Bb^2ab 76°-77° Bb^2ac 76°-78°	i + 1
PF = $Bbab$ 1/50 alcool à 77°-78° à 50°	$Bbaba$ 77°-78° $Bbab^2$ 77°-78° $Bbabc$ 76°-77°	1 + H 1 + H	PF = Bb^3 1/50 alcool à 77°-78° à 40°	Bb^3a 77°-78° Bb^3 78°-79° Bb^3c 73°-74°	i + 1 i
PF = $Bbaba$ 1/50 alcool à 77°-78° à 50°	$Bbaba^2$ 77°-77°5 $Bbabab$ 77°-78° $Bbabac$ 77°-77°5	1 + H H	PF = Bb^3a 1/50 alcool à 77°-78° à 40°	Bb^3a^2 78°-79° Bb^3ab 77°-77°5 Bb^3ac 76°-77°	i 1 + H
PF = $Bbaba^2$ 1/50 alcool à 77°-77°5 à 40°	$Bbaba^3$ 77°-5-77°8 $Bbaba^2b$ 77°-5-77°8 $Bbaba^2c$ 77°-78°	H H	PF = Ba^2bab 1/50 alcool à 83°-84° à 50°	Ba^2baba 85°-8-86°4 Ba^2bab^2 82° Ba^2bac 78°-5-80°	1 + H 1 + H
PF = Bb^2 1/50 alcool à 77°-78° à 50°	Bb^2a 77°-78° Bb^2 77°-5-78°5 Bb^2c 70°-75°	1 + H 1 + H	PF = $Baba^2ba$ 1/50 alcool à 83°-8-84°2 à 50°	$Baba^2ba^2$ 86°-2-86°8 $Baba^2bab$ 81°-81°5 $Baba^2bac$ 77°-78°	1 + H i + 1

Le tableau ci-contre montre que le mélange d'acides, se divise en quatre groupes de corps, un premier tendant vers le P. F. 90° ; un deuxième vers le P. F. 86°-5-86°8 ; un troisième vers le P. F. 82°-5 ; un quatrième vers le P. F. 77°-5-78°.

Le premier constitue l'acide mélissique, le deuxième l'acide montanique, le troisième l'acide cérotique, le quatrième l'acide néocérotique ; acides renfermant encore quelques traces d'impuretés.

Il montre également qu'il ne paraît pas exister d'autres acides dans la partie étudiée. Nous sommes, en effet, parvenus à scinder les produits à point de fusion voisin de 83°, produits que l'on rencontre très souvent dans l'étude des acides des cires. Ces produits sont très bien cristallisés en lamelles et même quelquefois en hexagones. Ils ont un point de fusion tel que l'on

peut être tenté d'y voir des acides $C^{26}H^{52}O_2$, tandis qu'ils ne sont en réalité qu'un mélange d'acides en C^{25} , C^{27} , C^{29} . Nous avons, d'ailleurs, déjà signalé un fait analogue à propos des alcools et des carbures.

Les quelques mélanges fondant à 78°-79°, dont le dédoublement ne figure pas sur ce tableau, sont des acides $C^{25}H^{50}O_2$ impurs, renfermant une petite proportion d'acide $C^{27}H^{54}O_2$ ainsi que nous nous en sommes assurés.

ACIDE NÉOCÉROTIQUE $C^{25}H^{50}O_2$

Nous avons vu que M. Marie (76) avait retiré de l'acide de Brodie, un acide auquel il donna la formule $C^{25}H^{50}O_2$, mais auquel, il laissa le nom de cérotique, pour rappeler, dit-il, son origine, pensant qu'il n'existait pas d'acide en C^{27} dans la cire d'abeilles.

L'acide en C^{27} existant dans la cire d'abeilles, comme nous le verrons plus loin, nous estimons qu'il faut lui conserver le nom de cérotique, que Brodie lui donna le premier en l'isolant de la cire de Chine, et donner un nom à l'acide en C^{25} .

Un acide de cette formule avait été signalé dès 1864 par Carius (42) dans les glandes anales de l'hyène avec le point de fusion 77°-78° (1). Il serait donc logique de donner ce nom à l'acide étudié, mais il semble que l'acide hyénique de Carius ne soit pas un produit pur. Son point de fusion s'étale sur un degré, et, d'après l'auteur, ce corps se ramollit avant de fondre. De plus, il donne des sels qui ne paraissent pas très bien définis.

(1) M. Gascard nous a dit avoir cherché sans résultat cet acide dans de la graisse d'hyène, non recueillie par lui.

Nous n'avons donc pas adopté cette dénomination et sur les conseils de MM. les Professeurs Bougault et Gascard, nous lui avons donné le nom de néocérotique, qui, tout en rappelant son origine, indique qu'il est différent de l'acide cérotique.

Nous l'avons retiré des précipités *Bab*², *Bba*^{2b}, *Bbab*², *Bbabab*, *Bbaba*³, *Bbaba*^{2b}, et *Bb*^{3ab}. Ces précipités ont été soumis d'abord séparément à plusieurs cristallisations dans le benzène jusqu'à ce que le point de fusion atteigne 77°8 et s'y maintienne. Puis réunis, on les a fait à nouveau cristalliser dans l'alcool et le benzène. Le point de fusion n'a pas varié et le produit final se présente au microscope sous forme d'hexagones réguliers. Ce point de fusion 77°8 est celui trouvé par M. Marie (76) pour son acide cérotique C²⁵H⁵⁰O². Nous nous trouvons donc, selon toute probabilité, en présence de cet acide, et ce, d'autant plus que le mélange des deux acides fond également à 77°8 (1).

Détermination de la formule. — La formule a été établie par titrage acidimétrique et par dosage de l'argent dans le sel d'argent.

I. *Titration acidimétrique.* — 1 gr. 487 d'acide sec sont dissous à chaud dans 50 cm³ d'alcool à 95° neutre additionné de 5 gouttes de solution de phtaléine et titrés avec une solution alcoolique de potasse dont 22 cm³,9 neutralisent 10 cm³ d'acide sulfurique normal.

Pour obtenir une teinte rose, il a fallu employer 8 cm³,9 de solution alcaline, 9 cm³ donnent une coloration rouge intense.

Dans le premier cas, le calcul conduit au poids moléculaire 384 ; dans le second au P. M. 378.

(1) Nous tenions de M. Gascard une petite quantité de l'acide de M. Marie.

Acide C²⁴H⁴⁸O² P. M. = 368
 Acide C²⁵H⁵⁰O² P. M. = 382
 Acide C²⁶H⁵²O² P. M. = 396

II. *Dosage de l'argent.* — L'argent dosé par incinération dans le sel d'argent, préparé comme il a été dit, a donné les résultats suivants :

Poids de matière	Ag trouvé	Trouvé	Ag pour 100		
			Calculé pour		
			C ²⁴	C ²⁵ H ⁴⁹ AgO ²	C ²⁶
0.423	0.093	21.98			
0.584	0.129	22.08	22.73	22.08	21.47
0.267	0.059	22.09			
0.312	0.069	22.11			
	Moyenne	22.07			

M. Marie en préparant le sel d'argent de son acide par un procédé un peu différent a trouvé 22.01.

Nos résultats sont donc tout à fait en concordance avec les siens et la présence de l'acide C²⁵H⁵⁰O² dans la cire d'abeilles se trouve donc confirmée.

L'acide néocérotique, à part l'aspect microscopique (cristallisation en hexagones réguliers et non en aiguilles) présente les mêmes caractères que l'acide cérotique de M. Marie (73).

C'est un corps blanc, se présentant en écailles brillantes, quand il a été cristallisé dans le benzène, en masses blanches, légèrement brillantes quand il a été cristallisé dans l'alcool. Il fond à 77°8. Il est très soluble à chaud dans les alcools éthylique et méthylique, dans le benzène et peu à froid dans les mêmes dissolvants.

Dans l'éther, sa solubilité est appréciable à froid et très grande à chaud.

ACIDE CÉROTIQUE $C_{27}H_{54}O_2$

Sous cette appellation, un grand nombre d'auteurs (1) ont signalé dans les corps les plus divers un acide auquel ils ont donné les formules $C_{27}H_{54}O_2$ (Brodie) (36), $C_{26}H_{52}O_2$ (Lewkowitsch) (69), $C_{25}H_{50}O_2$ (M. Marie) (76), et un point de fusion oscillant de $77^{\circ},5$ à $82^{\circ},5$.

L'acide de la cire de Chine isolé par M. Gascard (137) a pour formule $C_{27}H_{54}O_2$ et comme point de fusion $82^{\circ}-82^{\circ},5$.

Cet acide, avec les mêmes caractéristiques a été trouvé dans la cire de lignite par MM. Tropsch et Kreutzer (140). Ces auteurs, pensant que l'acide de la cire d'abeilles était en C_{26} , ainsi que le prétendait Lewkowitsch, ont donné le nom de carbocérique à l'acide $C_{27}H_{54}O_2$, conservant celui de cérotique pour le premier. Or, nous venons de voir, que l'acide $C_{26}H_{52}O_2$, ne paraît pas exister dans la cire d'abeilles, et qu'au contraire on y rencontre les acides $C_{25}H_{50}O_2$ et $C_{27}H_{54}O_2$.

Nous estimons donc, puisque nous avons donné le nom de néocérotique à l'acide en C_{25} , que le nom de cérotique doit être conservé pour celui en C_{27} isolé sous ce nom pour la première fois, de la cire de Chine par Brodie. D'ailleurs Brodie a cru l'isoler aussi de la cire d'abeilles.

(1) Hesse (48), Fluckinger et Kopp (50), Bérard (46), Story Maskelyne (75), Sturcke (61), Von Pieverling (52), Buisine (63), Henriques (83), Tschirch (86), Stéphan (87), Gresshoff et Sack (93), Power et Salway (107-117-122) Dimroth et Scheurer (124), Tutin et Clewer (120-128), Power et Browning (119-126-127) Heyl et Hepner (123), Power, Tutin et Rogerson (125), Lipp et Kühn (118), Heyl et Hart (130-132), Lewkowitsch (69).

Les précipités et résidus Ba^{2b^2} P.F. = $82^{\circ}-82^{\circ},5$, Bab P.F. = $81^{\circ},5$ 82° , $Baba^{2b^2}a^2$ P.F. = $82^{\circ}-82^{\circ},2$, $Bab^{2a}b^2ab$ P.F. = $82^{\circ}-82^{\circ},2$, Bba^3 P.F. = $81^{\circ}-82^{\circ}$, sont d'abord soumis séparément à plusieurs cristallisations dans le benzène, jusqu'à ce que les points de fusion atteignent $82^{\circ},2-82^{\circ},5$. Ils sont alors réunis et cristallisés à nouveau dans l'alcool et le benzène. Le point de fusion ne change pas et le produit obtenu est en hexagones réguliers. Ce point de fusion est celui trouvé par M. Gascard pour l'acide en C_{27} de la cire de Chine.

I. **Détermination de la formule.** — Cette formule a été établie par les mêmes méthodes que pour le précédent acide.

I. **Titrage acidimétrique.** — 1 gr. 169 d'acide sec est dissous à chaud dans 50 fois son poids d'alcool à 95° neutre, additionné de 5 gouttes de solution de phtaléine et titré avec la solution alcoolique de potasse dont $22\text{ cm}^3,9$ neutralisent 10 cm^3 d'acide sulfurique normal. Pour obtenir une coloration rose persistante, il faut $6\text{ cm}^3,5$ de solution alcaline. Pour cette quantité, le calcul, conduit au P. M. 409.

Acide $C_{26}H_{52}O_2$	P. M. 396
Acide $C_{27}H_{54}O_2$	P. M. 410
Acide $C_{28}H_{56}O_2$	P. M. 424

II. **Dosage de l'argent.** — Il a été fait par incinération du sel d'argent préparé comme celui de l'acide néocérotique.

Poids de matière	Ag Trouvé	Trouvé	Ag pour 100		
			Calculé pour		
			C_{26}	$C_{27}H_{53}AgO_2$	C_{28}
0.346	0.072	20.80			
0.482	0.101	20.95	21.47	20.88	20.33

Les résultats trouvés dans les analyses sont donc concordants et conduisent à la formule $C_{27}H_{54}O_2$.

La présence de l'acide cérotique se trouve donc établie dans la cire d'abeilles.

L'acide cérotique n'existe dans la cire d'abeilles, qu'en très faible quantité. Il présente tous les caractères de l'acide cérotique de cire de Chine P. F. 82-82°,5 ; cristallise du benzène en écailles brillantes, de l'alcool en poudre blanche et se présente au microscope sous l'aspect d'hexagones réguliers. Sa solubilité dans les divers dissolvants est un peu moindre que celle de l'acide néo-cérotique. Son point de fusion n'est pas modifié quand on le mélange avec l'acide de cire de Chine (1).

ACIDE MONTANIQUE $C_{29}H_{58}O_2$

MM. Tropsch et Kreutzer (140) ont retiré de la cire de lignite un acide auquel ils ont attribué cette formule, le point de fusion 86°-86°,5 et le nom de montanique.

Nous l'avons isolé en purifiant par cristallisations dans le

(1) Nous n'avons pas trouvé, dans la cire d'abeilles, d'acide répondant à la formule $C_{26}H_{52}O_2$. Plusieurs auteurs ayant donné cette formule à l'acide cérotique, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à préparer cet acide. L'acide $C_{26}H_{52}O_2$, ayant un nombre pair d'atomes de carbone, doit, d'après la loi de Baeyer (56) fondre à une température un peu plus élevée que l'acide $C_{27}H_{54}O_2$.

Nous l'avons préparé, par la méthode de Simonini (72) en partant de l'acide cérotique de cire de Chine $C_{27}H_{54}O_2$. L'éther sel obtenu (éther sel de l'acide C_{27} et de l'alcool C_{26}) fond à 78°,5. L'alcool $C_{26}H_{52}O$ provenant de sa saponification fond à 77°,5-78° et l'acide d'oxydation $C_{26}H_{52}O_3$ de cet alcool à 83°.

Nous proposons de donner le nom de pseudocérylique à l'alcool et de pseudocérotique à l'acide, pour rappeler qu'ils ont été confondus avec l'acide cérotique.

benzène les précipités *Aab* P.F. = 86°-87°, *Aba*⁴ P.F. = 86°5,-86°-8, *Aba*^{3b} P.F. = 86°,2-86°,5, *Ba*^{3b} P.F. = 85°,8-86°,5 et *Ba*^{2ba}² P.F. = 86°-86°,5. Leurs points de fusion s'arrêtent tous à 86°,5-86°,8. On les réunit et on les fait à nouveau cristalliser dans l'alcool, puis dans le benzène, le point de fusion ne change pas et le produit obtenu est cristallisé en hexagones réguliers. Le point de fusion trouvé est un peu supérieur à celui attribué par MM. Tropsch et Kreutzer (140) à l'acide montanique de cire de lignite 86°-86°,5, mais est identique à celui de l'acide d'oxydation de l'alcool montanique.

Détermination de la formule. — I. *Titration acidimétrique.* — 1 g. 663 d'acide sec sont dissous à chaud dans 100 cm³ d'alcool à 95° neutre additionné de 5 gouttes de solution de phtaléine et titrés par une solution alcoolique de potasse dont 20 cm³,9 neutralisent 10 cm³ d'acide sulfurique normal. Pour obtenir une teinte rose persistante, il faut 7 cm³,9 de solution alcaline. Le calcul donne pour cette quantité le poids moléculaire 441.

Acide $C_{28}H_{56}O_2$	P. M. = 424
Acide $C_{29}H_{58}O_2$	P. M. = 438
Acide $C_{30}H_{60}O_2$	P. M. = 452

II. *Dosage de l'argent.* — A cause de la faible solubilité du sel de potasse, le sel d'argent a été préparé en partant de l'acide, comme il est dit au chapitre II. L'incinération nous a donné les résultats suivants :

Poids de matière	Ag trouvé	Ag trouvé	Ag pour 100		
			Calculé pour		
			C_{28}	$C_{29}H_{57}AgO_2$	C_{30}
0.314	0.062	19.74			
0.415	0.082	19.76	20.33	19.81	19.32

Il semble donc établi qu'il existe dans la cire d'abeille un acide $C_{29}H_{58}O_2$ P. F. = $86^{\circ},5-86^{\circ},8$. Nous l'avons nommé acide montanique parce qu'il paraît identique à celui trouvé par MM. Tropsch et Kreutzer (140) dans la cire de lignite avec le point de fusion $86-86^{\circ},5$.

L'acide montanique cristallise, comme nous l'avons dit, en lamelles hexagonales isolées ou accolées ; les lamelles sont plus brillantes quand elles se forment dans le benzène. Il est soluble dans l'alcool à chaud, à peu près insoluble à froid ; plus soluble dans le benzène, très peu dans l'alcool méthylique.

D'une manière générale, sa solubilité s'écarte beaucoup plus de celle de l'acide cérotique que celle de ce dernier ne s'écartait de la solubilité de l'acide néocérotique ; ses caractères de solubilité se rapprochant de ceux de l'acide mélissique. Il paraît n'exister qu'en faible proportion dans la cire d'abeilles.

ACIDE MÉLISSIQUE $C_{31}H_{62}O_2$

Plusieurs auteurs (1) ont signalé dans différents produits un acide de ce nom, auquel ils ont donné, tantôt la formule $C_{30}H_{60}O_2$, tantôt la formule $C_{31}H_{62}O_2$.

Dans la cire d'abeilles en particulier, Brodie (36) donna à l'acide d'oxydation la formule $C_{30}H_{60}O_2$, Schwalb (62) et M. Gascard (137) au même acide la formule $C_{31}H_{62}O_2$; pour l'acide libre, Nafzer (59) hésite entre C_{30} et C_{31} , et M. Marie (76) adopte

(1) Tschirch (86), Power et Browning (119), Tutin et Clewer (128), Pschorr et Pfaff (138).

C_{30} , avec le P.F. 90° . Or, d'après la courbe des points de fusion et la loi de Baeyer (56), l'acide en C_{30} doit fondre vers 92° .

En tous cas, nous ferons ici la même remarque que pour l'acide cérotique, le nom d'acide mélissique doit être réservé à l'acide dont la formule est $C_{31}H_{62}O_2$ et qui a un point de fusion voisin de 90° ; les acides des deux origines : acide libre et acide d'oxydation retirés de la cire d'abeilles ayant cette formule et ce point de fusion.

Pour l'isoler, nous avons utilisé les résidus et précipités Aa^3 P.F. = $90^{\circ}-91^{\circ}$, Aa^{2b} P.F. = $89^{\circ},5-90^{\circ}$, Ba^4 P.F. = $89^{\circ},5-90^{\circ}$.

Le résidu Aa^3 contenait une petite proportion de sel de chaux que nous avons éliminée par dissolutions dans le benzène et filtration à chaud ; obtenant ainsi le point de fusion $90^{\circ}-90^{\circ},2$. Par plusieurs cristallisations dans le même dissolvant, les deux autres produits ont été amenés au même point de fusion. On réunit alors les trois précipités et on les fait cristalliser dans le benzène, puis dans l'alcool. Le produit se maintient au P.F. $90^{\circ}-90^{\circ},2$ et cristallise en hexagones réguliers. Ce point de fusion est le même que celui 90° trouvé par M. Gascard pour l'acide d'oxydation de l'alcool mélissique.

Le mélange des deux alcools fond également à 90° .

Détermination de la formule.—I. *Titrage acidimétrique.*—1 gr. 759 d'acide sec sont dissous à chaud dans 150 cm^3 d'alcool à 95° neutre additionnés de 5 gouttes de solution de phtaléine et titrés avec une solution alcoolique de potasse dont $20\text{ cm}^3,9$ neutralisent 10 cm^3 d'acide sulfurique normal.

Pour obtenir une teinte rose fugace, il faut $7\text{ cm}^3,8$ de solution alcaline, $7\text{ cm}^3,9$ donnent une teinte rouge persistante.

Dans le premier cas, le calcul donne comme poids moléculaire 471, dans le second 466.

Acide $C_{30}H_{60}O_2$	P. M. = 452
Acide $C_{31}H_{62}O_2$	P. M. = 466
Acide $C_{32}H_{64}O_2$	P. M. = 480

II. *Dosage de l'argent.* — Le sel d'argent a été préparé par la même méthode que celui de l'acide montanique, et a donné les résultats suivants :

Poids de matière	Ag trouvé	Ag Trouvé	Ag pour 100		
			Calculé pour		
			C_{30}	$C_{31}H_{61}AgO_2$	C_{32}
0.392	0.074	18.87			
0.420	0.079	18.81	19.32	18.84	18.39

L'acide mélissique existant à l'état libre dans la cire d'abeilles a donc pour formule $C_{31}H_{62}O_2$ et est identique à l'acide d'oxydation de l'alcool mélissique de la même cire.

L'acide mélissique cristallise en lamelles hexagonales ou losangiques ; il se présente en masses blanches feutrées, légèrement brillantes. Il est à peu près insoluble dans l'alcool méthylique et très peu soluble dans l'éther. Dans l'alcool ordinaire, sa solubilité est notable à l'ébullition et faible à froid. Il est plus soluble dans le benzène. Il fond à $90^{\circ}-90^{\circ},2$.

CHAPITRE VII

FORME CRISTALLINE

Nous avons constaté que tous les corps étudiés se présentent, quand ils sont purs, en lamelles microscopiques, ayant l'aspect d'hexagones réguliers, ou plus rarement de losanges.

La forme en aiguilles, attribuée le plus souvent à ces cristaux par les différents auteurs, semble correspondre à des produits impurs. Au fur et à mesure que le produit se purifie, les aiguilles se transforment en lamelles, d'abord groupées, puis isolées quand le produit est pur ; ainsi que nous l'avons fait voir dans nos tableaux de filtration.

A un fort grossissement, on constate déjà la forme en losanges, dans des cristaux, qui paraissent constitués par des aiguilles groupées en rosettes.

C'est une confirmation de l'observation déjà faite par M. Gascard (137) ; avec cette différence : que nous avons rencontré plus souvent des hexagones, tandis qu'il avait observé surtout des losanges. Ceci tient à la nature du dissolvant employé : avec

le benzène les losanges dominant, avec l'alcool, ce sont des hexagones. D'ailleurs, on voit souvent les deux formes dans la même préparation.

Un corps pur, appartenant à ces séries est donc toujours cristallisé en lamelles hexagonales ou losangiques ; toutefois la réciproque n'est pas vraie. Si un produit cristallisé en aiguilles est certainement un corps impur, il ne s'en suit pas nécessairement qu'un corps cristallisé en lamelles ne soit pas un mélange.

M. Gascard, par exemple, a constaté que l'alcool myricique prend la forme de losanges, avant d'être complètement débarrassé de son homologue inférieur et nous-mêmes avons vu, que des lamelles hexagonales fondant à 83°-84° pouvaient être dédoublées en deux acides fondant à 86°,5 et 82°.

Mais la constatation de cette forme cristalline présente un grand intérêt dans les préparations de ces corps. Elle permet, d'une part, de connaître que l'on approche de la purification ; d'autre part, elle montre qu'un corps, que l'on croit pur, ne l'est pas, quand au microscope il se présente en aiguilles.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de nos recherches, il résulte qu'il existe dans la cire d'abeilles les corps suivants :

CARBURES	ALCOOLS	ACIDES
<i>Pentacosane</i> C ₂₅ H ₅₂	<i>Néocérylique</i> C ₂₅ H ₅₂ O	<i>Néocérotique</i> C ₂₅ H ₅₀ O ₂
<i>Heptacosane</i> C ₂₇ H ₅₆	<i>Cérylique</i> C ₂₇ H ₅₆ O	<i>Cérotique</i> C ₂₇ H ₅₄ O ₂
<i>Nonacosane</i> C ₂₉ H ₆₀	<i>Montanylique</i> C ₂₉ H ₆₀ O	<i>Montanique</i> C ₂₉ H ₅₈ O ₂
<i>Hentriacontane</i> C ₃₁ H ₆₄	<i>Myricique</i> C ₃₁ H ₆₄ O	<i>Mélessique</i> C ₃₁ H ₆₂ O ₂

et qu'il n'y a pas de corps saturés à nombre pair d'atomes de carbone, tout au moins dans la partie que nous avons étudiée, c'est-à-dire au-dessus de C₂₅.

A cette conclusion générale, nous ajouterons les suivantes :

I. CARBURES. — Nous avons :

1° Confirmé l'existence de l'heptacosane et de l'hentriacontane déjà isolés par Schwalb.

2° Découvert l'existence de deux autres carbures : le penta-

cosane et le nonacosane. Le premier avait été préparé par M. Marie en partant de l'acide correspondant, le second avait été signalé dans les produits de la distillation sèche, mais, ni l'un, ni l'autre, n'avaient été isolés en nature de la cire d'abeilles.

II. ALCOOLS. — Nous avons :

1^o Découvert dans la cire d'abeilles deux nouveaux alcools $C^{25}H^{52}O$ et $C^{29}H^{60}O$ et donné à ces alcools les noms de néocérylique et de montanylique, correspondant à ceux des acides.

2^o Montré l'identité de l'alcool cérylique de cire d'abeilles et de l'alcool cérylique de cire de Chine.

3^o Préparé l'alcool $C^{26}H^{54}O$, en partant de l'acide cérotique ; nous lui avons donné le nom d'alcool pseudocérylique.

III. ACIDES. — Nous avons :

1^o Établi que l'acide étudié par M. Marie sous le nom de cérotique, a bien pour formule $C^{25}H^{50}O_2$, et nous lui avons donné le nom de néocérotique.

2^o Démontré que l'acide cérotique vrai $C^{27}H^{54}O_2$, se trouve également dans la cire d'abeilles, et qu'il n'y a pas lieu de l'appeler carbocérique.

3^o Découvert dans la cire d'abeilles, l'existence de l'acide $C^{29}H^{58}O_2$, déjà signalé par MM. Tropsch et Kreutzer dans la cire de lignite, sous le nom d'acide montanique.

4^o Montré que l'acide mélissique libre est identique à l'acide d'oxydation de l'alcool myricique, et qu'il a pour formule $C^{31}H^{62}O_2$

5^o Constaté que l'acide $C^{26}H^{52}O_2$ n'existe pas dans la cire d'abeilles.

6^o Préparé, en partant de l'acide $C^{27}H^{54}O_2$, cet acide $C^{26}H^{52}O_2$ (non encore isolé) ; nous l'avons nommé acide pseudocérotique, pour rappeler qu'il a été confondu avec l'acide cérotique.

IV. ÉTHERS. — Nous avons préparé les éthers suivants, non encore décrits :

1^o Éthers acétiques des alcools $C^{25}H^{52}O$ et $C^{29}H^{60}O$.

2^o Éthers oxaliques des alcools $C^{25}H^{52}O$, $C^{27}H^{56}O$, $C^{29}H^{60}O$.

3^o Éthers iodhydriques des alcools $C^{25}H^{52}O$ et $C^{29}H^{60}O$.

4^o Éther-sel, cérotate de pseudocéryle.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES. — Nous avons :

1^o Constaté que tous les corps étudiés se présentent au microscope, quand ils sont purs, sous l'aspect de lamelles hexagonales ou losangiques, remarque venant confirmer celle de M. Gascard sur les termes élevés de la série grasse saturée.

2^o Établi que la méthode des filtrations à température fixe donne de bons résultats dans le cas où les autres méthodes échouent et qu'elle est susceptible de généralisation.

Vu : *le Président de Thèse,*
BOUGAULT.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

Vu : *Le Doyen,*
RADAIS.

TABLES BIBLIOGRAPHIQUES

Explication des Tables

TABLE CHRONOLOGIQUE. — Les numéros correspondent aux numéros de références, en caractères gras, placés dans le texte.

TABLE ALPHABÉTIQUE. — Les numéros de références renvoient à la table chronologique.

Abréviations adoptées dans la table chronologique

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.	C.R.
Annales de chimie et de physique.	Ann.chim.phys.
Bulletin de la Société chimique de France.	B.soc.chim.
Journal de Pharmacie et de Chimie.	Journ.de.Ph.et de Ch.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.	R.tr.ch.P.B.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.	D.ch.G.

Annalen der chemie und Pharmacie.	Ann.Chem.
Monatshefte für chemie.	Mon.f.ch.
Journal für praktische chemie.	Journ.f.prakt.ch.
Journal de la Société physico-chimique Russe.	Journ.Soc.phys.chim.R.
Zeitschrift für analytische chemie.	Zeit.anal.ch.
Archiw der Pharmazie.	Arch.d.Pharm.
Chemiker Zeitung.	Chem.Zeit.
Zeitschrift für angewandte chemie.	Zeit.f.angew.chem.
Journal of chemical society.	Chem.Soc.
Chemical News.	Chem.News
The Journal of the american chem. Society.	Am.Chem.Journ.
Gazetta chimica italiana.	Gazz.chim.ital.

TABLE CHRONOLOGIQUE

N^{os} Années Auteurs

- | | | | |
|----|------|----------------|---|
| 1 | 1775 | BAUMÉ | <i>Elements de pharmacie théorique et pratique</i> p. 692-725-726. |
| 2 | 1784 | LAVOISIER | <i>Œuvres de Lavoisier, publiées par le Ministère de l'Instruction publique</i> Paris 1864. Tome I p. 83 et <i>Mémoires de l'Académie des Sciences</i> (1784) p. 593-606. |
| 3 | 1794 | PEARSON | <i>Annales de chimie</i> . Tome 23 p. 140. Notice 21. <i>Société Royale de Londres</i> (1794) |
| 4 | 1801 | FOURCROY | <i>Système des Connaissances chimiques</i> T. 5, p. 617 à 619. |
| 5 | 1803 | CHAPTAL | <i>Elements de chimie</i> . T. 3 p. 196 à 197. |
| 6 | 1803 | JOHN BOSTOCK | <i>Journal de Nicholson</i> (1803). Expériences et observations sur les cires de myrica, d'abeilles etc. et <i>Annales de chimie</i> (1) T. 66 p. 76. |
| 7 | 1811 | GAY-LUSSAC | <i>Ann. chim. Physiq.</i> T. 74, p. 189 et <i>Recherches Physicochimiques</i> Paris 1811. T. 2 p. 316 à 321. |
| 8 | 1814 | JOHN FRÉDÉRIC. | <i>Tableaux chimiques du règne végétal et chemische Schrift</i> T. 4, p. 38. |
| 9 | 1817 | BÉRARD | Analyse des substances animales. <i>Thèse F. Med. Montpellier</i> (1817) et <i>Ann. chim. Phys.</i> T. 5, p. 290. |
| 10 | 1820 | DE SAUSSURE | Substances huileuses. <i>Ann. chim. Physiq.</i> (2) T. 13, p. 339 et <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> T. 6, p. 450. |
| 11 | 1821 | JULIA | Action des acides sur la cire. <i>Journ. de Ph. et ch.</i> (1) T. 7, p. 445. |
| 12 | 1823 | ANDREWS | Analyse immédiate des substances végétales et animales. <i>Ann. chim. Phys.</i> T. 23, p. 387 et <i>Annal. of. Philosophie</i> (1823). |

N^{os} Années Auteurs

- | | | | |
|----|------|-------------------------------|---|
| 13 | 1823 | CHEVREUL | Recherches sur les corps gras d'origine animale Paris (1823). |
| 14 | 1827 | BOUSTRON CHALARD
ET LECANU | Rapport à la Société de Ph ^{ie} de Paris sur le mémoire de Boudet et Boissenot. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> T. 13, p. 29. |
| 15 | 1827 | FROMHERZ | De l'acide stéarique dans la distillation de la cire. <i>Journ. allemand de Geiger</i> (juillet 1826) et <i>Journ. de Ph. et Ch.</i> T. 13, p. 213. |
| 16 | 1827 | BOUDET ET BOISSENOT | Essai chimique sur la cire d'abeilles. <i>Journ. de Ph. et ch.</i> T. 13 p. 38 à 43. |
| 17 | 1828 | GAY LUSSAC | <i>Cours de chimie. Leçon</i> 28 (16-6-1828), p. 11 et 12. |
| 18 | 1832 | ETTLING | Contribution à la connaissance de la cire des abeilles <i>Ann. Chem.</i> T. 2, p. 253 à 267. |
| 19 | 1832 | OPERMANN | Recherches sur la cire végétale et la cire d'abeilles. <i>Ann. chim. Phys.</i> (2). T. 49, p. 243. |
| 20 | 1833 | GAY LUSSAC | <i>Cours de chimie</i> Paris 1833. T. 2. <i>Leçon</i> 28 p. 20 à 25. |
| 21 | 1837 | LAURENT | Acides des Graisses. <i>Ann. chim. Phys.</i> (2). T. 66, p. 35, 154, 176 et T. 65 p. 149 et 294. |
| 22 | 1838 | HESS | Sur la composition de la cire des abeilles. <i>Ann. chem.</i> T. 27, p. 3. |
| 23 | | BUCHOLZ
ET BRANDES | Myricine. <i>Arch. d. Pharm.</i> T. 27, p. 288. |
| 24 | | REDTENBACKER | <i>Revue scientifique</i> . T. 2, p. 199. |
| 25 | | STENHOUSE | <i>Revue Scientifique</i> T. 2, p. 21. |
| 26 | | ERDMANN | <i>Journ. f. prakt. Ch.</i> T. 25, p. 497. |
| 27 | 1841 | BROMEISS | Oxydation acide des graisses. <i>Ann. chem.</i> T. 85 p. 80 et T. 37 p. 303. <i>Ann. chim. Phys.</i> (3). T. 3, p. 118. |
| 28 | 1842 | RONALDS | Oxydation de la cire. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (3). T. 2, p. 533. |
| 29 | 1843 | LEWY | Sur la cire des abeilles. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (3). T. 3, p. 315, 316-C. R. T. 16 p. 697. |
| 30 | 1843 | GERRHARDT
ET RONALDS | Oxydation de la cire d'abeilles par l'acide azotique C. R. T. 16, p. 940. |
| 31 | 1843 | DESCHAMPS | Sur les pommades et sur la cire. <i>Journ. de Ph. et Ch.</i> (3). T. 4, p. 205. |
| 32 | 1844 | LEWY | Recherches sur les diverses espèces de cire. <i>Ann. chim. Phys.</i> (3). T. 13, p. 438 à 454. |
| 33 | 1844 | WARINGTON ET
FRANCIS | Action des alcalins sur la cire. <i>Philosophical Magazine.</i> T. 24, p. 17. |
| 34 | 1845 | DUMAS ET
MILNE EDWARDS | Sur la composition de la cire d'abeilles. <i>Ann. chim. Phys.</i> (3). T. 14 p. 400. |

Nos	Années	Auteurs	
35	1845	GERRHARDT	Cire d'abeilles. <i>Ann. chim. Phys.</i> (3). T. 15, p. 236.
36	1849	BRODIE	Recherches sur la nature chimique de la cire. <i>Ann. chem.</i> T. 67, p. 180 et <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (3). T. 15, p. 145 à 149.
37	d ^o	d ^o	Sur la nature de la Cérine et de la myricine. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (3). T. 15, p. 351.
38	d ^o	d ^o	Recherches sur la myricine. <i>Ann. chem.</i> T. 71, p. 145. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (3). T. 16, p. 66.
39	1850	DUJARDIN	Étude microscopique de la cire d'abeilles. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (3). T. 17, p. 209.
40	1854	GERRHARDT	<i>Traité de chimie organique</i> T. 2 p. 908 à 911 et p. 921 à 926.
41	1863	PELOUZE ET FRÉMY	<i>Traité de chimie</i> (3 ^e édit.). T. 5, p. 940. Cire d'abeilles.
42	1864	CARIUS	Acide hyénique. <i>Ann. chem.</i> T. 129, p. 168. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 2, p. 375.
43	1866	LIÈS-BODART	Recherches chimiques sur les cires. <i>C. R.</i> T. 62, p. 749. <i>Journ. Ph. et de Ch.</i> (4). T. 3, p. 287.
44	1867	BERTHELOT	Point de fusion des corps cireux et résineux. <i>Ann. chim. Phys.</i> (4). T. 12, p. 193.
45	1868	JUNGFLEISCH.	Points de fusion dans les séries homologues. <i>Thèse F. Sciences Paris</i> , p. 147.
46	1868	BÉRARD	Cire de Carnauba. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 9, p. 41.
47	1869	VON PIEVERLING	Cire de Carnauba. <i>Ann. chem.</i> T. 183, p. 344. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 12, p. 382.
48	1873	HESSE	Cire de l'opium. <i>D. ch. G. T.</i> 3, p. 367. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (4) T. 13, p. 448.
49	1874	GUYOT	Cire jaune de Lorraine. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (4). T. 15, p. 60.
50	1875	FLUCKIGER ET KOPP	Cire du hêtre. <i>Arch. d. Pharm.</i> (1875), p. 8. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (4). T. 22, p. 311.
51	1876	SCHALFEIEFF	Acide cérotique. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 26, p. 450.
52	1877	VON PIEVERLING	Cire de Carnauba. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 28, p. 177.
53	1877	SCHALFEIEFF	Acide cérotique. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 27, p. 372.
54	1878	WURTZ	<i>Dictionnaire de chimie.</i> T. 1 p. 800.
55	1879	SCHALFEIEFF	Acide mélassique. <i>Journ. Soc. phys. chim.</i>

Nos	Années	Auteurs	
			<i>R. T.</i> 2, p. 113 et <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 32, p. 618.
56	1879	BAEYER	Points de fusion dans les séries homologues. <i>D. Ch. G. T.</i> 10 p. 1286.
57	1882	ZATZNECK	Cire d'abeilles. <i>Mon. f. ch.</i> p. 677. <i>Moniteur Scientifique</i> (1883), p. 70.
58	1882	KRAFFT	Carbures gras élevés. <i>D. ch. G. T.</i> 15, p. 1687 à 1711 et <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 38, p. 394.
59	1885	NAFZER	Acides de la cire d'abeilles. <i>Ann. chem.</i> T. 224, p. 225 à 258 et <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 44, p. 142.
60	1885	HEHNER	Analyse de la cire d'abeilles. <i>The Analyst</i> (1885), p. 16. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 44 p. 52.
61	1885	STURCKE	Cire de Carnauba. <i>Ann. chem.</i> T. 223, p. 283 à 314, <i>B. Soc. ch.</i> (N. S.) T. 43, p. 389.
62	1886	SCHWALB	Principes non acides de la cire des abeilles. <i>Ann. Chem.</i> T. 235, p. 106 à 149. <i>B. Soc. ch.</i> (N. S.) T. 47, p. 583.
63	1886	BUISINE	Composition chimique des suints de mouton <i>C. R.</i> T. 103, p. 66, 350 et 475. <i>B. Soc. chim.</i> (N. S.) T. 47, p. 201.
64	1889	ABBOT-TRIMBLE. ET GUTZEIT	Hydrocarbures solides dans les végétaux. <i>D. ch. G. T.</i> 21, p. 2598 et 2881. <i>B. Soc. chim.</i> (3) T. 2, p. 252.
65	1889	BÖRNER	Carbures dans l'arnica. <i>Gazz. chim. ital.</i> T. 29
66	1890	MARIE	Acide cérotique. <i>Journ. de Ph. et de Ch.</i> (5). T. 22, p. 145, 296, 343.
67	1890	GÉRARD	Acide Daturique. <i>C. R.</i> T. 11, p. 305.
68	1890	BUISINE	Sur la cire d'abeilles. <i>B. Soc. chim.</i> (3). T. 3, p. 867 et T. 4, p. 465.
69	1890	LEWKOWITSCH	Acide Cérotique. <i>Proc. ch. Soc.</i> (1890), p. 92
70	1892	ANTOUSCHEWICH	Cires de Russie. <i>Journ. Soc. Phys. chim. R.</i> T. 23, p. 223 à 235. <i>B. Soc. chim.</i> (3). T. 8, p. 909.
71	1893	GASCARD	Cire de gomme laque. <i>Journ. de Ph. et de ch.</i> (5). T. 27, p. 365.
72	1893	SIMONINI	Destruction des acides gras avec formation d'alcools plus pauvres en carbone. <i>Mon. f. ch.</i> T. 13, p. 320 à 326. <i>B. Soc. chim.</i> T. 10, p. 37.
73	1894	MARIE	Acides libres de la cire d'abeilles. <i>C. R.</i> T. 114, p. 428.

N ^{os}	Années	Auteurs	
74	1894	WURTZ	Cire des abeilles. 2 ^e Supplément au Dictionnaire.
75	1894	STORY-MASKELYNE	Cire de Carnauba. <i>Chem. Soc. T. 7</i> , p. 87.
76	1895	MARIE	Extraction des acides libres de la cire. <i>B. Soc. chim. (3)</i> . T. 11, p. 908. Thèse <i>F. Sciences. Paris</i> (1895).
77	1896	CROSS-BEVAN	Alcool cérylique dans le lin. <i>B. Soc. chim. T. 57</i> , p. 189.
78	1896	MARIE	Oxydation des acides des cires. <i>Journ. de Ph. et de ch. (6)</i> . T. 3, p. 53-107-, 171, 482, 534.
79	1896	DARMSTADER. ET LIFSCHUTZ	Alcool cérylique dans la graisse de laine. <i>D. ch. G. T. 29</i> , p. 2898.
80	1896	HALLER ET MICHEL	Benzine sans thiophène. <i>B. Soc. chim. (3)</i> T. 15, p. 1065.
81	1897	GLODE-GUYER	Falsifications de la cire d'abeilles. <i>Pharmaceutical Journal. T. 4</i> , p. 664 et p. 1375 à 1398. <i>Moniteur Scientifique</i> (1897) p. 658.
82	1897	DARMSTADER. ET LIFSCHUTZ	Alcool cérylique dans la graisse de laine. <i>D. ch. G. T. 31</i> , p. 99 à 102.
83	1897	HENRIQUES	L'acide cérotique et l'alcool cérylique. <i>D. ch. G. T. 30</i> , p. 1415. <i>B. Soc. chim. (3)</i> T. 20, p. 72.
84	1898	BERTAINCHAMP ET MARSILLE	Cires de Tunisie. <i>B. direction agriculture et commerce de la Régence. Journ. de Ph. et de Ch. (6)</i> . T. 7, p. 603.
85	1898	HESSE	Alcool cérylique dans les fleurs du <i>Tagetes glandulifera argentinii</i> . <i>Ann. chem. T. 276</i> , p. 87.
86	1899	TSCHIRCH	Gomme laque. <i>Arch. d. Pharm. T. 237</i> , p. 35 à 40. <i>B. Soc. chim. (3)</i> . T. 22, p. 541.
87	1901	KARL STÉPHAN	Essence d'oranges douces. <i>Journ. f. prakt ch. T. 62</i> , p. 523 à 535. <i>B. Soc. chim. (3)</i> T. 26 p. 646.
88	1901	DIETRICH ET WERDER	Analyse de la cire d'abeilles. <i>Chem. Zeit. T. 24</i> , p. 967 à 995. <i>Moniteur Scientifique</i> (1901), p. 130 à 137.
89	1901	GRESSHOFF ET SACK	Cire d'abeilles et du Bananier. <i>R. Tr. ch. P. B T. 20</i> , p. 65 à 79 et <i>B. Soc. chim. (3)</i> . T. 25 p. 979.
90	1903	BAUBIGNY ET CHAVANNE	Nouveau procédé de dosage des corps halogènes dans les composés organiques. <i>B. Soc. chim. (3)</i> . T. 29, p. 807.
91	1903	MATSBAUM	Cire d'abeilles portugaises. <i>Zeit. f. angew.</i>

N ^{os}	Années	Auteurs	
92	1903	BUCHNER	<i>chem.</i> (1903), p. 647. <i>Moniteur scientifique</i> (1904), p. 701.
93	1903	GRESSHOFF ET SACK	Cire d'abeilles. <i>Chem. zeit. T. 15</i> , p. 21 à 37 et <i>Moniteur Scientifique</i> (1903), p. 614
94	1903	HOFFMEISTER	Le Propolis. <i>R. Tr. ch. P.-B. T. 22</i> , p. 139 à 142. <i>B. Soc. chim. (3)</i> T. 32, p. 542.
95	1905	GROHMANN	Cire de lin. <i>D. ch. G. T. 36</i> , p. 1047 à 1054 et <i>B. Soc. chim. (3)</i> . T. 32, p. 88.
96	1905	HOOPER	Cire blanche. <i>Pharmaceutische Zeitung</i> (1905) p. 157 et <i>Journ. Ph. et de ch. (6)</i> . T. 21, p. 545.
97	1905	SOKOLOFF	Cire d'abeilles des Indes. <i>Ann. ch. Anal</i> (1905), p. 328.
98	1906	POWER ET TUTIN	Chaleur de combustion de la cire. <i>Journ. Soc. phys. chim. R. T. 37</i> , p. 818 à 822 et <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 2, p. 1151.
99	1906	LIDUW	Carbure C ³⁴ H ⁶⁴ dans le <i>Grindelia robusta</i> (Nuttal). <i>Welcome chem. Research. Lebor</i> (1905).
100	1906	BELLIER	Cire d'Abeilles. <i>Ann. ch. Anal.</i> (1906) p. 238.
101	1907	BUCHNER	Cire jaune d'Annam. <i>Ann. ch. Anal.</i> (1906), p. 366. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 1, p. 187.
102	1907	BERG	Solubilité de la cire dans l'éther. Sa saponification. <i>Chem. zeit. T. 31</i> , p. 570 et 1126 et <i>B. Soc. chim. (4)</i> T. 2, p. 698 et 1020.
103	1907	KARL DIETRICH	Cire d'abeilles. <i>Chem. zeit. T. 31</i> , p. 537 à 539 et <i>B. Soc. chim. (4)</i> . 2, T. p. 1018.
104	1907	POWER ET TUTIN	Analyse de la cire et de la résine d'abeilles. <i>Chem. zeit. T. 31</i> , p. 987 à 988. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 4 p. 59.
105	1908	BERG	Carbures saturés en C ²⁷ et C ³¹ dans <i>Lippia scaberrima</i> (Sonder) <i>Arch. d. Pharm.</i> (1907) p. 337 à 351. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 6 p. 134.
106	1908	POWER ET SALWAY	Cire d'abeilles. <i>Chem. zeit. T. 32</i> , p. 777 à 780. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 6 p. 339.
107	1909	d ^o	Carbure C ³¹ H ⁶⁴ dans <i>Micromeria chamissonis</i> (Bentham). <i>Ann. chem. Soc T. 30</i> , p. 251 à 265. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 4, p. 1153.
108	1909	STOCHER	Huile de muscades. <i>Chem. Soc. T. 43</i> , p. 1653 à 1659. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 6 p. 1290.
			Point d'inflammation de la cire. <i>Chem. zeit. T. 33</i> , p. 1275. <i>B. Soc. chim. (4)</i> . T. 8, p. 876.

Nos	Années	Auteurs	
109	1909	BERG	Cire de Carnauba. <i>Chem. zeit.</i> T. 33, p. 885 à 887. <i>B. Soc. chim.</i> (4) T. 8 p. 178.
110	1910	TUTIN ET CLEWER	Constituants du Rumex Ecklonianus (Meisner). <i>Chem. Soc. T.</i> 97, p. 110. <i>B. Soc. chim.</i> (4), p. 111.
111	1910	POWER ET MORE	Constituants des feuilles du Prunus serotina (Ehrhart). <i>Chem. Soc. T.</i> 97, p. 1099 à 1112. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 10, p. 593.
112	1910	EKECRANTZ ET LUNDSHOEN	Huile de cire. <i>Arch. d. Pharm.</i> T. 248 p. 500 à 513. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 10 p. 1090.
113	1910	MATTHES ET HEINTZ	Suif du Japon. <i>Arch. d. Pharm.</i> T. 247, p. 650 à 657. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 8, p. 1426.
114	1910	KLOBB GARNIER ET EHRWEIN	Carbures dans diverses plantes. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 7, p. 940 à 948.
115	1911	KLOBB	Constituants des fleurs du tussilage (Linné). <i>Ann. chim. Phys.</i> T. 22, p. 5.
116	1911	TASSILLY	Alcoololyse de la cire du Japon. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 9, p. 608.
117	1911	POWER ET SALWAY	Constituants du Withania Somnifera (Dunal). <i>Chem. Soc. T.</i> 49, p. 490 à 507. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 10, p. 1600.
118	1912	LIPP ET KUHN	Cire de Gedda. <i>Journ. f. prakt. ch.</i> T. 86, p. 184 à 189. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 12, p. 1571.
119	1912	POWER ET BROWNING	Constituants des racines du taraxacum officinale (Wiggers). <i>Chem. Soc. T.</i> 101, p. 2411 à 2429. <i>B. Soc. chim.</i> (4). Tj 14 p. 508.
120	1912	TUTIN ET CLEWER	Constituants du cluytia similis (Muell). <i>Chem. Soc. T.</i> 101, p. 2221 à 2234. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 14, p. 379.
121	1912	LEYS	Cire d'abeilles et de Carnauba. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 11, p. 1048.
122	1913	POWER ET SALWAY	Constituants du rhizome et des racines du Caulophyllum Thalictroides. (Linné-Michaux). <i>Chem. Soc. T.</i> 103, p. 191 à 209. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 14, p. 760.
123	1913	HEYL ET HEPNER	Constituants des feuilles de zygadenus intermedius (Gray). <i>Ann. chem. Soc. T.</i> 35, p. 803 à 811. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 14, p. 1207.
124	1913	DIMROTH ET SCHEURER	Matière colorante du Kermès. <i>Ann. chem. T.</i> 349, p. 4361. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 14 p. 1207.

Nos	Années	Auteurs	
125	1913	POWER TUTIN ET ROGERSON	Constituants du houblon. <i>Chem. Soc. T.</i> 103, p. 1267 à 1292. <i>B. Soc. chim.</i> (4) T. 14, p. 1309.
126	1914	POWER ET BROWNING	Constituants des fleurs de Matricaria chamomilla (Linné). <i>Chem. Soc. T.</i> 105, p. 2280 à 2291. <i>B. Soc. chim.</i> (4) T. 18, p. 214.
127	1914	POWER ET BROWNING	Constituants des fleurs d'anthemis nobilis (Linné). <i>Chem. soc. T.</i> 105, p. 1829 à 1845. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 16, p. 68.
128	1914	TUTIN ET CLEWER	Constituants du Solanum angustifolia (Ruiz et Pavon). <i>Chem. Soc. T.</i> 105, p. 559 à 579. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 16, p. 665.
129	1914	d°	Constituants des rameaux fleuris du clematis vitalba (Linné). <i>Chem. Soc. T.</i> 105, p. 1845 à 1858. <i>B. Soc. chim.</i> (4) T. 18, p. 69.
130	1915	HEYL ET HART	Constituants des racines du Brauneria angustifolia. <i>Ann. chem. Soc. T.</i> 37, p. 1769 à 1778. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 20, p. 105.
131	1915	SEUCHINENO	Cire d'abeilles de Corée. <i>The Analyst</i> (1915) p. 343. <i>Ann. ch. Anal.</i> (1916) p. 145.
132	1916	HEYL ET HART	Constituants du Ferula Sumbul (Hooker). <i>Ann. chem. soc. T.</i> 38, p. 432 à 446. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 20, p. 517.
133	1916	VERDA	L'acide stéarique dans la cire. <i>Journ. Suisse Ph.</i> (15/6-1916) <i>Ann. ch. Anal.</i> (1916) p. 170.
134	1916	SALAMON	Cire d'abeilles. <i>Pharmaceutical Journal.</i> T. 2 p. 165. <i>Ann. ch. Anal.</i> (1917) p. 60.
135	1917	GADAMER	Cire d'abeilles sauvages du Sud-Brésilien. <i>Arch. d. Pharm.</i> T. 255, p. 425 à 441. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 28, p. 451.
136	1920	GASCARD	Recherches sur les termes élevés de la série grasse saturée. <i>Thèse Faculté des Sciences de Paris</i> (1920).
137	1920	d°	Recherches sur les termes élevés de la série grasse saturée. <i>Ann. Phys. chim.</i> (1920) p. 332.
138	1921	PSCHORR ET PFAFF	Cire d'algues. <i>D. ch. G. T.</i> 53, p. 2147 à 2162. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 30, p. 76.
139	1921	FUNCKE	Hydrocarbure de Brodie. Le Méléne. <i>Arch. d. Pharm.</i> T. 359, p. 93 à 101. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 30, p. 1008.
140	1922	TROPSCH ET KREUTZER	Les acides de la cire de lignite. <i>Brennstoffchemie.</i> T. 3, p. 49, 177 à 180, 193 à 198, 212 à 215. <i>B. Soc. chim.</i> (4). T. 32, p. 1031 et 2140.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(Les numéros de référence renvoient à la table chronologique.)

Auteurs	Nos	Auteurs	Nos
ANDREWS	12	DESCHAMPS	31
ANTOUSCHEWICH	70	DIETRICH ET WERDER	88
ARBOTT ET TRIMBLE	64	DIETRICH KARL	103
BAEYER	56	DIMROTH-SCHEURER	124
BAUBIGNY ET CHAVANNE	90	DUJARDIN	39
BAUMÉ	1	DUMAS ET MILNE EDWARDS	34
BELLIER	100	EKECRANTZ ET LUNSDHOEN	112
BÉRARD	9	ERDMANN	26
BÉRARD	46	ETTLING	18
BERG	102-105-109	FLUCKIGER ET KOPP	50
BERTAINCHAMP ET MARSILLE	84	FOURCROY	4
BERTHELOT	44	FROMHERZ	15
BORNER	65	FUNCKE	139
BOSTOCK	6	GADAMER	135
BOUDET ET BOISSENOT	16	GASCARD	71-136-137
BOUTRON ET LECANU	14	GAY-LUSSAC	7-17-20
BRODIE	36-37-38	GÉRARD	67
BROMEISS	27	GERRHARDT	35-40
BUCHHOLZ ET BRANDES	23	GERRHARDT ET RONALDS	30
BUCHNER	92-101	GLODE GUYER	81
BUISINE	63-68	GRESSHOFF ET SACK	89-93
CARIUS	42	GROHMANN	95
CHAPTAL	5	GUTZEIT	64
CHEVREUL	13	GUYOT	49
CROSS-BEVAN	77	HALLER ET MICHEL	80
DARMSTADER ET LIFSCHUTZ	79-82	HEHNER	60

Auteurs	Nos	Auteurs	Nos
HENRIQUES	83	POWER ET BROWNING	119
HESS	22	do	126-127
HESSE	48-85	POWER ET MORE	111
HEYL ET HART	130-132	POWER ET SALWAY	106-107
HEYL ET HEPNER	123	do	117-122
HOFFMEISTER	94	POWER ET TUTIN	98-104
HOOPER	96	POWER, TUTIN, ROGERSON	125
JOHN FRÉDÉRIC	8	PSCHORR ET PFAFF	138
JULIA	11	REDTENBACKER	24
JUNGFLEISCH	45	RONALDS	28
KARL STÉPHAN	87	SALAMON	134
KLOBB	115	SAUSSURE (DE)	10
KLOBB ET GARNIER	114	SCHALFIEFF	51-53-55
KRAFFT	58	SCHWALB	62
LAURENT	21	SEUCHINENO	131
LAVOISIER	2	SIMONINI	72
LEWKOWITSCH	69	SOKOLOFF	97
LEWY	29-32	STENHOUSE	25
LEYS	121	STOCHER	108
LIDUW	99	STORY-MASKELYNE	75
LIÉS-BODART	43	STURCKE	61
LIPP ET KUHN	118	TASSILLY	116
MARIE	66-73	TROPSCH ET KREUTZER	140
do	76-78	TSCHIRCH	86
MATSBAUM	91	TUTIN ET CLEWER	110-120
MATTHES ET HEINTZ	113	do	128-129
NAFZER	59	VERDA	133
OPERMANN	19	WARINGTON ET FRANCIS	33
PEARSON	3	WURTZ	54-74
PELOUZE ET FRÉMY	41	ZATZNECK	57
PIEVERLING (VON)	47-52		

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.....	7
CHAPITRE I. — Histoire chimique de la cire d'Abeilles...	10
CHAPITRE II. — Technique et Méthodes.....	19
CHAPITRE III. — Origine des Mélanges ayant servi à l'extraction des Carbures, Alcools et Acides.....	25
CHAPITRE IV. — Carbures.....	31
CHAPITRE V. — Alcools.....	37
CHAPITRE VI. — Acides.....	56
CHAPITRE VII. — Forme Cristalline.....	69
Conclusions.....	71
Tables Bibliographiques.....	74
Table Chronologique.....	76
Table Alphabétique des Auteurs.....	84