qui constituent de beaux prismes doués d'un vif éclat. Le produit liquide dans lequel baignent les cristaux résiste à une température de — 20°. Il distille vers 237° sans se décomposer.

— *Tétrachlorotoluènes* $C^7H^4Cl^4$. On en connaît deux; l'un est liquide, l'autre est solide. Le premier se prépare comme le composé précédent, à cette différence près que le courant de chlore n'est suspendu que lorsque le volume du *toluène* a augmenté de 150 pour 100. On recueille par distillation, vers 270° à 280°, un liquide qui, fortement refroidi, laisse déposer des cristaux qui abandonnent leur solution éthérée sous forme d'aiguilles longues et fines. Ces cristaux fondent à 96°, en un liquide qui bout vers 276°. L'acide nitrique fumant attaque ce produit, mais très-lentement. Le tétrachlorotoluène liquide s'obtient en décomposant par la soude l'hexachlorure de *toluène* dichloré. Il se présente sous forme d'un liquide oléagineux, incolore et dont le point d'ébullition est entre 280° et 290°.

— *Pentachlorotoluène* $C^7H^3Cl^5$. Ce composé s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant de chlore sec dans du *toluène* additionné d'une quantité notable d'iode. Quand on voit que l'absorption du chlore se ralentit, on chauffe avec modération. Au bout de quelques heures, on peut distiller et recueillir ce qui passe vers 300°. On lave d'abord au sulfure de carbone, puis on fait cristalliser dans la benzine, d'où il se dépose de belles aiguilles blanches, fusibles vers 200° en un liquide qui ne bout qu'à 300°. Ce produit est complétement inattaquable à l'acide azotique, même fumant.

— *Mono-iodotoluènes* C^7H^7I. Ce produit est connu sous trois modifications : l'ortho-iodotoluène s'obtient en traitant par l'acide iodhydrique le sulfate de diazo-orthotoluol, puis on distille le produit obtenu dans un courant de vapeur d'eau. On reprend le produit condensé, puis on le soumet à la distillation fractionnée. Il se présente sous forme d'un liquide incolore, dont le point d'ébullition est à 208° environ. On peut le refroidir à — 14° sans le solidifier. Sa densité égale 1,69. Quand on fait réagir l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium sur l'ortho-iodotoluène, on obtient de l'acide orthotoluique. L'acide nitrique, même étendu, transforme ce produit en acide ortho-iodobenzoïque. Enfin, quand on traite l'ortho-iodotoluène par le mélange oxydant de dichromate de potassium et d'acide sulfurique, on obtient un acide iodobenzoïque solide et qui fond vers 172°.

Le méta-iodotoluène s'obtient en faisant réagir l'acide iodhydrique sur le sulfate de diazométatoluol. On distille le produit dans un courant de vapeur d'eau, on le sèche, puis on le rectifie et l'on obtient de la sorte un liquide incolore dont le point d'ébullition est à 240°, et qui à 20° présente une densité de 1,60. Quand on traite ce *toluène* iodé par le mélange oxydant dont nous avons si souvent parlé ci-dessus, il se détruit très-rapidement. L'acide nitrique ordinaire agit à froid sur ce *toluène* et donne un dérivé mononitré.

Le para-iodotoluène se prépare en traitant par l'acide iodhydrique le sulfate de diazo-paratoluol. C'est un composé solide et qui se présente en lamelles cristallines et incolores, dont l'aspect représente celui de la naphtaline. Ce produit fond à 35° et bout vers 211,5. Il se sublime à la température ordinaire. Quand on fait agir l'acide sulfurique sur le para-iodotoluène, on obtient, suivant le degré de concentration de cet acide, un mélange en proportions variables de deux acides isomériques, qui sont les acides para-iodotoluolsulfureux. L'acide nitrique agit sur le *toluène* iodé qui nous occupe, mais à la condition d'être employé concentré. Il donne un mélange de produits nitrés encore mal définis.

— *Mononitrotoluènes* $C^7H^7AzO^2$. On connaît trois modifications de ce composé, qui correspondent aux composés chlorés, bromés et iodés. Le nitrotoluène brut a été découvert en 1841 par M. Deville. Il le dépeignit comme un produit liquide, mais il en méconnut la nature, et ce ne fut que plusieurs années après les travaux de M. Deville que Jaworski fit connaître le nitrotoluène solide ou paranitrotoluène. Deux ans plus tard, Rosenstiehl fit connaître le nitrotoluène liquide, et enfin, la même année (1869), deux chimistes allemands, MM. Beilstein et Kuhlbers, firent connaître le métatrinitrotoluène.

L'orthonitrotoluène se produit : 1° en traitant le *toluène* par l'acide nitrique ; mais le composé obtenu n'est pas pur et renferme, avec l'orthonitrotoluène, du paranitrotoluène; 2° en décomposant par l'alcool absolu le sulfate du dérivé diazoïque correspondant à l'orthonitroparatoluidine. Ce mode de préparation présente de grandes difficultés ; il est très-long, mais en revanche il est le seul qui permette d'obtenir un produit très-pur. L'action de l'acide nitrique sur le *toluène* donne un mélange des produits ortho et paranitrotoluéniques. On a vainement tenté jusqu'ici d'isoler ces deux composés; les distillations fractionnées les mieux conduites ont toujours donné un produit *ortho*, souillé de 14 pour 100 de produit *para*. Quand après, de nombreuses manipulations, on est arrivé à l'obtention de ce produit, on peut essayer d'oxyder le produit *para* à l'aide du mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium. On arrive ainsi, mais au prix d'efforts qui rendent cette opération à peu près impraticable, à obtenir un produit qui ne renferme plus que 9 pour 100 de paranitrotoluène.

L'orthonitrotoluène se présente sous forme d'un liquide légèrement teinté de jaune. Il bout à 220° environ et peut être refroidi jusqu'à — 25° sans se solidifier. Il présente à 24° une densité de 1,16. Quand on traite ce produit par l'acide nitrique, on obtient un produit dinitré. L'acide sulfurique donne, avec le même *toluène* nitré, un acide orthonitrotoluolsulfureux. Enfin, quand on fait réagir sur ce produit l'acide sulfurique en présence de l'acide chromique, il se détruit lentement, mais complétement. L'acide chlorhydrique, agissant en présence de l'étain, donne de l'orthotoluidine et de la chloro-ortholuidine.

Le métanitrotoluène s'obtient en partant d'un mélange de para et d'orthotoluidine. On traite ces deux bases par l'acide acétique, et le produit de cette réaction est mélangé avec précaution à une quantité convenable d'acide nitrique très-concentré. La réaction donnant lieu à un grand dégagement de chaleur, il convient de refroidir énergiquement. Quand tout le produit à mélanger est entièrement dissous, on verse le liquide sur de la glace pilée et l'on obtient ainsi de l'acétotoluidine nitrée, qu'il est facile de purifier à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Si l'on fait réagir sur ce produit une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de 3 fois son volume d'eau, il se produit, en même temps que de la métatoluidine nitrée, de la paratoluidine également nitrée. Ce mélange est ensuite traité par l'acide azoteux et dans les conditions que nous avons exposées ci-dessus, puis on précipite au moyen de l'alcool absolu légèrement chauffé.

On obtient, par ces manipulations assez longues, un produit très-pur, qui se présente sous forme de liquide incolore dont le point d'ébullition est à 230°,5. Ce composé, à + 22°, a une densité de 1,16. Si l'on fait agir sur ce produit un agent réducteur énergique, il se décompose et donne de la métatoluidine; sous l'action d'un mélange oxydant, celui d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, il se transforme en acide métanitrobenzoïque. L'acide azotique fumant le transforme en dinitrotoluol; enfin, l'acide sulfurique le convertit en acide métanitrotoluolsulfureux.

Le paranitrotoluène s'obtient en versant goutte à goutte, dans de l'acide azotique très-concentré, du *toluène*. Il convient de maintenir le mélange à 30° et de ne verser le *toluène* que petit à petit, car la réaction est très-énergique. Quand on a versé la quantité nécessaire de *toluène*, on abandonne la réaction à elle-même, et, au bout de quelques heures, il suffit d'ajouter à la masse un peu d'eau pour amener la précipitation d'un liquide huileux, qui contient 50 pour 100 environ de paranitrotoluène.

Pour purifier ce produit, on le distille plusieurs fois de suite en recueillant ce qui passe au-dessus de 225°, puis on abandonne ces produits au refroidissement. On les sèche au moyen de la trompe à faire le vide, puis on les fait cristalliser dans l'éther, d'où ils se déposent, par évaporation spontanée du dissolvant, en gros cristaux prismatiques incolores, mais très-brillants. Ces cristaux fondent à 54° environ, en un liquide qui bout à 235°. Ce produit n'est pas absolument insoluble dans l'eau; mais ce liquide n'en retient que des quantités infinitésimales, suffisantes toutefois pour lui communiquer une odeur caractéristique et qui rappelle assez bien l'odeur de l'anis. L'alcool et l'éther dissolvent très-bien, même à froid, le paranitrotoluène. Quand on traite ce produit par un mélange convenable d'acide sulfurique et d'acide azotique, il se produit un orthoparadinitrotoluène. L'oxydation, au moyen du mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, donne un acide paranitrobenzoïque. Enfin, l'acide sulfurique seul donne, à froid lentement, et à chaud plus rapidement, un acide paranitrotoluolsulfureux.

— *Dinitrotoluènes* $C^7H^6(AzO^2)^2$. On en connaît trois, que nous distinguerons par les lettres α, β, γ. Le dinitrotoluène α s'obtient soit en traitant le *toluène* par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, soit en faisant réagir sur l'orthonitrotoluène de l'acide azotique fumant et bouillant. On précipite le produit au moyen d'une petite quantité d'eau, puis on le reprend par une lessive légèrement alcaline, et enfin on fait cristalliser dans l'alcool. Le dinitrotoluène α se présente sous forme d'aiguilles cristallines, qui fondent, vers 70°, en un liquide qui bout vers 300°. A cette température, ce composé commence à se détruire. Il est soluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, mais il ne se dissout pas dans l'eau. Quand on fait réagir sur ce produit un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, on obtient du trinitrotoluène si la réaction a eu lieu à chaud. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en présence de l'étain, le dinitrotoluène α se décompose en donnant de la crésylène-diamine. On obtiendrait le même résultat en faisant agir sur ce composé soit le fer, soit l'acide acétique.

Le dinitrotoluène β se produit en même temps que le précédent, quand on traite le nitrotoluène par l'acide azotique fumant et chaud. Il constitue un liquide incolore et qu'on ne peut porter à son point d'ébullition (286°) sans le décomposer, au moins partiellement. Ce produit présente une odeur qui rappelle celle de la nitrobenzine. Si on le traite par le sulfure d'ammonium, il donne de l'orthonitrotoluidine.

Le dinitrotoluène γ se prépare en mélangeant avec de l'acide nitrique très-concentré une quantité convenable de métanitrotoluène et en agitant le tout durant quelques heures. On voit se déposer dans la masse de fines aiguilles incolores, solubles dans l'alcool et dans le sulfure de carbone. Ces aiguilles fondent à 60° environ.

— *Trinitrotoluène* $C^7H^5(AzO^2)^3$. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène α avec une quantité convenable d'acide azotique fumant, et en maintenant le tout à l'ébullition pendant plusieurs jours. On précipite ensuite, au moyen de quelques gouttes d'eau, et l'on obtient des aiguilles incolores qui fondent vers 80° ; on obtiendrait le même produit en substituant le dinitrotoluène γ au dinitrotoluène α. Le trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

— *Dérivés de l'orthonitrotoluène*. On en connaît quatre : l'azoxyorthotoluol, qui a pour formule $C^{14}H^{14}Az^2O$; l'azo-orthotoluol, $C^{14}H^{14}Az^2$; l'hydrazo-orthotoluol, $C^{14}H^{16}Az^2$, et enfin l'orthotoluidine, qui est isomère du précédent, et dont la formule de constitution est $C^{14}H^{12}(AzH^2)^2$; ces composés sont encore assez mal étudiés; aussi nous suffira-t-il de les avoir mentionnés.

— *Dérivés du paranitrotoluène*. On en compte quatre, que nous allons passer en revue. 1° L'azoparatoluol $C^{14}H^{14}Az^2$ a été obtenu par plusieurs chimistes. Jaworski et Melms ont préparé ce produit en ajoutant à une solution de paranitrotoluène dans l'alcool (10 pour 100) 22 pour 100 d'amalgame de sodium. On refroidit le mélange de façon à éviter une température trop élevée. Il se produit, au cours de cette réaction, une certaine quantité de soude, qu'on sature par l'emploi ménagé de l'acide acétique. L'amalgame de sodium doit être introduit petit à petit dans le mélange et, quand la proportion voulue a été utilisée, on laisse refroidir. On voit se former une masse confusément cristalline, qu'on reprend par l'alcool et qu'on fait cristalliser plusieurs fois de suite. L'azoparatoluol se présente en aiguilles rouges, légèrement teintées de jaune. Elles fondent vers 137° et peuvent être chauffées à une température sensiblement plus élevée sans se décomposer, mais elles se subliment à partir de 150° environ. Ce produit est complétement insoluble dans l'eau, dans les alcalis ou dans les acides étendus; mais il se dissout très-bien dans la benzine, l'alcool ou l'éther bouillant. Si l'on traite ce produit par l'acide sulfurique très-concentré, il se transforme en acide sulfoné. L'acide azotique également concentré dissout l'azoparatoluol et le transforme en un produit nitré, qui fond à 100° et se dissout très-difficilement dans l'alcool. Quand on traite ce produit mis en solution alcoolique par du brome, il se forme un composé que l'on précipite au moyen d'une quantité d'eau convenable.

2° L'azoxyparatoluol $C^{14}H^{14}Az^2$ se prépare en traitant par la potasse une solution alcoolique de paranitrotoluène. On laisse la solution se refroidir, puis on enlève les aiguilles jaunes qui se déposent, et on les soumet à plusieurs cristallisations successives; l'azoxyparatoluol constitue de belles aiguilles jaunes, brillantes et fusibles à 70°. Elles ne se dissolvent ni dans les acides ni dans les alcalis étendus, mais elles sont très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Quand on traite ce produit par l'acide sulfurique très-concentré, il s'y dissout et finit par se détruire. L'acide nitrique très-concentré dissout également l'azoxyparatoluol et donne deux produits nitrés, dont l'un est soluble dans l'alcool, tandis que l'autre s'y dissout à peine. L'azoxyparatoluol que nous venons de décrire est celui qui a été préparé par Melms. Petriew en a obtenu un autre, qui se distingue du précédent aussi bien par son mode de cristallisation que par le point de fusion des cristaux. Cet azoxyparatoluol se produit par l'action de l'amalgame de sodium sur le paranitrotoluène. Il se présente sous forme de cristaux rouges et lamelliformes, et qui fondent vers 60°. Quand on fait réagir le brome sur l'azoxyparatoluol, il se forme deux produits bromés qui sont inégalement solubles dans l'alcool. Le produit dinitré est le moins soluble. L'acide azotique très-concentré agit également sur l'azoxyparatoluol et donne deux produits nitrés, qui se présentent tous deux sous forme d'aiguilles jaunes. Le composé mononitré fond à 84°; l'autre ne fond qu'à 145° et se dissout à peine dans l'alcool bouillant.

3° L'hydrazoparatoluol $C^{14}H^{16}Az^2$ se prépare en réduisant, au moyen du sulfure d'ammonium, une solution alcoolique d'azoxyparatoluol. On opère en vase clos et à une température supérieure à 100°. Quand on juge la réaction terminée, on laisse refroidir, et la solution, brune à chaud, devient incolore et laisse déposer des cristaux tabulaires qui fondent à 124° sans se décomposer. Si on les porte à une température de 150° environ, ils se détruisent et donnent de la paratoluidine et de l'azoparatoluol. Quand on met ce produit en solution alcoolique ou éthérée, il colore le liquide en jaune pour peu que la masse soit exposée à l'air. Cette solution se détruit très-lentement à froid, et beaucoup plus rapidement à chaud. Les acides forts et concentrés rougissent instantanément la solution alcoolique d'hydrazoparatoluol, et le produit se décompose avec mise en liberté d'azoparatoluol et formation d'un sel de paratoluidine. Les acides faibles, tels que les acides oxalique, acétique ou tartrique, finissent par décomposer les solutions d'hydrazoparatoluol; mais la réaction marche lentement, même quand on l'aide par une douce chaleur.

4° La paratoluidine $C^{14}H^{16}Az^2$ a été préparée par Melms par l'action de l'acide sulfureux sur une solution alcoolique d'hydrazoparatoluol. Quand le liquide a pris une teinte rose assez foncée, on précipite par quelques gouttes, afin de séparer l'azoparatoluol non attaqué, puis on filtre, et enfin on ajoute à la liqueur une quantité convenable d'ammoniaque. La paratoluidine se précipite en lamelles incolores, qu'on ne peut dessécher sans qu'elles prennent une teinte jaune. Elles fondent à 103° et se dissolvent assez bien dans l'eau bouillante, mais beaucoup mieux dans l'alcool et dans l'éther. Les acides dissolvent facilement la paratoluidine et donnent des sels rougeâtres et cristallisables.

Petriew a obtenu la paratoluidine par un procédé différent de celui que nous venons de rappeler. Ce chimiste prend une solution alcoolique d'hydrazoparatoluol et l'additionne petit à petit d'une quantité convenable d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique concentré. Il faut se garder d'ajouter un excès de ces acides au début de la réaction, car on n'obtiendrait point de paratoluidine. Il est bon de noter également que l'hydrazoparatoluol employé doit être obtenu par la réduction de l'azoxyparatoluol au moyen de l'amalgame de sodium. Le sel obtenu est ultérieurement décomposé et la paratoluidine mise en liberté se présente sous forme de lamelles douées d'un vif éclat, fusibles à 128° environ et très-solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Ce produit, traité par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, donne une série de sels qui n'ont point encore été étudiés d'une façon complète.

Le *toluène* donne, outre les produits simples que nous venons d'étudier, une série de dérivés plus complexes et qui résultent de la combinaison de l'hydrocarbure avec le chlore, le brome et l'iode associés au groupe AzO^2. Ces dérivés sont très-nombreux; nous n'étudierons que les principaux.

— *Dérivés chloronitrés*. Les monochloromononitrotoluènes ont pour formule

$$C^7H^6Cl(AzO^2).$$

On en connaît quatre, qui sont isomères. Nous mentionnerons ici : 1° Le métachloroparanitrotoluène, qui se prépare en faisant réagir le pentachlorure d'antimoine sur le paranitrotoluène. Ce composé est très-peu soluble dans l'eau bouillante, un peu plus soluble dans l'alcool chaud; mais il se dissout facilement dans l'éther et dans l'acide acétique. On l'obtient en cristaux doués d'un vif éclat quand on abandonne au refroidissement une solution alcoolique saturée à chaud. Ces cristaux fondent à 64° environ. Le permanganate de potassium oxyde ce produit et le transforme en acide paranitrométachlorobenzoïque.

2° Le métachloronitrotoluène, qui se prépare en faisant réagir l'acide nitrique concentré sur le métachlorotoluène. C'est un composé liquide qui bout vers 250° et ne peut être solidifié à — 20°. Il est plus lourd que l'eau.

3° Le parachloro-orthonitrotoluène, qui s'obtient en faisant réagir sur l'orthonitrodiazoparatoluol du chlorure platinique mis en suspension dans de l'alcool fort. On reprend le précipité qui s'est formé, on le mélange avec douze fois son poids de sable fin, puis on distille le tout dans un courant de vapeur à 100°. Le produit qui se condense est repris, puis mis à sécher et enfin dissous dans l'alcool, d'où il se dépose sous forme d'aiguilles jaunes douées d'un vif éclat. Ces aiguilles fondent vers 38°; elles sont complétement insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid. Elles se dissolvent mieux dans l'alcool chaud. Ce composé est très-fixe. Le mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium ne l'attaque pas, même à chaud.

On connaît dans la série des dérivés nitrochlorés un dichloronitrotoluène qui a pour formule $C^7H^5Cl^2(AzO^2)$ et qui s'obtient en faisant réagir l'acide azotique concentré sur le dichlorotoluène. Ce produit constitue un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères; il bout à 274° et peut être solidifié si on le refroidit à — 10°; il reprend l'état liquide si la température s'élève au-dessus de 0°. Sa densité, à 17°, égale 1,45.

— *Dérivés bromonitrés*. On connaît cinq monobromomononitrotoluènes. Ces composés isomères ont pour formule $C^7H^6Br(AzO^2)$. Nous examinerons seulement les suivants : 1° Le métabromo-orthonitrotoluène, qui se prépare en faisant réagir sur le métabromotoluène une quantité convenable d'acide azotique fumant. On abandonne le mélange à lui-même durant quelques heures, puis on précipite au moyen de l'eau. Il se sépare une huile qui, fortement refroidie, à — 17°, se prend en cristaux rhombiques, qui fondent à 55° en un liquide qui bout sans se décomposer à 267°.

2° Le métabromonitrotoluène, qui pourrait bien n'être qu'un produit impur, dans lequel figurerait une quantité notable du composé que nous venons d'examiner. Ce qui semble confirmer cette appréciation, c'est que ce produit, soumis à l'action des agents réducteurs, donne de la métabromo-orthotoluidine fusible à 57°,5, absolument comme le ferait le composé précédent.

3° Le métabromométanitrotoluène, qui se prépare en faisant agir sur la métabromométanitrotoluidine, en solution alcoolique concentrée, un courant de gaz nitreux. Le produit obtenu se présente en aiguilles prismatiques quand il se dépose de ses solutions alcooliques. Il fond à 86° en un liquide qui bout vers 210°.

4° Le parabromo-orthonitrotoluène, qui se prépare soit en faisant réagir l'acide nitrique fumant sur le parabromotoluène, soit en décomposant le sulfate d'orthonitrodiazoparatoluol par l'acide bromhydrique. Ce dernier mode de préparation donne un produit très-pur. On obtient le composé en soumettant la liqueur à un refroidissement intense, sous l'influence duquel elle se prend en une masse qu'il faut comprimer entre deux doubles de papier joseph pour la sécher. Cela fait, on reprend par l'alcool, d'où le produit finit par se déposer très-pur après deux ou trois cristallisations successives. Le parabromo-orthonitrotoluène constitue de belles aiguilles très-solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Elles fondent à 45° en un liquide qui bout vers 256°.

On connaît six dérivés dibromés du mononitrotoluène. Ces composés isomères ont pour formule générale $C^7H^5Br^2(AzO^2)$. Sur ces six composés, cinq se préparent par l'action de l'acide nitrique plus ou moins concentré sur les dibromotoluènes correspondants; nous ne nous en occuperons pas ici. Le sixième, dont nous allons parler, s'obtient par l'action directe du brome sur l'orthonitrotoluène. Voici comment on le prépare : on commence par mélanger les deux produits, puis on les met en vase clos et l'on chauffe, pendant une heure ou deux, à une température de 100°. Le produit de cette réaction est repris par l'alcool bouillant, où on le fait cristalliser plusieurs fois de suite. On obtient finalement ainsi de belles aiguilles blanches, qui fondent vers 225° et se subliment si l'on chauffe vers 250°. Le produit sublimé se dépose sur les parois les plus froides du vase en aiguilles incolores. Cette sublimation s'accompagne d'une décomposition partielle. Le dibromo-orthonitrotoluène est soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis en solution aqueuse. On ne connaît qu'un tribromo-mononitrotoluène, qui a pour formule $C^7H^4Br^3(AzO^2)$, et qui s'obtient en traitant le tribromotoluène fusible à 70° par de l'acide nitrique fumant. C'est un produit qui se dissout très-bien dans la benzine et s'en dépose par évaporation sous forme de cristaux qui fondent vers 215°.

On connaît un grand nombre de dérivés sulfureux du *toluène*, parmi lesquels nous mentionnerons les plus importants.

— *Acides sulfonés du toluène*. La formule des trois composés isomères qui constituent ce groupe est $C^7H^8SO^3$. Le premier, l'acide orthotoluolsulfureux, s'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le *toluène*. Voici comment on procède. On commence par mélanger le *toluène* avec son volume d'acide sulfurique fumant, puis on met au bain-marie et on agite avec soin et fréquemment. Au bout de deux jours, le *toluène* est complétement dissous. On étend d'eau, puis on sature l'excès d'acide sulfurique au moyen de l'eau de baryte, en prenant soin de n'ajouter de ce réactif que la quantité strictement nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique. Après concentration de la liqueur traitée par le carbonate de potassium bouillant, il reste dans la masse un paratoluolsulfite de potassium qui, par évaporation, se dépose en gros cristaux. A mesure que la solution se concentre, on voit se déposer de nouveaux cristaux, qui sont mélangés de mamelons légers d'orthotoluolsulfite de potassium. La séparation de ces deux sels exige de nombreuses manipulations, que nous ne décrirons pas ici. Ce mode de préparation est très-long et ne donne qu'une faible quantité de produits. Aussi préfère-t-on faire agir l'amalgame de sodium sur l'acide parabromo-orthotoluolsulfureux. On laisse en contact pendant une douzaine de jours, puis on ajoute à la masse une forte quantité d'acide sulfurique. On évapore lentement, puis on traite par l'éther, qui dissout l'acide orthotoluolsulfureux et le dépose par évaporation en lamelles cristallines. Cet acide donne des sels qui sont généralement très-solubles et qui cristallisent facilement.

Le second, l'acide métatoluolsulfureux, prend naissance quand on fait réagir l'alcool sur le dérivé diazoïque de l'acide orthamidométatoluolsulfureux, ou encore quand on traite un sel soluble de l'acide orthobromométatoluolsulfureux par l'amalgame de sodium en présence de l'eau. Ce dernier procédé est le plus usité. Il se pratique comme il suit : on prend une solution d'orthobromométatoluolsulfite de sodium, que l'on additionne lentement d'amalgame de sodium. On abandonne le tout pendant une huitaine de jours, après quoi le brome a complément disparu. On ajoute alors de l'acide sulfurique ordinaire, puis on évapore pour concentrer la masse, qui est abandonnée au refroidissement au moment où elle commence à constituer un liquide épais et lourd. Il se dépose du sulfate de sodium et, après avoir filtré la liqueur pour éliminer ce produit, on évapore à sec. On mélange ce résidu avec du perchlorure de phosphore, puis on reprend par l'eau, et il se précipite un liquide huileux qui constitue le chlorure métatoluolsulfureux. Il suffit de chauffer ce produit en vase clos avec de l'eau et de porter le tout à 130° pour obtenir l'acide cherché. Il se présente sous forme de cristaux, qui tombent en déliquescence au contact de l'air. Cet acide donne des sels qui cristallisent facilement et sont solubles, pour la plupart, dans l'eau et dans l'alcool.

Le troisième, l'acide paratoluolsulfureux, s'obtient, comme nous l'avons vu plus haut, dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur le *toluène*. Il se produit également quand on abandonne à l'action oxydante de l'acide paratoluolhydrosulfureux. Cette dernière méthode donne un produit très-pur. L'acide en question se présente en une masse confusément cristalline, qui fond vers 105°. Il donne des sels qui se dissolvent facilement dans l'alcool, et moins aisément dans l'eau bouillante. Quand on traite ce produit par le mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium, il se forme de l'acide parasulfobenzoïque. L'acide nitrique fumant agit également sur cet acide et le transforme en acide paratoluol sulfureux.

— *Acide sulfiné du toluène*. On en connaît un, l'acide toluolhydrosulfureux, qui, bien qu'il présente trois modifications, comme les acides du groupe sulfoné, n'a été obtenu qu'à l'état de paratoluolhydrosulfureux. Il a pour formule $C^7H^8SO^2$. On l'obtient en faisant agir l'hydrogène naissant sur le chlorure paratoluolsulfureux. Pour arriver à ce résultat, on commence par mettre le chlorure en solution dans l'éther anhydre ou dans la benzine, on introduit le tout dans une cornue tubulée, munie d'un réfrigérant ascendant, puis on ajoute petit à petit de l'amalgame de sodium. La réaction est très-vive et présenterait de sérieux dangers si l'on opérait sur plus de 60 à 70 grammes de chlorure. On cesse d'ajouter de l'amalgame de sodium quand cet amalgame ne produit plus de réaction. On laisse reposer, puis on dissout dans la plus petite quantité d'eau possible, et enfin on fait passer dans la masse liquide un courant de gaz chlorhydrique tant qu'il se forme un précipité. Ce produit constitue l'acide cherché. Il est impur et doit être purifié, à l'abri de l'air, dans de l'eau bouillante privée d'air par une ébullition convenable. On a indiqué tout récemment un nouveau mode de préparation qui repose sur la réduction du chlorure paratoluolsulfureux par le zinc en poudre, en présence de l'alcool ou de l'eau. L'acide paratoluolhydrosulfureux se présente en lamelles soyeuses, qui appartiennent au système rhombique. Il se dissout très-peu dans l'eau froide et mieux dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et la benzine. Si l'on abandonne une de ses solutions étendues à l'évaporation lente, l'acide se dépose en belles aiguilles, longues et enchevêtrées. Ces cristaux fondent vers 85° et se décomposent si on les chauffe à plus de 100°. Ils se conservent assez bien dans l'air sec; mais, au contact de l'air humide, ils tombent en déliquescence, et l'acide se transforme par oxydation en acide paratoluolsulfureux. Quand on chauffe en vase clos, et à 130° environ, de l'acide paracrésyltoluolsulfureux et de l'eau, l'acide se décompose. Le chlore et le brome agissent également sur ce produit et donnent soit un chlorure, soit un bromure paratoluolsulfureux. Il se forme au cours de cette réaction un composé huileux et liquide qui n'a pas été étudié. Cet acide est monobasique et donne des sels qui sont cristallisables, et se dissolvent généralement dans l'eau froide ou chaude.

Outre les acides sulfoné et sulfiné du *toluène*, on connaît un dérivé sulfureux de cet hydrocarbure, qui est neutre. Ce composé a été préparé par Deville, qui l'obtint en faisant arriver dans le *toluène* soigneusement refroidi des vapeurs d'acide sulfurique anhydre. La masse s'échauffe beaucoup; on laisse reposer, puis on lave à l'eau tiède, et il reste comme résidu un composé qu'on purifie par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool. La sulfotoluide se présente en cristaux prismatiques d'un vif éclat. Ils fondent à 155° et se volatilisent sans décomposition. Ce produit est soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais se dissout mieux dans le sulfure de carbone ou dans la benzine. Quand on fait agir sur la toluide de l'acide sulfurique concentré, elle se dissout sans s'altérer. Si l'acide est étendu et chaud, la toluide se transforme en acide toluolsulfureux.

Pour terminer cette longue nomenclature des dérivés du *toluène*, il nous reste à dire quelques mots des dérivés chloro, iodo et nitrosulfureux.

— *Dérivés chlorosulfureux*. On en connaît quatre, qui ont pour formule générale

$$C^7H^6ClSO^3H.$$

Nous allons passer rapidement en revue les deux plus importants. L'acide orthochlorométatoluolsulfureux s'obtient en faisant digérer pendant quelques heures au bain-marie le *toluène* monochloré, additionné de deux fois son poids d'acide sulfurique fumant. On mélange le produit avec une forte proportion d'eau, puis on l'additionne de carbonate de baryum employé en quantité suffisante pour neutraliser l'excès d'acide sulfurique libre. On reprend par l'eau bouillante et, après avoir soumis à une ébullition prolongée, on filtre, puis on neutralise par la baryte. On laisse refroidir, et, successivement, il se dépose des cristaux différents par leur forme et qui constituent les sels des acides qui nous occupent. La mise en liberté de l'acide orthochlorométatoluolsulfureux présente quelque difficulté. Cet acide se présente en aiguilles très-fines et qui tombent rapidement en déliquescence au contact de l'air humide. Les sels que donne cet acide sont cristallisables.

L'acide parachloro-orthotoluolsulfureux s'obtient en partant du parachlorotoluène et en faisant agir sur ce produit l'acide sulfurique fumant. Le produit est transformé en sel de baryum et isolé du sel d'un acide isomère qui prend naissance au cours de la même réaction.

— *Dérivés iodosulfureux*. On connaît deux acides qui dérivent du para-iodotoluène. Le premier, l'acide para-iodo-orthotoluolsulfureux, s'obtient en mélangeant petit à petit une solution de paratoluène dans le chloroforme avec une solution d'anhydride sulfurique dans le même composé. On distille pour chasser le chloroforme, puis on traite par une quantité convenable de carbonate de baryum, on lave à l'eau et enfin on laisse cristalliser. Quand on a soumis le produit à plusieurs cristallisations fractionnées, il vient un moment où l'on est en présence de deux sels très-inégalement solubles dans l'eau. Le plus insoluble renferme l'acide cherché. Ce produit constitue une masse cristalline qui devient déliquescente au contact de l'air humide, mais qui peut supporter une température de 200° sans se décomposer, même en présence de la soude. Les sels de cet acide sont solubles et cristallisables. Le second acide iodé de cette série est l'acide para-iodométatoluolsulfureux; il se produit au cours de la réaction décrite ci-dessus et se présente, lui aussi, à l'état de sel de baryum.

— *Dérivés nitrosulfureux*. On connaît cinq acides de cette série. Nous nous contenterons d'étudier les plus importants. Les autres seront simplement mentionnés.

1° L'acide orthonitroparatoluolsulfureux [$C^7H^6(AzO^2)SO^3$ prend naissance soit quand on fait réagir l'acide sulfurique fumant sur l'orthonitrotoluène, soit quand on traite par l'acide azotique concentré l'acide paratoluolsulfureux, soit enfin quand on additionne petit à petit l'acide nitrique de sulfhydrate de paracrésyle. Le mode de préparation le plus usité est celui qui consiste à faire dissoudre dans de l'acide sulfurique fumant du *toluène*, qu'on ajoute par fraction de 150 à 200 grammes. Quand tout le *toluène* est dissous, on traite la masse par une faible quantité d'acide azotique de 1,50. Il est bon de n'ajouter cet acide que goutte à goutte et de laisser refroidir le mélange, car la température s'élève assez rapidement jusqu'au moment où la réaction est terminée. L'addition d'une faible quantité d'acide azotique en ce moment ne donne plus de dégagement de chaleur. On reprend la masse par dix fois son volume d'eau, puis on laisse reposer, et enfin on filtre pour isoler l'orthoparadinitrotoluène. On ajoute ensuite au liquide filtré une quantité convenable de carbonate de plomb. Après plusieurs cristallisations fractionnées, on est en présence de deux sels de plomb inégalement solubles, circonstance qui permet de les séparer. Les sels de cet acide sont peu solubles dans l'eau; quelques-uns même se décomposent au contact de ce liquide.

2° L'acide orthonitro-métatoluol sulfureux se prépare en décomposant par l'alcool bouillant, et sous une pression supérieure à 0m,76, le dérivé diazoïque orthonitré de l'acide paramidométasulfureux.

3° L'acide métanitrotoluolsulfureux, qui se produit en faisant dissoudre dans de l'acide sulfurique fumant une quantité convenable de métanitrotoluène. Quand la solution est faite, on additionne de carbonate de baryum en quantité suffisante pour neutraliser l'acide, qu'on recueille à l'état de sel de baryum.

4° L'acide paranitro-orthotoluolsulfureux se prépare en faisant passer dans une solution sulfurique de paranitrotoluène un courant d'anhydride sulfurique, ou encore en abandonnant à lui-même, durant quelques jours, un mélange de 1 partie de paranitrotoluène et de 4 parties d'acide sulfurique fumant. On obtient facilement cet acide à l'état libre; il a pour formule

$$C^7H^6(AzO^2)SO^3H + 2\ 1/2\ H^2O$$

et se présente en cristaux tabulaires, qui commencent à fondre vers 130°. Cet acide est très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Si on le met en solution dans de l'acide sulfurique concentré et modérément chaud, il s'y dissout et se dépose par refroidissement en cristaux anhydres. Cet acide donne des sels très-solubles et cristallisables.

5° L'acide nitro-orthotoluolsulfureux s'obtient en faisant chauffer en vase clos et sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère un mélange d'alcool absolu et du dérivé diazoïque nitré de l'acide paramido-orthotoluolsulfureux. Cet acide a été obtenu à l'état de liberté. Il constitue une masse cristalline, composée d'aiguilles groupées concentriquement. On connaît le sel de baryum de cet acide. C'est une masse cristalline rouge, présentant une multitude d'aiguilles enchevêtrées.

— *Dérivés dinitro-toluolmonosulfureux*. On en connaît deux, l'acide dinitro-paratoluolmonosulfureux et l'acide dinitro-orthotoluolmonosulfureux. Ils s'obtiennent tous deux en faisant réagir, sur la solution de *toluène* dans l'acide sulfurique fumant, une quantité d'acide azotique fumant qui soit le quintuple de la solution sulfurique. L'acide para est seul bien étudié; on l'obtient à l'état de liberté sous forme de prismes rhombiques ou de lamelles cristallines qui, abandonnées au contact de l'air, se colorent en jaune. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, même froide; ils se dissolvent également dans l'alcool et dans l'éther. Si on les chauffe à 110°, ils commencent à se ramollir; à 140°, ils perdent leur eau de cristallisation et fondent à 165°. Les sels de cet acide sont solubles et facilement cristallisables.

TOLUIDE s. f. (to-lu-i-de — rad. *tolu*). Chim. Alcalamide dérivée de la toluidine.

* **TOLUIDINE** s. f. — **Encycl.** *Dérivés de la toluidine*. Les sels de *toluidine* ont été très-incomplétement étudiés jusqu'à ce jour. M. Limprecht, toutefois, a préparé et décrit, en 1874, quelques sels de métatoluidine : les oxalates, le sulfate, l'azotate, le chlorhydrate, que nous allons passer en revue.

— Oxalates de métatoluidine. On connaît trois oxalates de métatoluidine, l'oxalate neutre, l'oxalate acide et l'oxalate sesquibasique.

— *Oxalate neutre* $(C^7H^9Az)^2C^2H^2O^4$. Il forme de petites feuilles rhombiques et déliées que l'eau, l'alcool et l'éther décomposent facilement.

— *Oxalate acide* $C^7H^9Az,C^2H^2O^4$. Il se présente en groupe d'aiguilles soyeuses légèrement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

— *Oxalate sesquibasique*

$$(C^7H^9Az)^3(C^2H^2O^4)^2.$$

On peut le considérer comme une combinaison des deux autres et écrire

$$(C^7H^9Az)^2,C^2H^2O,^4C^7H^9Az,C^2H^2O^4;$$

il forme de petites feuilles rhombiques moins solubles que celles du sel neutre.

— Sulfate de métatoluidine

$$(C^7H^9Az)^2H^2SO^4.$$

Ce sel forme des groupes d'aiguilles rougeâtres rayonnées, assez solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

— Azotate de métatoluidine

$$C^7H^9Az,AzHO^3.$$

Il forme des tables rhombiques épaisses, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

— Chlorhydrate de métatoluidine

$$C^7H^9Az,HCl.$$

Le chlorhydrate de métatoluidine se présente en petites feuilles ou écailles minces, d'un rouge pâle, qui sont facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

— *Monobromotoluidine*

$$C^7H^8BrAz = C^6H^3Br \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

Ce corps prend naissance : 1° par la conversion du toluène bromé C^6H^4Br,CH^3 en nitro bromotoluène, réduction de ce dernier corps par l'étain et l'acide chlorhydrique, et distillation du produit avec une lessive alcaline. La bromotoluidine ainsi obtenue est une huile limpide, insoluble dans l'eau, qui prend une teinte rouge brun lorsqu'on la soumet à l'action de la lumière ou à une ébullition prolongée. Modérément refroidie, elle cristallise en aiguilles déliées. Elle bout entre 253° et 257° et se décompose sur une très-petite proportion lorsqu'on la distille. Elle forme des sels qui cristallisent facilement dans l'acide acétique : le sulfate, l'azotate et le chlorhydrate, en lamelles; l'oxalate et le tartrate, en aiguilles. Par une agitation prolongée avec l'amalgame de sodium, la bromotoluidine perd son brome et se convertit en orthotoluidine, volatile entre 196° et 198° et restant liquide à—21°. Wroblevsky a obtenu deux monobromotoluènes nitrés isomeres et les modifications correspondantes de la bromotoluidine. En nitrant le bromotoluène cristallisé (para) et en précipitant la solution nitrique par l'eau, il a obtenu un