

qui constituent de beaux prismes doués d'un vif éclat. Le produit liquide dans lequel baignent les cristaux résiste à une température de 200°. Il distille vers 257° sans se décomposer.

Tétrachlorotoluène C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. 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 chlorure 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 abondamment 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 290° et 294°.

Pentachlorotoluène C<sub>6</sub>HCl<sub>5</sub>. Ce composé s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant de chlorure sec dans du toluène additionné d'une quantité notable d'iode, quand on voit que l'absorption du chlorure 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 complètement inattaquable à l'acide azotique, même fumant.

Monoiotoluène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I. Ce produit est connu sous trois modifications: l'ortho-iodotoluène s'obtient en traitant par l'acide iodhydrique le sulfate de diazo-ortho-toluène, 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 est égale à 1,69. Quand on fait réagir l'éther chloroxy-carbonique et l'amalgame de sodium sur l'ortho-iodotoluène, on obtient de l'acide ortho-iodotoluénique; sous l'action d'un mélange transforme ce produit en acide ortho-iodo-benzolique. Enfin, quand on traite l'ortho-iodotoluène par le mélange oxydant de dichromate de potassium et d'acide sulfurique, on obtient un acide iodobenzolique solide et qui fond vers 172°.

Méto-iodotoluène s'obtient en faisant réagir l'acide iodhydrique sur le sulfate de diazométo-toluène. 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 nous avons si souvent parlé ci-dessus, il se déruit très-rapidement. L'acide nitrique ordinaire agit à froid sur ce toluène et donne un dérivé mononitré.

Para-iodotoluène se prépare en traitant par l'acide iodhydrique le sulfate de diazo-para-toluène. C'est un composé solide et qui se présente en belles cristaux blancs, 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-iodotoluéniques. 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.

Mononitrotoluène C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>. 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 ne méconnaît 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, Rosenstiel fit connaître le nitrotoluène cristallin, et en 1868, les célèbres chimistes allemands, MM. Beilstein et Kuhlers, firent connaître le métanitrotoluène.

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 de dérivé diazo-ortho-toluène; 3° en faisant agir l'orthonitrotoluène. 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 arrivés à nombreuses manipulations, on est parvenu 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 de grands 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 20° une densité de 1,16. Quand on traite ce produit par l'acide nitrique, on obtient un produit purifié. L'acide sulfurique donne, avec le même toluène nitré, un acide orthonitrotoluénique. Enfin, quand on fait réagir sur ce produit l'acide sulfurique en présence de l'acide chromique, il se déruit lentement, mais complètement. L'acide chlorhydrique, agissant en présence de l'étain, donne de l'orthotoluène et de la chloro-ortho-toluène.

Le métanitrotoluène s'obtient en partant d'un mélange de para et d'orthotoluène. On traite ces deux bases par l'acide acétique, et le produit de cette réaction est mélangé avec une quantité convenable d'acide nitrique très-concentré. La réaction n'a lieu qu'à un grand dégagement de chaleur, il convient de refroidir énergiquement. Quand tout le produit à mélangé est entièrement dissout, on verse le liquide sur un corps poreux et l'on obtient ainsi de l'acétotoluène nitré, 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, on obtient son volume d'eau, il se produit, en même temps que de la métatoluène nitrée, de la paratoluène également nitrée. Ce mélange est traité par l'acide azotique et dans les conditions que nous avons mentionnées 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 métatoluène; sous l'action d'un mélange oxydant, celui d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, il se transforme en acide métanitrotoluénique. L'acide azotique agit sur le produit et le transforme en dinitrotoluène; enfin, l'acide sulfurique le convertit en acide métanitrotoluénique.

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 50° 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 2 à 3 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 d'un trompe à faire le vide, puis on les fait cristalliser dans l'éther. Ce produit se dépose, par évaporation spontanée du dissolvant, en gros cristaux prismatiques incolores, mais très-brillants. Ces cristaux fondent à 84° 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 orthoparanitrotoluène. L'oxydation, au moyen du mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, donne un acide paranitrotoluénique. Enfin, l'acide sulfurique seul donne, à froid lentement, et à chaud plus rapidement, un acide paranitrotoluénique.

Dinitrotoluènes C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. On en connaît trois, que nous distinguerons par les lettres a, b, c. Le dinitrotoluène a s'obtient soit en traitant le toluène par un mélange de l'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 alcaline, qui le précipite à son tour. On le lave avec de l'eau, et enfin on le fait cristalliser dans l'alcool. Le dinitrotoluène a 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 lieu à chaud. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en présence de l'étain, le dinitrotoluène a 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 b se produit en même temps que le précédent, quand on traite le nitrotoluène par un mélange de l'acide sulfurique et d'acide nitrique, mais ce produit est plus chaud. Il constitue un liquide incolore et qu'on ne peut porter à son point d'ébullition (280°) sans le décomposer, au moins partiellement. On obtient, par une chaleur qui rappelle celle de la nitrobenzine, si on le traite par le sulfure d'ammonium, il donne de l'orthonitrotoluène. Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

On en connaît deux: l'ortho-trinitrotoluène, qui est un solide cristallin, et le para-trinitrotoluène, qui est un liquide incolore. Le para-trinitrotoluène se prépare en faisant agir sur le dinitrotoluène b 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le métanitrotoluène s'obtient en partant d'un mélange de para et d'orthotoluène. On traite ces deux bases par l'acide acétique, et le produit de cette réaction est mélangé avec une quantité convenable d'acide nitrique très-concentré. La réaction n'a lieu qu'à un grand dégagement de chaleur, il convient de refroidir énergiquement. Quand tout le produit à mélangé est entièrement dissout, on verse le liquide sur un corps poreux et l'on obtient ainsi de l'acétotoluène nitré, 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, on obtient son volume d'eau, il se produit, en même temps que de la métatoluène nitrée, de la paratoluène également nitrée. Ce mélange est traité par l'acide azotique et dans les conditions que nous avons mentionnées 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 métatoluène; sous l'action d'un mélange oxydant, celui d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, il se transforme en acide métanitrotoluénique. L'acide azotique agit sur le produit et le transforme en dinitrotoluène; enfin, l'acide sulfurique le convertit en acide métanitrotoluénique.

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 50° 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 2 à 3 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 d'un trompe à faire le vide, puis on les fait cristalliser dans l'éther. Ce produit se dépose, par évaporation spontanée du dissolvant, en gros cristaux prismatiques incolores, mais très-brillants. Ces cristaux fondent à 84° 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 orthoparanitrotoluène. L'oxydation, au moyen du mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, donne un acide paranitrotoluénique. Enfin, l'acide sulfurique seul donne, à froid lentement, et à chaud plus rapidement, un acide paranitrotoluénique.

Dinitrotoluènes C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. On en connaît trois, que nous distinguerons par les lettres a, b, c. Le dinitrotoluène a s'obtient soit en traitant le toluène par un mélange de l'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 alcaline, qui le précipite à son tour. On le lave avec de l'eau, et enfin on le fait cristalliser dans l'alcool. Le dinitrotoluène a 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 lieu à chaud. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en présence de l'étain, le dinitrotoluène a 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 b se produit en même temps que le précédent, quand on traite le nitrotoluène par un mélange de l'acide sulfurique et d'acide nitrique, mais ce produit est plus chaud. Il constitue un liquide incolore et qu'on ne peut porter à son point d'ébullition (280°) sans le décomposer, au moins partiellement. On obtient, par une chaleur qui rappelle celle de la nitrobenzine, si on le traite par le sulfure d'ammonium, il donne de l'orthonitrotoluène. Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le second, l'acide métanitrotoluénique, prend naissance au contact de l'acide ortho-dinitrotoluénique, ou encore quand on traite un sel soluble de l'acide ortho-bromotoluénique avec le mélange de l'acide ortho-dinitrotoluénique et de l'eau. Ce dernier procédé est le plus usité. Il se pratique comme il suit: on prend une solution d'ortho-bromotoluénosulfate de sodium, que l'on additionne lentement d'amalgame de sodium. On abandonne le tout pendant une semaine de jours, après quoi le brome a complètement 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 perchlore de phosphore, puis on reprend par l'eau, et il se précipite un liquide huileux qui constitue le chlorure métatoluénosulfurique. 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 incolores, dont l'absence au contact de l'air, est une conséquence 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'éther.

Le para-bromotoluénosulfurique, qui se prépare en faisant agir sur le bromotoluène l'acide sulfurique et l'acide azotique, donne des sels qui cristallisent facilement et sont solubles, pour la plupart, dans l'eau et dans l'éther.

Le métanitrotoluène s'obtient en partant d'un mélange de para et d'orthotoluène. On traite ces deux bases par l'acide acétique, et le produit de cette réaction est mélangé avec une quantité convenable d'acide nitrique très-concentré. La réaction n'a lieu qu'à un grand dégagement de chaleur, il convient de refroidir énergiquement. Quand tout le produit à mélangé est entièrement dissout, on verse le liquide sur un corps poreux et l'on obtient ainsi de l'acétotoluène nitré, 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, on obtient son volume d'eau, il se produit, en même temps que de la métatoluène nitrée, de la paratoluène également nitrée. Ce mélange est traité par l'acide azotique et dans les conditions que nous avons mentionnées 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 métatoluène; sous l'action d'un mélange oxydant, celui d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, il se transforme en acide métanitrotoluénique. L'acide azotique agit sur le produit et le transforme en dinitrotoluène; enfin, l'acide sulfurique le convertit en acide métanitrotoluénique.

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 50° 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 2 à 3 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 d'un trompe à faire le vide, puis on les fait cristalliser dans l'éther. Ce produit se dépose, par évaporation spontanée du dissolvant, en gros cristaux prismatiques incolores, mais très-brillants. Ces cristaux fondent à 84° 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 orthoparanitrotoluène. L'oxydation, au moyen du mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, donne un acide paranitrotoluénique. Enfin, l'acide sulfurique seul donne, à froid lentement, et à chaud plus rapidement, un acide paranitrotoluénique.

Dinitrotoluènes C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. On en connaît trois, que nous distinguerons par les lettres a, b, c. Le dinitrotoluène a s'obtient soit en traitant le toluène par un mélange de l'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 alcaline, qui le précipite à son tour. On le lave avec de l'eau, et enfin on le fait cristalliser dans l'alcool. Le dinitrotoluène a 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 lieu à chaud. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en présence de l'étain, le dinitrotoluène a 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 b se produit en même temps que le précédent, quand on traite le nitrotoluène par un mélange de l'acide sulfurique et d'acide nitrique, mais ce produit est plus chaud. Il constitue un liquide incolore et qu'on ne peut porter à son point d'ébullition (280°) sans le décomposer, au moins partiellement. On obtient, par une chaleur qui rappelle celle de la nitrobenzine, si on le traite par le sulfure d'ammonium, il donne de l'orthonitrotoluène. Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le second, l'acide métanitrotoluénique, prend naissance au contact de l'acide ortho-dinitrotoluénique, ou encore quand on traite un sel soluble de l'acide ortho-bromotoluénique avec le mélange de l'acide ortho-dinitrotoluénique et de l'eau. Ce dernier procédé est le plus usité. Il se pratique comme il suit: on prend une solution d'ortho-bromotoluénosulfate de sodium, que l'on additionne lentement d'amalgame de sodium. On abandonne le tout pendant une semaine de jours, après quoi le brome a complètement 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 perchlore de phosphore, puis on reprend par l'eau, et il se précipite un liquide huileux qui constitue le chlorure métatoluénosulfurique. 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 incolores, dont l'absence au contact de l'air, est une conséquence 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'éther.

Le para-bromotoluénosulfurique, qui se prépare en faisant agir sur le bromotoluène l'acide sulfurique et l'acide azotique, donne des sels qui cristallisent facilement et sont solubles, pour la plupart, dans l'eau et dans l'éther.

Le métanitrotoluène s'obtient en partant d'un mélange de para et d'orthotoluène. On traite ces deux bases par l'acide acétique, et le produit de cette réaction est mélangé avec une quantité convenable d'acide nitrique très-concentré. La réaction n'a lieu qu'à un grand dégagement de chaleur, il convient de refroidir énergiquement. Quand tout le produit à mélangé est entièrement dissout, on verse le liquide sur un corps poreux et l'on obtient ainsi de l'acétotoluène nitré, 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, on obtient son volume d'eau, il se produit, en même temps que de la métatoluène nitrée, de la paratoluène également nitrée. Ce mélange est traité par l'acide azotique et dans les conditions que nous avons mentionnées 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 métatoluène; sous l'action d'un mélange oxydant, celui d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, il se transforme en acide métanitrotoluénique. L'acide azotique agit sur le produit et le transforme en dinitrotoluène; enfin, l'acide sulfurique le convertit en acide métanitrotoluénique.

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 50° 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 2 à 3 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 d'un trompe à faire le vide, puis on les fait cristalliser dans l'éther. Ce produit se dépose, par évaporation spontanée du dissolvant, en gros cristaux prismatiques incolores, mais très-brillants. Ces cristaux fondent à 84° 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 orthoparanitrotoluène. L'oxydation, au moyen du mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, donne un acide paranitrotoluénique. Enfin, l'acide sulfurique seul donne, à froid lentement, et à chaud plus rapidement, un acide paranitrotoluénique.

Dinitrotoluènes C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. On en connaît trois, que nous distinguerons par les lettres a, b, c. Le dinitrotoluène a s'obtient soit en traitant le toluène par un mélange de l'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 alcaline, qui le précipite à son tour. On le lave avec de l'eau, et enfin on le fait cristalliser dans l'alcool. Le dinitrotoluène a 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 lieu à chaud. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en présence de l'étain, le dinitrotoluène a 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 b se produit en même temps que le précédent, quand on traite le nitrotoluène par un mélange de l'acide sulfurique et d'acide nitrique, mais ce produit est plus chaud. Il constitue un liquide incolore et qu'on ne peut porter à son point d'ébullition (280°) sans le décomposer, au moins partiellement. On obtient, par une chaleur qui rappelle celle de la nitrobenzine, si on le traite par le sulfure d'ammonium, il donne de l'orthonitrotoluène. Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le dinitrotoluène c se prépare en mélangeant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique très-concentrés 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<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ce composé s'obtient en mélangeant le dinitrotoluène a 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 résultat en faisant agir l'acide azotique sur le dinitrotoluène b. Le para-trinitrotoluène ainsi obtenu cristallise en aiguilles moins fines que celles que donne le premier procédé.

Le second, l'acide métanitrotoluénique, prend naissance au contact de l'acide ortho-dinitrotoluénique, ou encore quand on traite un sel soluble de l'acide ortho-bromotoluénique avec le mélange de l'acide ortho-dinitrotoluénique et de l'eau. Ce dernier procédé est le plus usité. Il se pratique comme il suit: on prend une solution d'ortho-bromotoluénosulfate de sodium, que l'on additionne lentement d'amalgame de sodium. On abandonne le tout pendant une semaine de jours, après quoi le brome a complètement 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 perchlore de phosphore, puis on reprend par l'eau, et il se précipite un liquide huileux qui constitue le chlorure métatoluénosulfurique. 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 incolores, dont l'absence au contact de l'air, est une conséquence 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'éther.

Le para-bromotoluénosulfurique, qui se prépare en faisant agir sur le bromotoluène l'acide sulfurique et l'acide azot