produit huileux qui, soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, a abandonné des cristaux. Ces cristaux, fortement comprimés à une température d'hiver, ne fondaient plus à la température de l'appartement. En faisant bouillir, d'autre part, avec de l'eau, des papiers buvards retirés de la presse et séparés du produit précédent, le même chimiste en a séparé un produit huileux qui ne se solidifiait pas à — 20°.

— *α-bromotoluidine.* On la prépare au moyen de l'α-nitrobromotoluène, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Elle est liquide et se solidifie à — 2°.

— *β-bromotoluidine.* Préparée de la même manière au moyen du composé liquide, elle est solide, cristallise en prismes et fond à 67°.

Le nitrate de la base α forme de beaux cristaux nacrés solubles dans 120,9 parties d'eau à 11°,5; le nitrate de la base β forme des cristaux prismatiques solubles dans 217,4 parties d'eau à 11°,5. Ce fait particulier que le nitrobromotoluène α est solide et le nitrobromotoluène β liquide, tandis qu'à l'inverse la bromotoluidine α est liquide et la bromotoluidine β est solide, permet d'obtenir chacune de ces deux bases à l'état de pureté. De fait, le bromotoluène nitré α, qui est solide, se sépare facilement de son isomère β, qui est liquide, et fournit la bromotoluidine α pure lorsqu'on le réduit. D'autre part, le nitrobromotoluène β, qui est liquide, ne peut jamais être complétement privé de son isomère α, dont il tient une portion en dissolution. Lorsqu'on le réduit, il donne par conséquent un mélange de bromotoluidines α et β; mais le produit β, qui est solide, est facile à obtenir complétement exempt du produit α, qui est liquide, et l'on a ainsi les deux bases pures.

Lorsqu'on traite sous l'eau la tolylacétamide ou acétoluide C^7H^7,C^2H^3O,H,Az, par deux atomes de brome et qu'on chauffe doucement le mélange, ce corps se convertit en bromacétoluide C^7H^6Br,CH^3O,HAz, qui cristallise en aiguilles fusibles à 117°. Ce corps, bouilli avec de la potasse en solution alcoolique, se résout en acétate potassique et en bromotoluidine. La base ainsi obtenue bout à 220°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et présente une densité de 1,510, à 20°. Son nitrate cristallise en fines et larges lamelles jaunes; son chlorhydrate, en prismes blancs nacrés; son oxalate acide et son sulfate acide, en aiguilles.

Les caractères assignés par Wroblevsky à la bromotoluidine préparée au moyen de l'acétoluide semblent en faire une troisième modification distincte des deux autres, puisqu'elle bout à 220°, alors que les deux autres bouillent l'une entre 255° et 256°, l'autre entre 256° et 257°.

On obtient encore la monobromotoluidine, mais mélangée de dibromotoluidine, par l'action directe du brome sur la toluidine. Lorsqu on fait passer à travers la solution aqueuse de chlorhydrate de toluidine, ou à travers une solution alcoolique de la base libre, un courant d'air qui a barboté dans du brome, dont il entraîne des vapeurs, il se produit un abondant précipité de dibromotoluidine, mêlé d'un peu de monobromotoluidine. La solution alcoolique est précipitée par l'eau, séparée par le filtre de la dibromotoluidine, puis évaporée au bain-marie à siccité et chauffée (au moins le résidu) aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs acides. On dissout ensuite la masse dans l'eau et l'on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque, qui en précipite seulement la monobromotoluidine. Pour purifier cette base, on la convertit en un sel cristallisable, qu'on décompose ensuite en le distillant avec la potasse. La bromotoluidine ainsi obtenue forme un chlorhydrate absolument semblable à celui de la base préparée au moyen de l'acétoluide, avec laquelle elle semble se confondre. Son azotate, soumis à l'action de l'acide azoteux, donne du diazobromotoluène, dont le sulfate, décomposé par l'alcool, fournit l'orthobromotoluène, que l'oxydation par l'acide chromique convertit en acide orthobromobenzoïque. Cette bromotoluidine est donc la modification ortho, et, comme la toluidine bromée liquide préparée par le premier procédé de Wroblevsky semble être la métabromotoluidine, il est probable que la modification cristalline de cette base, obtenue par le même premier procédé, constitue la parabromotoluidine. La série des bromotoluidines se trouve donc complète.

— DIBROMOTOLUIDINE $C^7H^5Br^2,AzH^2$. Cette base, obtenue comme nous venons de le voir, cristallise en longues aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 73°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Elle ne se combine point aux acides. Le brome agit peu sur elle; mais l'acide azotique fumant l'attaque d'une manière énergique, en donnant probablement naissance à des produits d'oxydation.

On obtient aussi une tribromométatoluidine par l'action du brome sur le métamidorthosulfotoluène.

— CHLOROTOLUIDINES. On ne connaît que la monochlorotoluidine C^7H^8ClAz; mais cette base a été obtenue sous trois modifications isomériques, dont deux liquides et une solide, à la température ordinaire, qui correspondent aux modifications ortho, para et méta de la toluidine.

Lorsqu'on met de l'acétoluide en suspension dans l'eau et qu'on dirige un courant de chlore à travers le liquide jusqu'à ce que l'on constate, en pesant le vase qui le renferme, une augmentation de poids correspondant à 2 atomes de chlore, l'acétoluide se convertit en chloracétoluide

$$C^7H^6Cl,AzH,C^2H^3O,$$

qui cristallise en larges cristaux rouges lamellaires, fusibles à 99°, que la potasse alcoolique résout en acétate de potassium et en monochlorotoluidine. La base chlorée ainsi préparée est un liquide incolore dont l'odeur rappelle la toluidine; elle bout sans décomposition à 222°; sa densité est égale à 1,151, à 20°; elle se dissout facilement dans l'alcool, mais elle est presque insoluble dans l'eau. Ses sels cristallisent très-bien : l'azotate et le chlorhydrate, en prismes, le chlorhydrate se sublimant à 100°; le sulfate acide, en prismes; l'oxalate acide, en longues aiguilles blanches.

2° Lorsqu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique le parachloronitrotoluène obtenu par la nitration directe du parachlorotoluène (v. TOLUÈNE), il se forme un sel double stanneux $2(C^7H^6Cl,AzH^2,HCl),SnCl^2$ dont on retire du chlorhydrate de parachlorotoluidine $(C^7H^6Cl,AzH^2)HCl$, en précipitant l'étain par l'acide sulfhydrique. Ce chlorhydrate, distillé avec une lessive de soude, fournit la parachlorotoluidine libre. Cette base est incolore, huileuse, fortement réfringente, d'une odeur qui rappelle la *toluidine;* sa densité égale 1,175, à 18°; elle bout à 236°, c'est-à-dire à 14° au-dessus de la précédente; elle se colore au contact de l'air. Son chlorhydrate forme des lamelles nacrées très-légères, que l'on peut purifier par sublimation; son azotate cristallise en lamelles minces, translucides, parfaitement blanches; le sulfate est très-soluble dans l'eau. Toutefois, d'après de nouvelles recherches des mêmes auteurs, la chlorotoluidine (para), obtenue comme nous venons de le dire, aurait des propriétés différentes de celles qu'ils avaient fait connaître d'abord et que nous avons données : elle cristalliserait en aiguilles, au lieu d'être liquide, fondrait à 85° et bouillirait à 243° au lieu de 236°. (Radizewsky.)

— *α-chlorotoluidine.* C'est la chlorotoluidine qui provient de l'α-chloronitrotoluène. Elle est liquide et ne se solidifie pas à — 14°. Elle est incolore, mais brunit au contact de l'air et présente une odeur faible qui rappelle la *toluidine.* Sa densité est égale à 1,1855 à 20°. Elle bout à 238°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout avec facilité dans l'alcool. Son azotate et son chlorhydrate cristallisent en prismes. Le dernier de ces sels peut être sublimé comme le sel ammoniac.

— *β-chlorotoluidine.* Fraîchement préparé, ce corps est liquide; mais au bout d'un certain temps, ou plus rapidement par un refroidissement considérable, il se solidifie. Débarrassé des dernières traces de la modification liquide, par expression dans du papier joseph, distillation et cristallisation dans l'alcool, il forme de larges lames nacrées incolores, qui fondent à 83° et bouillent à 241°. Il est presque insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool; son odeur est faible. Ses sels cristallisent remarquablement bien : le chlorhydrate, en lamelles incolores, nacrées, à sommets aigus, que l'on peut sublimer comme le sel ammoniac; il est moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate α. L'azotate forme de larges tables brillantes qui fondent à la température de 169° sans se décomposer. Les deux chlorotoluidines décrites par Wroblevsky et préparées par lui au moyen du chlorotoluène sont probablement identiques avec celles qu'a obtenues Radizewsky. La seconde a été également obtenue par Beilstein et Kuhlberg. Toutes deux paraissent différer de la troisième base que Wroblewsky a préparée au moyen de l'acétoluide et qui bout à 222°, tandis que les deux autres bouillent l'une à 238° et l'autre à 241°. On connaît donc les trois chlorotoluidines ortho, para et méta; mais, sauf pour la para, on ne sait pas encore laquelle correspond à chacun de ces préfixes.

— NITROTOLUIDINE $C^7H^6(AzO^2),AzH^2$. On obtient cette base par la réduction du dinitrotoluène. Elle forme de grosses aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 77°,5, très-solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. L'azotate forme de petites lamelles jaunes, anhydres, qui fondent sans décomposition à 185°. Le chlorhydrate se présente en touffes d'aiguilles jaunes ou, lorsqu'on le fait cristalliser lentement, en longues aiguilles jaunes déliées, fusibles à 220° avec décomposition. Il est un peu soluble dans l'eau, surtout à la température de l'ébullition. Le sulfate renferme deux molécules d'eau de cristallisation et forme des aiguilles roses groupées en étoiles. L'azotate se convertit, par l'acide azoteux, en azotate de diazotoluène nitré

$$C^7H^6(AzO^2)Az^2,AzO^3.$$

En traitant le paranitrotoluène par nitration, on obtient un composé solide, tandis qu'en opérant sur l'orthonitrotoluène on obtient un composé liquide. Comme celui-ci ne peut jamais être entièrement débarrassé du composé solide formé en même temps, M. O. Cunerth le convertit en nitrotoluidine par l'action du sulfure ammonique, et chauffe ensuite cette base avec le chlorure de benzoïle de manière à donner naissance à son dérivé benzoylique. On peut alors séparer facilement ce produit de celui qui dérive du binitrotoluène cristallisable, ce dernier, fusible à 168°, étant beaucoup moins soluble que lui dans l'alcool. La nouvelle benzoylnitrotoluidine ainsi obtenue par M. Cunerth fond entre 145° et 146° et cristallise en petites aiguilles jaunes, qui fournissent une nitrotoluidine correspondante, en même temps que de l'acide benzoïque ou un benzoate alcalin, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse ou qu'on les chauffe à 150° avec de l'acide sulfurique. La nitrotoluidine ainsi produite cristallise en longues aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 94°,5. Elle forme avec les acides des composés très-instables et elle se convertit, sous l'influence de l'anhydride acétique, en une acétonitrotoluide cristallisable en prismes incolores qui fondent à 155°,5. Sous l'influence de l'acide azoteux, elle fournit un composé diazoïque qui donne, par l'alcool, un nitrotoluène liquide que l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique transforme en orthotoluidine.

— DÉRIVÉS DE LA TOLUIDINE RENFERMANT DES RADICAUX D'ALCOOL. *Phényl-toluidine*

$$C^{13}H^{13}Az = C^7H^6(C^6H^5)AzH^2.$$

Cette base, que Hofmann a obtenue par la distillation sèche d'un sel de tritolylrosaniline, se produit également en même temps que la ditolylamine et la diphénylamine lorsqu'on chauffe un mélange de chlorhydrate de *toluidine* et d'aniline, ou de chlorhydrate d'aniline et de *toluidine.* Les trois bases qui prennent naissance peuvent être séparées l'une de l'autre au moyen de la distillation fractionnée; mais cette séparation est difficile, parce que leurs points d'ébullition ne sont distants que de 25° à 30° tout au plus. La phényl-toluidine bout aux environs de 330°.

— *Benzyl-toluidine* ou *tolyl-toluidine*

$$C^{14}H^{15}Az = C^4H^6(C^7H^7)AzH^2.$$

Syn. *ditolylamine.* On obtient ce corps en chauffant entre 210° et 240° une molécule de chlorhydrate de *toluidine,* avec une molécule et demie de base libre, dans un flacon à long col en communication avec un réfrigérant de Liebig renversé, ou mieux encore en chauffant le mélange dans un tube scellé à la lampe et sous une pression de 4 ou 5 atmosphères. En traitant le produit par de l'acide chlorhydrique étendu de 20 à 30 fois son volume d'eau, il ne se forme pas de chlorhydrate de benzyl-toluidine, ce sel étant décomposé par l'eau, et la base libre flotte à la surface du liquide, tandis que la *toluidine* non décomposée demeure en dissolution dans la liqueur à l'état de chlorhydrate. La benzyl-toluidine ainsi séparée ne tarde pas à se prendre en une masse solide, que l'on purifie par cristallisation. Elle bout entre 355° et 360°. Ses sels sont instables; l'eau les décompose, comme nous venons de le voir. L'acide azotique la jaunit, et c'est là un caractère qui permet, suivant de Laire, de la distinguer qualitativement de la diphénylamine.

— *Dibenzyl-toluidine*

$$C^{21}H^{21}Az = C^7H^5(C^7H^7)^2,AzH^2.$$

Cette base, isomérique avec la tribenzylamine $(C^7H^7)^3Az$, se produit lorsqu'on chauffe une solution alcoolique de *toluidine* avec une quantité de chlorure de benzyle égale à 2 molécules de ce second corps pour 1 molécule du premier, et qu'après avoir séparé par la potasse la base du produit ainsi obtenu, on la soumet de nouveau, et à plusieurs reprises, au même traitement. La dibenzyl-toluidine cristallise en aiguilles déliées, fusibles entre 54°,5 et 55° (la tribenzylamine cristallise en petites tables et fond aux environs de 93°). Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans le même liquide à chaud. Elle jaunit lorsqu'on l'expose à l'air et à la lumière. Son chlorhydrate se dissout facilement dans l'alcool et se décompose par l'eau, avec séparation de la base libre. Le chloroplatinate, que l'on décompose également, cristallise avec facilité au sein d'une solution alcoolique mélangée d'une certaine quantité d'éther.

— *Vinyl-toluidine*

$$C^9H^{11}Az = C^7H^6(C^2H^3)AzH^2.$$

On obtient ce corps, d'après M. Wurtz, en chauffant pendant plusieurs heures, entre 220° et 225°, une molécule de *toluidine* avec 3 molécules de glycol monochlorhydrique. Il se forme un liquide brun, épais, qui ne se dissout que partiellement dans l'eau, pendant qu'il se sépare une masse floconneuse ou résineuse noire. En agitant le tout avec de l'éther, on dissout une quantité considérable de vinyl-toluidine, tandis qu'une autre portion de cette base se sépare sous la forme d'une poudre qu'on peut redissoudre dans l'éther ou dans la benzine. La solution éthérée abandonne, lorsqu'on l'évapore, des cristaux de vinyl-toluidine, qu'on purifie en les lavant avec un peu d'éther froid et en les faisant cristalliser dans la benzine. Elle forme alors des prismes parfaitement incolores, qui fondent entre 189° et 191° et qui se solidifient de nouveau à 183°. Elle est entièrement insoluble dans l'eau; l'acide sulfurique de concentration moyenne et l'acide chlorhydrique la dissolvent; mais l'eau la reprécipite inaltérée de ces dissolutions. C'est par conséquent une base très-faible. Elle forme néanmoins un chloroplatinate

$$(C^9H^{11}Az,HCl)^2PtCl^4,$$

lorsqu'on ajoute du tétrachlorure de platine à sa solution chlorhydrique. La vinyl-toluidine prend encore naissance lorsqu'on chauffe la toluidine entre 195° et 205° avec son poids de bromure d'éthylène, la base bromée

$$C^7H^7,Az(C^2H^4Br)H$$

(brométhyl-toluidine), qui est le produit normal de la réaction, se résolvant, par l'action continuée de la chaleur, en acide bromhydrique et en vinyl-toluidine.

Les eaux mères aqueuses colorées, dont on a extrait la vinyl-toluidine par la benzine ou l'éther, contiennent les chlorhydrates de deux bases qui répondent aux formules

$$(C^7H^5)(C^2H^3)^2,Az$$

$$\text{et } (C^7H^5)(C^2H^4OH)(C^2H^3),Az.$$

Les proportions de ces deux bases varient. La deuxième, qui prédomine, communique au liquide une teinte foncée et une fluorescence verte. On peut désigner la première sous le nom de divinyl-toluidine, et la seconde sous celui de vinyl-oxéthyl-toluidine. On les sépare l'une de l'autre en les soumettant à la précipitation fractionnée au moyen du perchlorure de platine. La base divinylique se précipite la première. Son chlorhydrate $C^{11}H^{11}Az,HCl$, obtenu par la décomposition du chloroplatinate au moyen de l'hydrogène sulfuré, cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd à 100°. L'ammoniaque, ajoutée à sa solution, en précipite des gouttes huileuses, incolores. Dans une atmosphère de brome, la solution de ce sel absorbe 6 atomes de brome et donne naissance à un liquide rouge qui, évaporé dans une cloche, au-dessus de la chaux vive, laisse une masse cristalline couleur rubis. Le chloroplatinate de la base oxéthyl-vinylique, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne une solution jaune, à magnifique fluorescence verte, qui laisse, quand on l'évapore dans le vide, une masse cristalline colorée. Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool, et la solution, recouverte d'une couche d'éther, abandonne le chlorhydrate $C^{11}H^{13}AzO,HCl$ en nodules brun jaunâtre. La solution aqueuse concentrée de ce sel est d'un jaune brunâtre et possède un pouvoir colorant considérable; étendue, elle vire au jaune; si la dilution est très-considérable, la liqueur réfléchit la lumière en lui communiquant une très-belle couleur verte. Le chlorhydrate sec, abandonné dans une atmosphère saturée de brome, se convertit en un liquide rouge qui, sur la chaux vive, se prend en une masse cristalline rouge orange, qui renferme environ 4 atomes de brome pour une molécule du sel. La solution du chlorhydrate, traitée par un grand excès d'acide iodhydrique et abandonnée ensuite à l'évaporation, donne des cristaux d'iodhydrate $C^{11}H^{13}AzO,HI$, qui forme, lorsqu'on le fait recristalliser dans l'eau, des lamelles d'un jaune doré et dont la solution n'est pas fluorescente. Avec l'azotate d'argent, ce sel donne un azotate soluble, extrêmement fluorescent.

Les deux bases $C^{11}H^{11}Az$ et $C^{11}H^{13}AzO$, que nous avons nommées divinyl-toluidine et oxéthyl-vinyl-toluidine, ne sont point, en réalité, de véritables dérivés de la *toluidine,* car elles ne renferment pas le radical tolyle C^7H^7, mais bien le radical toluényle C^7H^5. Le groupe C^8H^7 abandonne, en effet, H^2, et cet hydrogène convertit une portion de la chlorhydrine glycolique en chlorure d'éthyle et en eau, suivant l'équation

$$\underset{\text{Chlorhydrine glycolique.}}{C^2H^5OCl} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl}$$

Le produit brut et coloré de la réaction renferme, par conséquent, du chlorure d'éthyle et du chlorure d'éthylène, le dernier formé d'après l'équation

$$\underset{\text{Chlorhydrine du glycol.}}{C^2H^5ClO} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^2H^4Cl^2}$$

L'acide chlorhydrique nécessaire à cette réaction est fourni par la réaction de 3 molécules de chlorhydrine glycolique sur une seule molécule de *toluidine.*

— *Oxéthène-toluidine.* Nous venons de voir que, lorsqu'on traite la *toluidine* par la chlorhydrine du glycol, ces deux corps se combinent, avec perte d'une molécule d'eau, en donnant la brométhyl-toluidine $C^7H^8(C^2H^4Br)Az$, laquelle perd HCl et se transforme ainsi en vinyl-toluidine par l'action ultérieure de la chaleur. Théoriquement, on pourrait tout aussi bien concevoir que la *toluidine* et le glycol chlorhydrique se combinassent avec perte de HCl en donnant la base oxygénée

$$C^7H^8(C^2H^4,OH),Az,$$

d'autant plus que, par un second degré de substitution, la vinyl-toluidine donne lieu à une réaction semblable en fournissant la vinyl-oxéthyl-toluidine. La base

$$C^7H^8(C^2H^4,OH),Az,$$

qui n'a point été obtenue par cette méthode, prend naissance, d'après M. Demole, lorsqu'on abandonne à la température ordinaire,

ou mieux lorsqu'on chauffe à 100°, un mélange d'oxyde d'éthylène C^2H^4O et de paratoluidine. C'est à elle que M. Demole donne le nom d'oxéthène-toluidine, auquel nous préférerions celui d'oxéthyl-toluidine. L'oxéthène-toluidine forme des touffes denses de cristaux soyeux, fusibles à 37° et volatils entre 286° et 288°. Elle est modérément soluble dans l'eau; l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine la dissolvent facilement. Exposée à la lumière, elle jaunit comme l'aniline; c'est une base forte, qui se combine aux acides avec dégagement de chaleur. Son chlorhydrate est déliquescent; lorsqu'on le traite par le chlorure platinique, il se précipite une huile brun foncé, qui abandonne des cristaux bien définis d'un brun tendre lorsqu'on l'évapore dans le vide; ces cristaux renferment $(C^9H^{13}AzO,HCl)^2+PtCl^4$. Ils constituent un corps très-stable que l'on peut faire bouillir avec l'eau ou l'alcool sans qu'il se décompose. L'eau et l'alcool chaud le dissolvent avec une certaine facilité; il se sépare sous la forme d'une poudre d'un rouge tendre par le refroidissement de ses solutions alcooliques.

— *Oxalate d'oxéthène-toluidine*

$$(C^9H^{13}AzO)^2,C^2H^2O^4.$$

Ce sel se présente en touffes blanches ou en cristaux prismatiques, facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles entre 121° et 122°. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps à cette température ou, mieux encore, à une température plus élevée, il abandonne de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, et il reste un mélange d'oxéthène-toluidine et de vinyl-toluidine.

— *Sulfate d'oxéthène-toluidine*

$$C^9H^{13}AzO,SO^4H^2.$$

Ce sel cristallise en prismes incolores, qui fondent et se décomposent entre 110° et 111°. Il est facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

L'oxéthène-toluidine est une base secondaire que l'iodure de méthyle convertit en méthyl-oxéthène-toluidine. Ce dernier corps est un liquide incolore bouillant entre 290° et 300° et possédant une odeur agréable. Son chloroplatinate forme des touffes cassantes, d'un brun rougeâtre, qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffée avec de l'iodure de méthyle à 100°, cette base méthylée donne de l'iodure de diméthyl-oxéthyl-tolyl-ammonium, qui ne cristallise pas. L'oxyde d'argent humide le convertit en un hydrate d'ammonium très-alcalin, susceptible de former un sel platinique $C^{22}H^{36}Az^2O^2,PtCl^6$, qui se sépare de sa solution alcoolique en cristaux brillants, très-durs, verruqueux, couleur rubis. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool chaud. Le sel d'or correspondant offre de belles touffes jaunes déliées, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

— *Dioxéthène-toluidine* $(C^2H^4,OH)^2AzC^7H^7$. On obtient ce corps comme produit secondaire dans la préparation de l'oxéthène-toluidine. Il vaudrait mieux l'appeler dioxéthyl-toluidine. C'est un liquide incolore, très-épais, bouillant entre 338° et 340°. Il forme avec les acides des sels solubles. Le chloroplatinate $(C^{11}H^{17}AzO^2,HCl)^2PtCl^4$ est facilement soluble dans l'alcool et forme des paillettes brillantes d'un jaune d'ocre.

Un autre produit secondaire est la vinyl-toluidine, que nous avons décrite plus haut et que M. Wurtz a obtenue par l'action de la chlorhydrine glycolique sur la *toluidine,* tandis que M. Demole démontrait, de son côté (v. plus haut), qu'elle se forme par l'action de la chaleur sur l'oxalate d'oxéthène-toluidine. D'après M. Demole, cette base bout à 280°. Ce chimiste considère la formule

$$C^9H^{11}Az = C^7H^7,Az\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^3\end{matrix}\right.$$

comme incorrecte, malgré l'opinion de M. Wurtz. La vinyl-toluidine serait, d'après lui, une base tertiaire diatomique et aurait, par conséquent, une formule double de la précédente. Cette formule serait

$$C^{18}H^{22}Az^2 = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^7H^7)^2\\(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\end{matrix}\right.$$

Il paraît, en effet, que, lorsqu'on la traite par l'iodure de méthyle, elle fournit le composé

$$C^{18}H^{22}Az^2,CH^3I,$$

qui, par l'oxyde d'argent humide, donne un hydrate fortement basique. La constitution de l'oxéthène-toluidine et celle de la soi-disant vinyl-toluidine peuvent, suivant M. Demole, être représentées par les anagrammes suivantes :

$$\begin{array}{c} C^6H^4-CH^3 \\ | \\ C^2H^4 \left\langle \begin{matrix}Az\\Az\end{matrix} \right\rangle C^2H^4 \\ | \\ C^6H^4-CH^3 \end{array}$$

Vinyl-toluidine ou mieux diéthène-ditolyldiamine.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ Az\left\{\begin{matrix}H\\(C^2H^4,OH)\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Oxéthène-toluidine.

— DÉRIVÉS DE LA TOLUIDINE RENFERMANT DES RADICAUX D'ALDÉHYDE. Ces composés prennent naissance dans l'action des aldéhydes sur la toluidine.

— *Diéthylidène-ditoluidine*

$$C^{18}H^{22}Az^2 = C^{14}H^{10}(C^2H^4)''^2,(AzH^2)^2 = (C^2H^4)''^2(C^7H^7)^2,Az^2.$$

Ce corps, isomère, si la formule de M. Demole est exacte, avec la vinyl-toluidine ou diéthène-ditolyl-diamine, dont elle diffère, dans ce cas, par la substitution du radical éthylidène au radical éthylène, s'obtient par l'action de l'aldéhyde acétique sur la *toluidine.* Elle cristallise en nodules jaunes et forme avec les acides des sels résineux rouges.

— *Diallylène-ditoluidine*

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

On obtient cette base comme la précédente, en remplaçant l'aldéhyde acétique par l'acroléine. C'est une masse résineuse brune.

— *Dibenzylidène-ditoluidine*

$$C^{28}H^{26}Az^2 = (C^7H^6)''2(C^7H^7)^2Az^2.$$

Elle prend naissance dans l'action de l'essence d'amandes amères (aldéhyde benzoïque) sur la *toluidine.* Elle se sépare de sa solution alcoolique sous la forme d'une masse cristalline jaune, indifférente, qui fond dans l'eau en ébullition et qui se convertit, à 160°, en aiguilles jaunes fusibles entre 120° et 125° et susceptibles de se combiner avec les acides et les chlorures.

— *Ethényl-ditoluidine*

$$C^{16}H^{18}Az^2 = C^{14}H^{11}(C^2H^3)''',AzH^2.$$

Cette base dérive de deux molécules de *toluidine* par la substitution du radical triatomique éthényle (vinyle) C^2H^3 à trois atomes d'hydrogène. Hofmann l'a obtenue en faisant agir un mélange de trichlorure de phosphore et de chlorure d'acétyle sur la *toluidine* à la température de 160°. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$\underset{\text{Toluidine.}}{6C^7H^9Az} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle}}{3C^2H^3O,Cl} + \underset{\text{Protochlorure de phosphore.}}{PCl^3}$$

$$= \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{PH^3O^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{6HCl} + \underset{\text{Ethényl-ditoluidine.}}{3C^{16}H^{18}Az^2}$$

Purifiée par cristallisation dans l'alcool, l'éthényl-ditoluidine forme des lames blanches qui ressemblent, par leur aspect, aux composés phényliques correspondants.

— APPENDICE A LA TOLUIDINE. *Benzylamine* $C^7H^9Az = C^6H^5,CH^2(AzH^2)$. Cette base, isomérique avec la *toluidine,* dont elle diffère par la place de l'amidogène AzH^2, qui se trouve substitué à l'hydrogène de la chaîne latérale, au lieu d'être substitué à l'hydrogène de la chaîne centrale, se forme, en même temps que la tribenzylamine

$$(C^7H^7)^3Az,$$

et, probablement aussi, que la dibenzylamine

$$(C^7H^7)^2HAz,$$

dans la réaction de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de benzyle

$$C^7H^7Cl = C^6H^5,CH^2Cl.$$

Cette réaction, analogue à celle par laquelle Hofmann a obtenu les ammoniaques composées de la série grasse, est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^5,CH^2Cl}_{\text{Chlorure de benzyle.}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3}$$

$$= \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underbrace{C^6H^5,CH^2(AzH^2)}_{\text{Benzylamine.}}$$

Le mélange, abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, laisse d'abord déposer des tables de tribenzylamine. On le filtre et on l'évapore au bain-marie. Le résidu, traité par l'eau chaude, abandonne une nouvelle portion de tribenzylamine à l'état insoluble, et la liqueur retient en dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorhydrate de benzylamine et probablement aussi du chlorhydrate de dibenzylamine. On sépare, par cristallisation fractionnée, le chlorhydrate de benzylamine de la partie la plus soluble, et l'on sépare la base de ce sel par la potasse caustique. Celle-ci est ensuite dissoute dans l'éther, privée de l'éther par évaporation, déshydratée par la potasse caustique à l'abri du contact de l'air, et finalement distillée, la portion qui bout à 182° étant recueillie à part. Pour achever de purifier la benzylamine, on la convertit en carbonate, en l'exposant à l'action d'un courant d'anhydride carbonique sec; on lave le carbonate à l'éther anhydre et on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Enfin, on décompose par la potasse, comme ci-dessus, le chlorhydrate cristallisé.

La benzylamine ainsi préparée est un liquide incolore, volatil entre 182° et 183°, inaltérable à la lumière (la *toluidine,* son isomère, bout à 197°, à 198° et à 240°, suivant qu'il s'agit de la modification ortho, para ou méta). Elle se mélange en toutes proportions avec l'eau, tandis que la *toluidine* n'y est que peu soluble, et se sépare de cette solution avec une teinte jaune sous l'action de la potasse. Elle absorbe rapidement l'anhydride carbonique, en donnant naissance à un composé cristallisable; sa réaction est fortement alcaline; elle fume en présence de l'acide chlorhydrique, tout comme l'ammoniaque, et se combine aux acides avec un fort dégagement de chaleur. A tous les points de vue, en un mot, la benzylamine est une base beaucoup plus forte que la *toluidine.* Le chlorhydrate de benzylamine

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

cristallise en tables striées; le chloroplatinate, en lames orangées. M. Mendius a obtenu la benzylamine en traitant le benzonitrile par l'hydrogène naissant.

— *Dibenzylamine* $(C^7H^7)^2HAz$. Cette base, isomérique, avec la benzyl-toluidine, a été obtenue par Limprecht en 1867. Ce chimiste l'a séparée par la potasse de son chlorhydrate, séparé lui-même du chlorhydrate de monobenzylamine et du chlorhydrate de tribenzylamine ou de la tribenzylamine libre, par des cristallisations fractionnées.

La dibenzylamine est un liquide visqueux, incolore, d'une densité de 1,033 à 14°, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle prend encore naissance dans la décomposition sèche du chlorhydrate de tribenzylamine à 250°. Il se dégage du chlorure de benzyle. Par contre, le chlorure de benzyle la convertit facilement, à 100°, en chlorhydrate de tribenzylamine.

Le chlorhydrate de dibenzylamine

$$C^{14}H^{15}Az,HCl$$

cristallise en prismes plats ou en lamelles minces fusibles à 250°. Le chloroplatinate

$$(C^{14}H^{15}Az,HCl)^2PtCl^4$$

forme des groupes d'aiguilles concentriques de couleur jaune. Le bromhydrate

$$C^{14}H^{15}Az,HBr$$

forme de grosses lamelles nacrées fusibles à 266°. L'iodhydrate $C^{14}H^{15}Az,HI$ cristallise en longs prismes blancs fusibles à 224°. L'azotate $C^{14}H^{15}Az,AzHO^3$ forme des prismes aplatis, assez peu solubles, et des aiguilles fusibles à 186°. La dibenzylamine se convertit en monobenzylamine par une réaction tout à fait analogue à celle dans laquelle elle se forme elle-même aux dépens de la tribenzylamine, mais plus difficilement, moins complétement. Avec l'acide sulfurique fumant, la dibenzylamine se convertit en acide sulfo-conjugué bibasique, non cristallisable, dont le sel barytique

$$C^{14}H^{13}AzS^2O^6Ba''$$

cristallise en petits nodules facilement solubles dans l'eau. Dans les mêmes conditions, la monobenzylamine forme un acide monosulfonique dont le sel de calcium

$$(C^7H^8AzSO^4)^2Ca''$$

est facilement soluble dans l'eau, d'où il se dépose en cristaux verruqueux par l'addition de l'alcool. Chauffée avec un mélange d'aniline et d'acide arsénique, la dibenzylamine fournit une matière colorante violette et amorphe.

— *Cyandibenzylamine* $C^{14}H^{14}(CAz)Az$. Cette base se forme, en même temps qu'une certaine quantité de chlorhydrate de dibenzylamine qui se sépare, lorsqu'on dirige un courant de chlorure de cyanogène à travers une solution alcoolique de dibenzylamine. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, d'où elle se sépare en cristaux lamellaires fusibles entre 53° et 54°.

— *Ethyl-dibenzylamine* $(C^7H^7)^2(C^2H^5)Az$. L'éthyl-dibenzylamine se produit lorsqu'on chauffe la dibenzylamine à 110° avec une solution alcoolique d'iodure d'éthyle. On la sépare de son iodhydrate par l'oxyde d'argent humide. C'est une huile jaunâtre. Son chlorhydrate cristallise en groupes de nodules.

— *Phényl-benzylamine.* $C^6H^5(C^7H^7)HAz$. Cette base, isomérique avec la tolyl-aniline d'Hofmann, se produit par l'action de l'aniline sur le chlorure de benzyle. Le mélange s'échauffe et laisse déposer des cristaux blancs, formés d'un mélange de chlorhydrate d'aniline et de phényl-benzylamine

$$\underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^5,AzH^2} + \underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{(C^7H^7Cl)}$$

$$= \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^6H^5,AzH^3Cl} + \underset{\text{Phényl-benzylamine.}}{C^6H^5(C^7H^7)H,Az.}$$

Pour que la réaction soit complète, il faut chauffer le mélange à 160° pendant 24 heures. On dissout ensuite le chlorhydrate d'aniline dans l'eau, et la phényl-benzylamine reste sous la forme d'une huile que l'acide chlorhydrique convertit en un chlorhydrate cristallisé $C^{13}H^{13}Az,HCl$. En décomposant ce sel par la soude et en distillant la base libre sous une pression de 45 millimètres, la plus grande partie distille entre 200° et 220°, sous la forme d'un liquide huileux qui se solidifie à de basses températures, et que l'on peut purifier en le comprimant dans du papier joseph et en le laissant cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant.

La phényl-benzylamine cristallise en prismes incolores à quatre pans, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 32°, reste à l'état de surfusion jusqu'à 12° et bout à 310° environ (la tolyl-aniline fond à 87° et bout à 334°). Le chlorhydrate $C^{13}H^{13}Az,HCl$ forme des cristaux incolores; l'oxalate $(C^{13}H^{13}Az)^2C^2H^2O^4$ cristallise en lamelles blanches. La base libre forme, avec le chlorure cadmique, le composé $C^{13}H^{13}Az,CdCl^2$.

La phényl-benzylamine, fondue avec du chlorure mercurique, forme d'abord une masse verte soluble dans l'alcool, auquel elle communique une fine teinte bleue. Si l'action de la chaleur se prolonge, cette masse verte prend une couleur plus foncée et donne alors, avec l'alcool, une solution cramoisie. Traitée par le chlorure de benzoyle, la phényl-benzylamine forme la phényl-benzyl-benzamide C^6H^5,C^7H^7,C^7H^5O,Az, composé qui cristallise en prismes obliques.

— *Tribenzylamine* $(C^7H^7)^3Az$. La tribenzylamine se dépose au bout de quelques jours, lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de chlorure de benzyle et d'ammoniaque. On la recueille sur un filtre, on la lave à l'eau pour en séparer le sel ammoniac déposé en même temps qu'elle, et on la fait cristalliser dans l'alcool et dans l'éther successivement, en saturant ces liquides à la température de l'ébullition. On purifie de même le résidu de tribenzylamine, qui reste à l'état insoluble lorsqu'on évapore à siccité la solution alcoolique qui renferme le chlorhydrate de monobenzylamine et qu'on reprend ensuite la matière solide par l'eau chaude. On peut aussi précipiter la tribenzylamine, au moyen d'une lessive faible de soude, de la solution alcoolique bouillante de son chlorhydrate, et la faire recristalliser dans l'alcool. C'est une substance blanche, cristallisée en lames splendides. Elle est peu soluble dans l'eau et l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, très-soluble dans l'éther. Elle fond à 91°,3, en un liquide oléagineux incolore; à une température supérieure à 300°, elle se décompose partiellement en produisant diverses substances, au nombre desquelles le toluène. C'est une base faible. Sa solution dans l'acide sulfurique fumant renferme un acide sulfonique (peut-être $C^{21}H^{21}AzS^3O^9$) que l'eau paraît résoudre en deux autres acides, $C^{14}H^{15}AzS^2O^6$ et $C^7H^8SO^4$, dont les sels de baryum cristallisent d'une manière indistincte et ne peuvent être séparés. Chauffée avec l'aniline et l'acide arsénique, la tribenzylamine donne une substance colorante amorphe, que l'alcool et l'acide chlorhydrique dissolvent en se colorant en violet foncé.

Le chlorhydrate de tribenzylamine, chauffé à 250° dans un courant de gaz chlorhydrique, se résout en chlorure de benzyle et chlorhydrate de dibenzylamine, suivant l'équation

$$\underset{\text{Chlorhydrate de tribenzylamine.}}{(C^7H^7)^3Az,HCl} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl}$$

$$= \underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^7H^7Cl} + \underset{\text{Chlorure de dibenzylamine.}}{(C^7H^7)^2,H,Az,HCl}$$

L'azotate $(C^7H^7)^3,AzHO^3$ se sépare par l'évaporation spontanée en cristaux transparents fusibles à 124°.

La tribenzylamine libre, chauffée avec du brome et de l'eau, se résout en acide bromhydrique, aldéhyde benzoïque et bromhydrate de dibenzylamine, conformément à l'équation

$$\underset{\text{Tribenzylamine.}}{(C^7H^7)^3Az} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}$$

$$+ \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Bromhydrate de dibenzylamine.}}{(C^7H^7)^2HAz,HBr.}$$

Avec l'iode et l'eau, une décomposition analogue se produit à 120°. Le brome sec, ajouté à une solution éthérée de tribenzylamine, en précipite un composé jaune amorphe

$$[(C^7H^7)^3Az]^2Br^6.$$

Ce composé, distillé avec de l'eau, se résout en aldéhyde benzoïque, acide bromhydrique libre, bromhydrate de dibenzylamine et brome en liberté.

— *Décomposition de la dibenzylamine et de la tribenzylamine par la chaleur.* Ces bases, soumises à la distillation sèche dans de petites cornues, donnent un certain nombre de produits volatils, en même temps qu'un résidu brun qui s'élève à environ la moitié de la substance originale. Les produits volatils renferment de l'ammoniaque, en même temps qu'un liquide au sein duquel se déposent des cristaux et qui donne, par la distillation fractionnée, du toluène volatil à 112°. Le dépôt cristallin formé au sein du liquide renferme du dibenzyle $C^{14}H^{14}$, du toluylène $C^{14}H^{12}$ et de petites quantités de composés azotés cristallins. On sépare ces corps les uns des autres par cristallisation fractionnée. Le résidu brun noir de la distillation, bouilli avec de l'alcool, abandonne à ce liquide de la lophine cristallisable en aiguilles soyeuses incolores et répondant à la formule $C^{21}H^{16}Az^2$. Le même extrait alcoolique, additionné d'acide chlorhydrique, laisse déposer des prismes quadratiques, groupés concentriquement, de chlorure de tétrabenzylammonium, puis de petits nodules blancs de chlorhydrate de tribenzylène-triamine $(C^7H^6)''^3H^3Az^3-HCl$.

* **TOLUIQUE** adj. — **Encycl.** Nous complétons l'article du tome XV par la description de quelques corps se rattachant à l'acide *toluique.*