— *Acide iodotoluique.* On obtient cet acide en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'acide diazobenzoïque, résultant lui-même de l'action du gaz nitreux sur l'acide oxytoluamique. Il forme des lamelles ou des aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. On ignore si cet acide appartient à la série para, méta ou ortho. Mais, comme il provient de l'acide paratoluique, il y a à parier qu'il appartient à la série para. La chose ne serait même pas douteuse si Grieff, *regénérant* l'acide *toluique*, à une époque où les trois modifications n'étaient pas connues, n'avait affirmé qu'il avait obtenu un isomère de l'acide *toluique* de Wood. Les équations qui donnent naissance à l'acide iodotoluique sont les suivantes :

$$1^{o}\ C^6H^3\begin{cases}Az\,|\,H\\CO^2H\\CH^3\end{cases} + AzHO^2 = \underset{\text{Acide amidotoluique ou oxytoluamique.}}{} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{} + \underset{\text{Acide azotique.}}{}$$

$$= 2H^2O + C^6H^3\begin{cases}Az'''=Az'''-(AzO)\\CO^2H\\CH^3\end{cases} \quad \begin{matrix}\text{Eau.}\\\\\end{matrix}$$

Azotate d'acide diazotoluique.

$$2^{o}\ C^6H^3\begin{cases}Az'''=Az'''-(AzO)\\CO^2H\\CH^3\end{cases} + HI = \underset{\text{Iodate d'acide diazotoluique.}}{} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{}$$

$$= AzO^3H + Az^2 + C^6H^3\begin{cases}I\\CO^2H\\CH^3\end{cases}$$

Azotique. Azote. Acide iodotoluique.

— *Acides nitrotoluiques.* On connaît plusieurs modifications isomériques de l'acide nitrotoluique et des acides amidotoluiques qui en dérivent. Lorsqu'on oxyde, par un mélange de chromate d'acide azotique et de 3 volumes d'eau, du xylène de houille bouillant entre 138° et 140°, on obtient un mélange d'acides qui, après distillation, conversion en sels de chaux et précipitation par l'acide chlorhydrique, fond entre 72° et 75°. Si l'on chauffe doucement ce produit avec de l'acide azotique concentré, qu'on précipite par l'eau les acides nitrés qui en résultent, et qu'après les avoir lavés on les sature par le carbonate calcique, on obtient un mélange de sels de calcium qui diffèrent les uns des autres par leur solubilité dans l'eau et que l'on peut séparer par des cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante.

L'acide nitrotoluique, *séparé du sel de calcium* le moins soluble, cristallise en gros prismes monocliniques, fusibles à 190°. Son sel de baryum renferme 4 molécules d'eau de cristallisation, ce qui le distingue du nitrotoluate para qui, nous le verrons bientôt, est anhydre. Son sel calcique cristallise en prismes rhombiques, qui renferment trois molécules d'eau, tandis que le sel para est anhydre; enfin son sel de plomb est un précipité qui cristallise en aiguilles anhydres au sein de l'eau bouillante. L'acide amidotoluique, obtenu par la réduction de l'acide nitré que nous décrivons, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, cristallise en longues aiguilles blanches, soyeuses, fusibles entre 164° et 165°. Il forme un sel de baryum facilement soluble dans l'eau, qui renferme trois molécules d'eau de cristallisation, et des sels de plomb et d'argent peu solubles, qui s'obtiennent par précipitation. L'acide nitroxytoluique $C^6H^5(AzO^2)(OH)O^2$, formé par l'action de l'acide azoteux sur le précédent acide amidé, forme de longues aiguilles jaune d'or, solubles dans l'eau et fusibles entre 187° et 189°. Il forme un sel de baryum qui cristallise avec 7 molécules d'eau, rougit lorsqu'on le dessèche sur l'acide sulfurique et se transforme, par déliquescence, en une masse jaune citron lorsqu'on l'expose à l'air.

Les sels de calcium les plus solubles séparés de l'eau mère, obtenus comme nous l'avons dit plus haut, donnent un mélange de deux nouveaux acides nitrotoluiques, dont l'un cristallise en prismes monocliniques épais fusibles à 220°, et l'autre en aiguilles capillaires fusibles entre 217° et 218°. La forme cristalline de ces deux acides ne change pas lorsqu'on les soumet à une nouvelle cristallisation. Ils sont l'un et l'autre insolubles dans l'eau et facilement solubles dans l'alcool. Le sel de calcium de l'acide fusible à 220° forme des cristaux tabulaires bien définis, très-solubles dans l'eau.

Il est évident, d'après ces faits découverts par M. Ahrens, que l'on connaît actuellement les acides nitrotoluiques para, ortho et méta. Mais il est difficile de dire lequel d'entre eux est le para, le méta ou l'ortho. L'acide para et plusieurs de ses dérivés ont été décrits par Wood. Cet acide est évidemment distinct du premier des trois acides décrits par Ahrens, qui doit être par conséquent l'ortho ou le méta. Il paraît être aussi différent de l'acide fusible à 220° décrit par ce chimiste, à cause de la forme cristalline attribuée à ce dernier, et il serait par conséquent identique avec le troisième; mais lequel des deux premiers est le méta? lequel l'ortho? C'est ce que nous ignorons encore. Aussi, pour compléter cette étude, étudierons-nous l'acide nitrotoluique para préparé directement par Wood, ainsi que les sels, les éthers et les acides amidés ou diazoïques qui en dérivent.

L'acide paranitrotoluique $C^8H^7(AzO^2)O^2$ prend facilement naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide *toluique* ordinaire avec de l'acide azotique concentré. On peut aussi le préparer directement à l'aide du cymène, en faisant bouillir cet hydrocarbure avec de l'acide azotique fumant aussi concentré que possible, aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. La liqueur, refroidie, laisse déposer une grande quantité de cristaux et donne lieu à un précipité volumineux lorsqu'on la traite par l'eau. Cristaux et précipité sont lavés ensemble sur un filtre avec de l'eau froide, puis mis en digestion dans de l'ammoniaque et filtrés pour séparer une substance huileuse, après quoi on précipite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique. L'acide nitrotoluique ainsi précipité doit être lavé à l'eau froide, desséché, dissous dans l'alcool bouillant, décoloré par le noir animal et cristallisé par l'évaporation lente de sa solution alcoolique.

L'acide paratoluique forme de beaux prismes rhombiques d'un jaune pâle, peu soluble dans l'alcool chaud. Wood n'en a point déterminé le point de fusion, sans quoi il serait plus facile de le comparer aux acides de Ahrens.

Le nitroparatoluate d'ammonium forme de longues aiguilles; il abandonne facilement une partie et même la totalité de son ammoniaque au charbon animal lorsqu'on le fait bouillir avec ce corps. Le sel de baryum

$$[C^8H^6(AzO^2)O^2]^2Ba''$$

se précipite lorsqu'on mélange une solution du sel ammonique avec une solution de chlorure barytique, et forme un précipité cailleboté qui se dissout abondamment dans l'eau chaude, d'où il se sépare par le refroidissement en groupes d'aiguilles étoilées. Le sel de calcium $[C^8H^6(AzO^2)O^2]^2Ca''$ s'obtient de la même manière sous la forme d'un précipité cristallin, plus soluble que le sel de baryum dans l'eau, où il cristallise en prismes rhombiques obliques. Le sel cuivrique neutre n'est pas connu : lorsqu'on précipite le sel ammoniacal parfaitement neutre par le sulfate de cuivre, il se forme un sel basique. Le sel de potassium est très-soluble et cristallise en petites aiguilles; cette cristallisation est difficile. Le sel d'argent $C^8H^6(AzO^2)O^2.Ag$ est un précipité blanc cailleboté, qui ressemble beaucoup au chlorure d'argent par son aspect; il est très-soluble dans l'eau bouillante, mais noircit si l'on prolonge l'ébullition pendant trop longtemps; par le refroidissement de sa solution aqueuse, il se sépare en cristaux qui ressemblent à des barbes de plume; il est un peu soluble dans l'alcool. Le sel sodique est incristallisable. Le sel de strontium ressemble beaucoup au sel de baryum. Ses cristaux, toutefois, sont plus larges et se dissolvent dans l'eau en proportion beaucoup plus considérable.

— *Paranitrotoluate d'éthyle*

$$C^8H^6(AzO^2)O^2(C^2H^5).$$

On le prépare en distillant la solution alcoolique de l'acide, après l'avoir au préalable saturée d'acide chlorhydrique gazeux, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler par l'eau; l'huile, qui reste dans la cornue, se prend en une masse cristalline que l'on dessèche entre plusieurs feuilles de papier buvard, après l'avoir lavée successivement à la solution de carbonate potassique et à l'eau. Cet éther fond au bain-marie et constitue alors un liquide clair qui, par le refroidissement, se prend en une masse solide, rayonnée. Son odeur est agréable; la potasse le saponifie, l'ammoniaque n'y forme pas d'amide.

— *Nitrotoluate de méthyle*

$$C^8H^6(CH^3)(AzO^2)O^2.$$

On le prépare comme le composé éthylique; mais comme il est généralement contaminé par des produits huileux ou graisseux secondaires, il faut, pour le purifier, le dissoudre dans l'acide azotique concentré, le faire bouillir avec cet acide pendant un temps assez court et le précipiter ensuite par l'eau. Il gagne alors le fond du vase sous la forme de gouttes huileuses, qui prennent rapidement l'état solide et cristallin. On achève la purification en distillant le produit avec la vapeur d'eau. On l'obtient ainsi sous l'état fixe incolore. Il se dissout facilement dans l'éther. La potasse le saponifie et le résout par conséquent en alcool méthylique et en acide métatoluique.

— *Acide dinitrotoluique* $C^8H^6(AzO^2)^2O^2$. On obtient cet acide en faisant digérer l'acide nitrotoluique (para) pendant deux jours avec un mélange à parties égales d'acide azotique et d'acide sulfurique fumants. Précipité par l'eau de cette solution, il forme une masse solide que l'on purifie en la faisant cristalliser dans l'eau bouillante. Son sel d'argent $C^8H^5(Ag)(AzO^2)^2O^2$ est un précipité blanc.

— *Acide ozyparatoluamique ou amidoparatoluique*

$$C^8H^7(AzH^2)O^2 = C^6H^3\begin{cases}AzH^2\\CO^2H.\\CH^3\end{cases}$$

Cet acide, qu'on désigne le plus souvent simplement par le nom d'acide amidotoluique ou oxytoluamique, parce qu'il a été découvert alors que l'on connaissait un seul acide amidé ou diazoïque qui en dérivent.

L'acide paranitrotoluique $C^8H^7(AzO^2)O^2$ prend facilement naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide *toluique* ordinaire avec de l'acide azotique concentré. On peut aussi le préparer directement à l'aide du cymène, en faisant bouillir cet hydrocarbure avec de l'acide azotique fumant aussi concentré que possible, aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. La liqueur, refroidie, laisse déposer une grande quantité de cristaux et donne lieu à un précipité volumineux lorsqu'on la traite par l'eau. Cristaux et précipité sont lavés ensemble sur un filtre avec de l'eau froide, puis mis en digestion dans de l'ammoniaque et filtrés pour séparer une substance huileuse, après quoi on précipite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique. L'acide nitrotoluique ainsi précipité doit être lavé à l'eau froide, desséché, dissous dans l'alcool bouillant, décoloré par le noir animal et cristallisé par l'évaporation lente de sa solution alcoolique.

L'acide paratoluique forme de beaux prismes rhombiques d'un jaune pâle, peu soluble dans l'alcool chaud. Wood n'en a point déterminé le point de fusion, sans quoi il serait plus facile de le comparer aux acides de Ahrens.

Le nitroparatoluate d'ammonium forme de longues aiguilles; il abandonne facilement une partie et même la totalité de son ammoniaque au charbon animal lorsqu'on le fait bouillir avec ce corps. Le sel de baryum

$$[C^8H^6(AzO^2)O^2]^2Ba''$$

se précipite lorsqu'on mélange une solution du sel ammonique avec une solution de chlorure barytique, et forme un précipité cailleboté qui se dissout abondamment dans l'eau chaude, d'où il se sépare par le refroidissement en groupes d'aiguilles étoilées. Le sel de calcium $[C^8H^6(AzO^2)O^2]^2.