

stehen. (Nach einer Stunde ist die Umlagerung noch unvollständig.) Hierauf wurde zur Entfernung des Jods zweimal mit wässriger Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Den krystallinen Rückstand krystallisierten wir aus absolutem Äthanol zweimal um: gut ausgebildete Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz, unter dem Mikroskop zu Drusen vereinigte schmale Prismen. Smp. 167°. Ausbeute 10 mg.

Abs.-Maxima in Schwefelkohlenstoff. 509 478 m μ

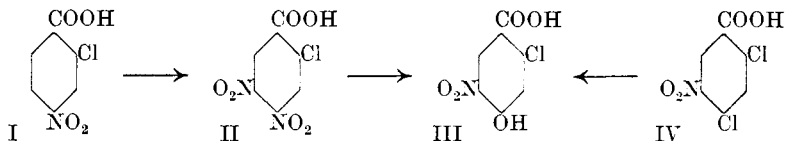
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

171. Sur l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque

par Henri Goldstein et André Studer.

(7. X. 37.)

Par nitration de l'acide 4-nitro-2-chloro-benzoïque (I)¹⁾ nous avons obtenu un acide dinitré; il s'agit de l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque (II).



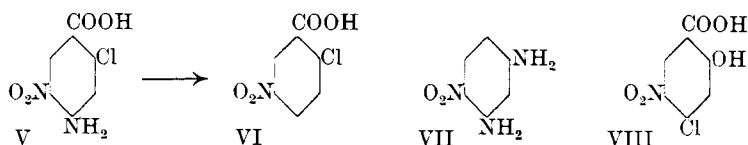
Pour déterminer la position du deuxième groupe nitro, nous nous sommes basés sur les réactions suivantes:

1. Sous l'action de la soude caustique diluée, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque (III), identique au composé obtenu précédemment par *Villiger*²⁾ à partir de l'acide 5-nitro-2,4-dichloro-benzoïque (IV); comme les acides III et IV contiennent un groupe nitro en position 5, il en résulte que l'acide dinitré possède certainement un groupe nitro dans cette position et correspond, par conséquent, à la formule II.

2. Sous l'action de l'ammoniaque, au bain-marie, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque (V); en éliminant le groupe amino par réaction diazoïque, nous avons obtenu l'acide 5-nitro-2-chloro-benzoïque (VI), composé connu depuis longtemps et facile à identifier. Cette transformation prouve aussi que l'acide dinitré possède un groupe nitro en position 5.

¹⁾ *Wachendorff*, A. **185**, 275 (1877); *Ullmann et Wagner*, A. **355**, 360 (1907).

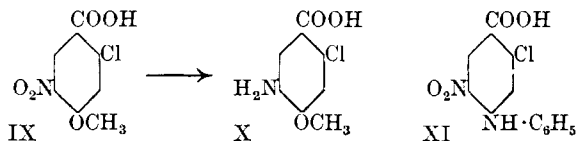
²⁾ B. **61**, 2596 (1928).



3. Sous l'action de l'ammoniaque, à haute température et sous pression, l'acide dinitré a donné la 4-nitro-1,3-phénylène-diamine (VII): l'atome de chlore et le groupe 4-nitro de l'acide dinitré ont donc été remplacés par des groupes amino, tandis que le groupe carboxyle a été éliminé; cette transformation, analogue à celle décrite par *Villiger*¹⁾ pour l'acide 5-nitro-2,4-dichloro-benzoïque, confirme chez l'acide dinitré la présence d'un groupe nitro en position 5.

Les observations qui précèdent nous ont permis de vérifier la constitution admise par *Villiger* pour son acide nitro-oxy-chloro-benzoïque. En effet, en traitant l'acide 5-nitro-2,4-dichloro-benzoïque (IV) par la soude caustique, cet auteur avait constaté que l'un des atomes de chlore était remplacé par un groupe hydroxyle; le produit obtenu devait correspondre, par conséquent, à l'une des formules III ou VIII; *Villiger*, se basant sur les propriétés de la substance, considérait la formule III comme beaucoup plus probable; nos essais permettent de prouver l'exactitude de cette conclusion, car, le même composé pouvant être obtenu à partir de l'acide dinitré II, la constitution VIII est exclue et seule la formule III est compatible avec les deux modes d'obtention.

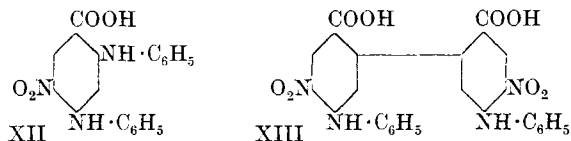
L'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque peut être considéré comme un dérivé du 3,4-dinitro-1-chloro-benzène²⁾; comme chez ce composé, la présence de deux groupes nitro en position ortho l'un par rapport à l'autre se traduit par la grande mobilité de l'un d'eux: le groupe nitro situé en méta par rapport à l'atome de chlore est remplacé très facilement par d'autres groupements. Nous avons déjà mentionné, chez notre acide, le remplacement du groupe nitro situé en 4 par un groupe hydroxyle sous l'action de la soude caustique diluée et par un groupe amino sous l'action de l'ammoniaque au bain-marie; d'autre part, l'action de la potasse caustique en solution dans l'alcool méthylique conduit à l'acide 5-nitro-4-méthoxy-2-chloro-benzoïque (IX), se transformant par réduction en acide aminé correspondant (X); de même, l'acide dinitré réagit avec l'aniline, au bain-marie, en donnant l'acide 5-nitro-4-anilino-2-chloro-benzoïque (XI).



¹⁾ L. c.

²⁾ *Laubenheimer*, B. 8, 1623 (1875); 9, 760 et 768 (1876).

Ces réactions montrent que, chez l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque, le groupe nitro situé en position 4 est beaucoup plus mobile que l'atome de chlore; en particulier, pour substituer ce dernier par l'aniline, il est nécessaire d'opérer à haute température en présence de cuivre catalytique; on obtient ainsi l'acide 5-nitro-2,4-dianilino-benzoïque (XII). Dans la dernière réaction, il se forme en même temps une certaine quantité d'acide 4,4'-dinitro-5,5'-dianilino-diphényle-2,2'-dicarbonique (XIII), par suite d'élimination de l'atome de chlore chez l'acide 5-nitro-4-anilino-2-chloro-benzoïque (XI) sous l'action du cuivre et de la soudure de deux molécules.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque (II).

On introduit, en agitant, 5 gr. d'acide 4-nitro-2-chloro-benzoïque¹⁾ dans un mélange de 3 cm³ d'acide azotique (d = 1,52) et de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. Après refroidissement, on verse la masse cristalline sur de la glace, essore et lave à l'eau. Rendement: 4,8 gr.

Par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient de longues aiguilles incolores fondant à 165° (corr.). La substance fond sous l'eau chaude.

2,934 mgr. subst. ont donné 0,292 cm³ N₂ (25,5°, 740 mm.)
 C₇H₃O₆N₂Cl Calculé N 11,36 Trouvé N 11,08%

Acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque (III).

On chauffe pendant une demi-heure à l'ébullition 5 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque avec 50 cm³ de soude caustique 2-n.; après refroidissement, on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré; il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses, tandis que l'acide hydroxylé précipite. Rendement: 3 gr.

Par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence de noir animal, on obtient de longues aiguilles jaunâtres.

La substance est identique à l'acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque décrit par Villiger²⁾. En effet, les deux produits fondent à la même température et il en est de même de leur mélange; d'autre

¹⁾ La substance a été aimablement mise à notre disposition par l'I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen.

²⁾ B. 61, 2598 (1928). Nous remercions vivement la Direction de l'I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, qui a aimablement mis à notre disposition l'échantillon original de Villiger.

part, les deux produits réagissent d'une manière identique avec une trace de chlorure ferrique (coloration brune en solution alcoolique diluée, précipité brun en solution aqueuse à chaud) et avec le sulfure d'ammonium (coloration jaune à froid et rouge brun à chaud).

Acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque (V).

On introduit 1,2 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque dans 12 cm³ d'ammoniaque concentrée et laisse reposer 24 heures, à la température ordinaire, dans un récipient bien bouché¹⁾; le sel d'ammonium de l'acide nitro-aminé se dépose peu à peu sous forme de cristaux jaunes. On essore, dissout le sel d'ammonium dans l'eau chaude, filtre et acidifie par l'acide chlorhydrique; l'acide nitro-aminé précipite. Rendement: 0,7 gr.

Par cristallisation dans l'acide acétique dilué, on obtient de longues aiguilles jaunes ou de petites aiguilles orangées fondant à 267° (corr.).

2,931 mgr. subst. ont donné 0,320 cm³ N₂ (23°, 763 mm.)
 C₇H₅O₄N₂Cl Calculé N 12,94 Trouvé N 12,64%

Acide 5-nitro-4-acétylamino-2-chloro-benzoïque.

On chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure 1 gr. d'acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque, 4 cm³ d'anhydride acétique et 0,4 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis on ajoute de l'eau et décompose l'anhydride en excès par chauffage au bain-marie. Après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique et cristallise dans l'acide acétique dilué.

Petites aiguilles brunes fondant à 198° (corr.).

2,978 mgr. subst. ont donné 0,274 cm³ N₂ (23,5°, 763 mm.)
 C₉H₇O₅N₂Cl Calculé N 10,88 Trouvé N 10,63%

Élimination du groupe amino de l'acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque (V).

Une solution de 1 gr. d'acide nitro-aminé dans 10 cm³ de soude caustique à 2% est traitée par 0,4 gr. de nitrite de sodium dissous dans 5 cm³ d'eau et le mélange est versé goutte à goutte dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, en agitant soigneusement et maintenant la température à 0°; on agite encore pendant une dizaine de minutes, puis on filtre rapidement la solution diazoïque, ajoute 5 cm³ d'alcool éthylique et laisse réagir pendant deux à trois heures à la température ordinaire. Il se produit un dégagement d'azote et l'acide 5-nitro-2-chloro-benzoïque (VI) cristallise; on essore, puis purifie par dissolution dans le carbonate d'ammonium dilué et chauffage avec du noir animal; on précipite par l'acide chlorhydrique et recristallise dans l'eau bouillante. Rendement: environ 0,3 gr.

La substance est identique à l'acide 5-nitro-2-chloro-benzoïque²⁾ obtenu par nitration de l'acide o-chloro-benzoïque. En effet, les

¹⁾ La méthode de préparation a été mise au point en collaboration avec M. Walter Glauser.

²⁾ Hübner, A. 222, 195 (1884); Rupe, B. 30. 1099 (1897).

deux produits fondent à la même température et il en est de même de leur mélange; d'autre part, par condensation avec l'aniline les deux produits ont donné le même acide 5-nitro-2-anilino-benzoïque ou 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique¹⁾.

*Transformation de l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque (II)
en 4-nitro-1,3-phénylène-diamine (VII).*

Une solution de 5 gr. d'acide dinitré dans 80 cm³ d'alcool absolu est saturée par un courant d'ammoniac sec, puis chauffée dans un autoclave pendant soixante heures à 150° (pression 20 atm.). Après refroidissement, on évapore à sec et purifie le produit brut en le cristallisant plusieurs fois dans l'eau bouillante.

La substance est identique au composé obtenu à partir de la m-phénylène-diamine²⁾.

Acide 5-nitro-4-méthoxy-2-chloro-benzoïque (IX).

On dissout 1,2 gr. de potasse caustique dans 24 cm³ d'alcool méthylique, ajoute 2,5 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque et chauffe à 50° pendant une demi-heure. Le sel de potassium de l'acide méthoxylé précipite; on essore après refroidissement, dissout dans l'eau chaude et précipite l'acide libre par addition d'acide chlorhydrique. Rendement: 1,3 gr.

Par cristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient de longues aiguilles incolores fondant à 235° (corr.).

3,210 mgr. subst. ont donné 0,159 cm³ N₂ (24,5°, 768 mm.)
C₈H₆O₅NCl Calculé N 6,05 Trouvé N 5,75%

Acide 5-amino-4-méthoxy-2-chloro-benzoïque (X).

A une solution chaude de 23 gr. de chlorure stanneux dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré on ajoute, par petites portions, 6 gr. d'acide 5-nitro-4-méthoxy-2-chloro-benzoïque; la substance entre en solution avec dégagement de chaleur. On chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, puis on laisse refroidir; le chlorostannate de l'acide aminé cristallise. On essore, lave avec un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique concentré et d'eau, redissout le précipité dans un grand volume d'eau chaude, élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré et concentre le filtrat à petit volume. Le *chlorhydrate* de l'acide aminé cristallise par refroidissement; on peut faciliter la précipitation en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique concentré. Rendement: 5 gr.

Acide 5-acétylamino-4-méthoxy-2-chloro-benzoïque.

On chauffe au bain-marie pendant une heure 0,5 gr. du chlorhydrate décrit ci-dessus, 2 cm³ d'anhydride acétique et 0,4 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis on

¹⁾ Schöpf, B. 23, 3441 (1890); Graebe et Lagodzinski, A. 276, 40 (1893).

²⁾ Barbaglia, B. 7, 1258 (1874).

ajoute de l'eau afin de décomposer l'anhydride en excès; on traite alors par l'acide chlorhydrique et laisse refroidir: le dérivé acétylé se dépose; on recristallise dans l'acide acétique dilué.

Longues aiguilles incolores fondant à 251° (corr.).

3,189 mgr. subst. ont donné 0,148 cm³ N₂ (23,5°, 764 mm.)

C₁₀H₁₀O₄NCl Calculé N 5,75 Trouvé N 5,37%

Acide 5-nitro-4-anilino-2-chloro-benzoïque (XI).

(Acide 2-nitro-5-chloro-diphénylamine-4-carbonique)

On chauffe au bain-marie pendant une demi-heure 1 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque, 5 cm³ d'aniline fraîchement distillée et 0,5 gr. de carbonate de potassium anhydre. Après refroidissement, on dilue avec de l'éther, essore, puis triture le produit avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 1 gr. On cristallise dans l'alcool.

Longues aiguilles orangées fondant à 254° (corr.).

3,132 mgr. subst. ont donné 0,266 cm³ N₂ (26°, 740 mm.)

C₁₃H₉O₄N₂Cl Calculé N 9,58 Trouvé N 9,44%

Acide 5-nitro-2,4-dianilino-benzoïque (XII).

On chauffe pendant une minute à l'ébullition 0,5 gr. d'acide 5-nitro-4-anilino-2-chloro-benzoïque, 4 cm³ d'aniline fraîchement distillée, 0,3 gr. de carbonate de potassium anhydre et un peu de poudre de cuivre. Après refroidissement, on redissout dans 2 cm³ d'alcool et ajoute de l'acide chlorhydrique dilué, afin d'éliminer l'aniline en excès. On essore le précipité, lave à l'eau, dissout dans la soude caustique diluée et filtre à chaud; le 5-nitro-2,4-dianilino-benzoate de sodium cristallise par refroidissement et est recueilli par filtration; l'eau-mère contient une certaine quantité de 4,4'-dinitro-5,5'-dianilino-diphényle-2,2'-dicarbonate de sodium (voir ci-dessous).

On met l'acide 5-nitro-2,4-dianilino-benzoïque en liberté par dissolution du sel sodique dans l'eau et précipitation par l'acide chlorhydrique, puis on cristallise dans l'alcool.

Petites aiguilles jaunes fondant avec décomposition à 240° (corr.).

2,819 mgr. subst. ont donné 0,303 cm³ N₂ (26°, 740 mm.)

C₁₉H₁₅O₄N₃ Calculé N 12,04 Trouvé N 11,95%

Acide 4,4'-dinitro-5,5'-dianilino-diphényle-2,2'-dicarbonique (XIII).

La solution du sel sodique obtenue dans la préparation précédente est traitée par l'acide chlorhydrique; l'acide libre, qui précipite, est cristallisé dans l'alcool.

Petites aiguilles orangées fondant à 256° (corr.).

3,037 mgr. subst. ont donné 0,294 cm³ N₂ (23°, 745 mm.)

C₂₆H₁₈O₈N₄ Calculé N 10,90 Trouvé N 10,94%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.