

## 177. Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique V<sup>1)</sup>. Nitro- et dinitro-toluènes

par Louis Chardonnens et Peter Heinrich.

(26. X. 39.)

On sait depuis longtemps que les groupements méthyliques de l'o-nitro-toluène et du p-nitro-toluène manifestent une certaine réactivité. Ces deux composés réagissent par leur groupement méthylique avec l'oxalate d'éthyle<sup>2)</sup>, le nitrite d'amyle<sup>3)</sup>, l'oxyde mercurique<sup>4)</sup>.

On sait aussi que la réactivité du groupement méthylique est dans le 2,4-dinitro-toluène, grâce à l'action conjuguée des deux groupes nitro en positions ortho et para, beaucoup plus prononcée: le 2,4-dinitro-toluène se condense en solution alcoolique sous l'action du carbonate de sodium avec les nitroso-dérivés<sup>5)</sup> et réagit avec facilité avec les aldéhydes aromatiques en présence de pipéridine comme catalyseur<sup>6)</sup>. Les essais qui ont été tentés par divers auteurs de condenser, de manière semblable, l'o-nitro-toluène et le p-nitro-toluène soit avec les nitroso-dérivés<sup>7)</sup>, soit avec l'aldéhyde benzoïque<sup>8)</sup> n'ont pas eu de succès ou n'ont pas donné de résultat certain<sup>9)</sup>. Tout récemment cependant, *J. F. J. Dippy, L. T. Hogarth, H. B. Watson* et *F. R. Williams*<sup>10)</sup> ont réussi à faire réagir le p-nitro-toluène avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et ont obtenu, avec un rendement de 9% de la théorie, le 4-nitro-4'-diméthylamino-stilbène.

Nous avons constaté que le p-nitro-toluène (I) réagit, dans les conditions usuelles, avec la p-nitroso-diméthylaniline: en chauffant à l'ébullition pendant de nombreuses heures la solution alcoolique des composants en présence de carbonate de sodium calciné comme agent condensant on obtient, à vrai dire en très petite quantité, le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde p-nitrobenzoïque (II). Nous nous en sommes assurés en comparant le produit avec un échantillon synthétisé à partir d'aldéhyde p-nitro-benzoïque et de p-diméthylamino-aniline.

<sup>1)</sup> IV: *Helv.* **22**, 1278 (1939).

<sup>2)</sup> *A. Reissert*, *B.* **30**, 1030 (1897).

<sup>3)</sup> D.R.P. 107095; *Frld.* **5**, 128.

<sup>4)</sup> *A. Reissert*, *B.* **40**, 4209 (1907).

<sup>5)</sup> *F. Sachs* et *R. Kempf*, *B.* **35**, 1224 (1902).

<sup>6)</sup> Voir p. ex. *J. Thiele* et *R. Escales*, *B.* **34**, 2842 (1901); *P. Ruggli* et coll., *Helv.* **10**, 938 (1927); **13**, 426 (1930); **18**, 247 (1935); **19**, 5 (1936).

<sup>7)</sup> *F. Sachs* et *R. Kempf*, *B.* **35**, 1225 (1902).

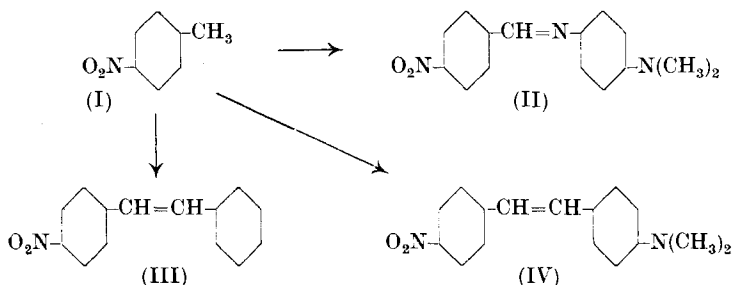
<sup>8)</sup> *F. Ullmann* et *M. Gschwind*, *B.* **41**, 2292 (1908).

<sup>9)</sup> *S. Skraup* et *K. Böhm*, *B.* **59**, 1013 (1926).

<sup>10)</sup> *C.* **1938**, II, 2111.

Le p-nitro-toluène réagit aussi avec l'aldéhyde benzoïque: en chauffant les composants à 175—185° pendant un temps suffisamment long et en présence d'une *quantité notable de pipéridine* on réussit à obtenir le 4-nitro-stilbène (III) avec un rendement qui ne se monte guère, il est vrai, qu'à environ 3—4 % de la théorie.

En condensant dans les mêmes conditions le p-nitro-toluène avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque on arrive à élever le rendement en 4-nitro-4'-diméthylamino-stilbène (IV) jusqu'à 22 % de la théorie.



Nous avons essayé aussi de condenser de manière analogue l'o-nitro-toluène soit avec la p-nitroso-diméthylaniline soit avec les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque; les résultats ont été négatifs dans tous les cas.

Comme il a été rappelé plus haut, le 2,4-dinitro-toluène se condense sans difficulté soit avec les nitroso-dérivés soit avec les aldéhydes aromatiques. Le 2,6-dinitro-toluène, du moins en ce qui concerne la condensation avec les aldéhydes aromatiques, se comporte de même<sup>1</sup>). On sait d'autre part que le groupement CN des nitriles est susceptible de remplacer l'un des deux groupes nitro du 2,4-dinitro-toluène: le 2-nitro-4-cyano-toluène et le 4-nitro-2-cyano-toluène réagissent avec les aldéhydes aromatiques qualitativement de la même manière que le 2,4-dinitro-toluène<sup>2</sup>); et le 2-nitro-4-cyano-toluène se condense aussi avec la p-nitroso-diméthylaniline<sup>3</sup>). *P. Pfeiffer*<sup>4</sup>) a montré par ailleurs que les deux groupements activants NO<sub>2</sub> et CN ne doivent pas nécessairement se trouver dans les positions ortho et para par rapport au groupement méthylique pour communiquer à ce dernier son aptitude réactionnelle: le 4-nitro-3-cyano-toluène en effet se condense aussi avec les aldéhydes aromatiques.

<sup>1</sup>) *F. Sachs* et *P. Steinert*, B. **37**, 1745 (1904); *P. Pfeiffer* et *J. Monath*, B. **39**, 1305 (1906); *P. Pfeiffer*, A. **411**, 111 (1916).

<sup>2</sup>) Voir p. ex. *F. Ullmann* et *M. Gschwind*, B. **41**, 2291 (1908); *P. Pfeiffer* et coll., B. **48**, 1796 et suiv. (1915); **49**, 2433 et suiv. (1916); *P. Ruggli* et *E. Wolff*, Helv. **19**, 13 (1936).

<sup>3</sup>) *S. Reich* et *E. Lenz*, Helv. **3**, 144 (1920).

<sup>4</sup>) B. **51**, 559 (1918).

Ces constatations nous ont engagés à étudier de manière systématique, suivant pour une part en cela une suggestion émise par *P. Pfeiffer*<sup>1)</sup>, le comportement vis-à-vis des nitroso-dérivés et des aldéhydes aromatiques des dinitro-toluènes dans lesquels un groupe nitro au moins se trouve en ortho ou en para au groupement méthylrique, soit des composés suivants: 2,4-dinitro-toluène, 2,6-dinitro-toluène, 2,3-dinitro-toluène, 2,5-dinitro-toluène et 3,4-dinitro-toluène.

La condensation du 2,4-dinitro-toluène avec les aldéhydes aromatiques est si connue que nous nous sommes dispensés de l'étudier davantage. La condensation du 2,4-dinitro-toluène (V) avec les nitroso-dérivés, devenue classique depuis les travaux de *F. Sachs*<sup>2)</sup>, a fait tout récemment l'objet d'un mémoire très intéressant de *I. Tanasescu* et *I. Nanu*<sup>3)</sup>. Les auteurs roumains admettent que le produit de condensation qui se forme dans la réaction entre le 2,4-dinitro-toluène et la p-nitroso-diméthylaniline, p. ex., est principalement, ou même, suivant les conditions opératoires, exclusivement, le N-éther p-diméthylamino-phénylique de la 2,4-dinitro-benzaldoxime (VI), donc un nitrone, tandis que *F. Sachs* et, après lui, ceux qui se sont occupés de cette réaction pensaient que le produit de condensation était le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2,4-dinitro-benzoïque (VII), soit une azométhine.

Rendus attentifs par diverses observations antérieures<sup>4)</sup> à la formation de nitrones — ou du moins de substances que nous considérons comme telles — dans les condensations de composés à groupement méthylrique réactif avec les nitroso-dérivés, nous avons, avant d'avoir eu connaissance de la communication de *I. Tanasescu* et *I. Nanu*, soumis à l'analyse chromatographique le produit de condensation, de p. de f. 193<sup>o</sup>, que l'on obtient d'après la méthode de *Sachs* à partir du 2,4-dinitro-toluène et de la p-nitroso-diméthylaniline. Nous avons constaté que ce produit, même après plusieurs cristallisations, n'était pas homogène; le composant principal du mélange, isolé d'après la technique habituelle, était de même apparence extérieure que le produit initial, mais fondait, brut, à 200<sup>o</sup>, puis, purifié par cristallisations, à 210<sup>o</sup> et était de l'azométhine pure.

La publication des auteurs roumains nous a incités à répéter nos essais et à étudier la réaction d'un peu plus près. Nous avons condensé le 2,4-dinitro-toluène avec la p-nitroso-diméthylaniline d'après la méthode de *Sachs*, c.-à-d. en chauffant les composants en solution alcoolique en présence de carbonate de sodium, mais en variant dans une assez large mesure la durée de la réaction. Le rendement total en produit de condensation à l'état brut fut à peu près le même dans tous les cas. Nous avons soumis chaque fois le produit à l'analyse chromatographique. Nos résultats confirment ceux qui ont été obtenus par *Tanasescu* et *Nanu* en ce sens que la présence de la nitrone a pu être constatée dans tous les essais; ils en diffèrent en ceci que toujours, tout au moins dans les conditions où nous avons opéré, l'azométhine est un composant essentiel du mélange. La proportion d'azométhine dans le produit brut de la condensation est d'autant plus forte et celle de nitrone d'autant plus faible que la durée de la réaction est plus longue. Dans les conditions expérimentales adoptées par *Sachs*, 5 heures d'ébullition, l'azométhine prédomine largement, la nitrone ne se forme ou ne subsiste qu'en quantité relativement minime.

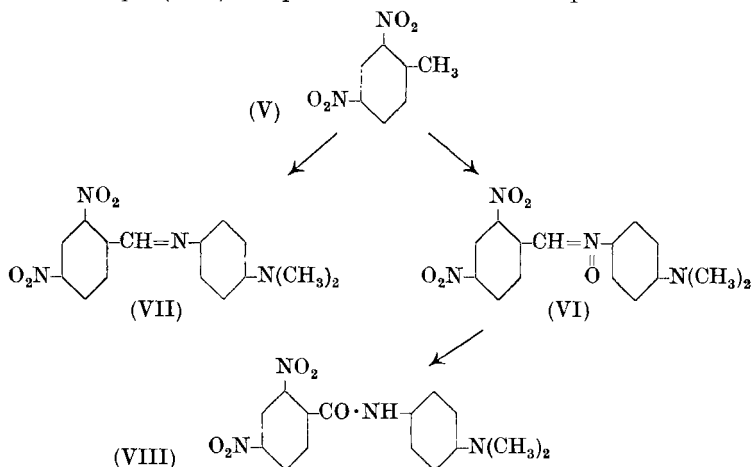
Cette constatation semble au premier abord donner un certain appui à la supposition émise par les auteurs roumains<sup>5)</sup> comme quoi l'azométhine se formerait aux dépens de la nitrone par perte d'oxygène en présence du carbonate de sodium utilisé comme agent condensant. Cependant, si l'on traite la nitrone pour elle-même, soit en l'absence, soit en présence de p-nitroso-diméthylaniline, dans des conditions semblables à celles de la

<sup>1)</sup> B. 51, 559 (1918).      <sup>2)</sup> B. 35, 1224 (1902).      <sup>3)</sup> B. 72, 1083 (1939).

<sup>4)</sup> Z. angew. Ch. 51, 893 (1938); 52, 384 (1939); Helv. 22, 822 (1939).

<sup>5)</sup> loc. cit. p. 1086.

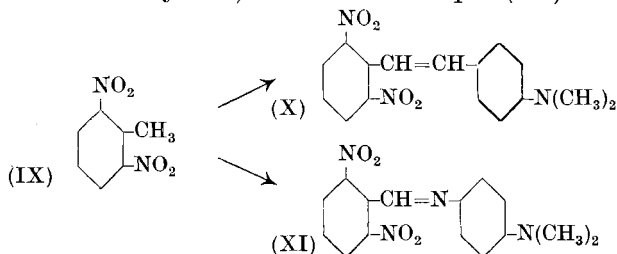
condensation, ce n'est pas l'azométhine qui se forme, du moins pas en quantité facilement décelable, mais bien, par isomérisation, le p-diméthylamino-anilide de l'acide 2,4-dinitro-benzoïque (VIII), ce que les mêmes auteurs ont prévu aussi.



Ces essais n'apportent donc aucun éclaircissement au sujet du mécanisme de la condensation, sur lequel d'ailleurs les auteurs roumains se proposent de revenir dans un prochain mémoire.

Quoi qu'il en soit, la facile isomérisation de la nitron (VI) en anilide (VIII) permet de douter que les composés qui se forment comme produits secondaires à côté des azométhines dans les condensations de ce genre<sup>1)</sup> soient toujours des nitrons.

Comme l'a montré *P. Pfeiffer*<sup>2)</sup>, le 2,6-dinitro-toluène (IX) se condense avec l'aldéhyde benzoïque en présence de pipéridine comme catalyseur pour donner, avec un rendement de 33 % de la théorie, le 2,6-dinitro-stilbène. D'après *F. Sachs* et *P. Steinert*<sup>3)</sup>, le 2,6-dinitro-toluène réagit aussi avec l'aldéhyde p-diméthyl-amino-benzoïque; mais ces auteurs n'ont donné aucun détail sur la réaction et n'ont pas décrit le produit de condensation. Nous avons repris cet essai et obtenu, avec un rendement de 55 % de la théorie, le 2,6-dinitro-4'-diméthylamino-stilbène (X). Le 2,6-dinitro-toluène réagit aussi avec la p-nitroso-diméthylaniline dans les conditions usuelles; on obtient, à vrai dire en quantité minime, le p-diméthyl-amino-anile de l'aldéhyde 2,6-dinitro-benzoïque (XI).



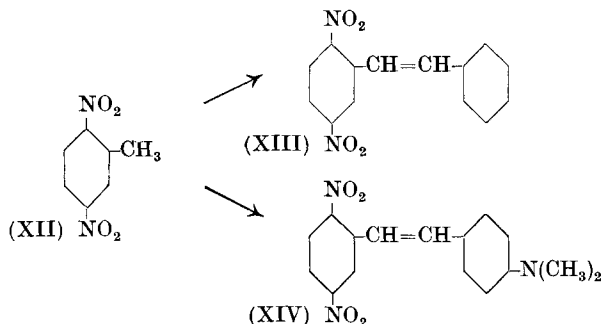
<sup>1)</sup> Voir p. ex. *Helv.* **22**, 822 (1939).

<sup>2)</sup> *A.* **411**, 111 (1916).

<sup>3)</sup> *B.* **37**, 1745 (1904).

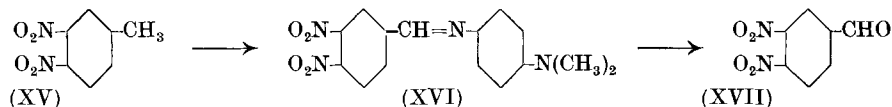
Nous avons essayé de condenser le 2,3-dinitro-toluène, d'après les méthodes habituelles, soit avec la p-nitroso-diméthylaniline soit avec les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque. Bien que nous ayons varié dans la mesure du possible les conditions expérimentales, nous n'avons obtenu aucun résultat positif.

Le 2,5-dinitro-toluène (XII), par contre, réagit avec les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque sous l'action de la pipéridine. On obtient le 2,5-dinitro-stilbène (XIII), caractérisable par son dérivé dibromuré, et le 2,5-dinitro-4'-diméthylamino-stilbène (XIV); les rendements sont faibles. Avec la p-nitroso-diméthylaniline on obtient, en très petite quantité, un produit de réaction dont la nature n'a pu être établie.



Le 3,4-dinitro-toluène (XV) semble, au premier abord, réagir en présence de pipéridine avec les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque; nous n'avons pu cependant, bien que nous ayons varié dans une large mesure la température de réaction et la quantité de catalyseur, isoler de la masse réactionnelle aucun produit cristallisable. La raison de cet échec est vraisemblablement la grande mobilité du groupe nitro en position 3<sup>1</sup>).

Le 3,4-dinitro-toluène se condense avec la p-nitroso-diméthylaniline. On obtient, avec un faible rendement, une azométhine, soit le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (XVI). L'hydrolyse de cette azométhine par l'acide chlorhydrique conduit à l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (XVII), que nous avons caractérisé par sa phénylhydrazone.



Les résultats connus jusqu'ici concernant la condensation des nitro- et dinitro-toluènes avec la p-nitroso-diméthylaniline et les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque peuvent se ré-

<sup>1</sup>) Cf. A. Mangini, C. 1938, I, 3767; G. 68, 543 (1938).

sumer dans le tableau ci-dessous. Les rendements en produit de condensation, calculés en % de la théorie par rapport à la quantité de dérivé toluénique mise en œuvre, se rapportent, sauf indication contraire, au produit pur. Ils ne donnent, bien entendu, qu'une idée approximative de l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique dans ces composés, les conditions expérimentales et les procédés de purification n'étant pas identiques dans tous les cas.

Dérivé toluénique	$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$
2-nitro	—	—	—
4-nitro	1,5%	3,5%	22%
2,3-dinitro	—	—	—
2,4-dinitro	(brut) 83% <sup>1)</sup>	(brut) 90% <sup>2)</sup>	71% <sup>3)</sup>
2,5-dinitro	—	16%	14%
2,6-dinitro	ca. 1%	33% <sup>4)</sup>	55%
3,4-dinitro	9%	—	—

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*p*-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde *p*-nitro-benzoïque (II).

Ce composé a déjà été décrit par divers auteurs<sup>5)</sup> comme cristallisant en feuillets rouge foncé bronzés de p. de f. 217°, 219—220° ou 221°. Ces auteurs l'ont préparé en condensant l'aldéhyde *p*-nitro-benzoïque avec la *p*-diméthylamino-aniline. Il se forme aussi, bien qu'en très petite quantité, dans la condensation du *p*-nitro-toluène avec la *p*-nitroso-diméthylaniline.

On dissout dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool 13,7 gr. (0,1 mol) de *p*-nitro-toluène et 5 gr. (0,033 mol)<sup>6)</sup> de *p*-nitroso-diméthylaniline, ajoute à la solution 10,6 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 40 heures. Après refroidissement prolongé, on essore le précipité, le lave à l'alcool puis à l'eau et le sèche à 100°. Rendement: 0,7 gr.; p. de f. 200—205°.

Après une cristallisation dans le benzène et deux nouvelles cristallisations dans beaucoup d'alcool le produit est pur et fond à 219°. Rendement final: 0,4 gr.

La purification du produit peut se faire aussi par chromatographie de sa solution benzénique sur de l'oxyde d'aluminium. Après développement au benzène le chromatogramme montre, de haut en bas, une zone orangée et une zone brune. De la zone supérieure on tire par élution à l'acétone et évaporation du dissolvant un produit qui cristallise dans le benzène en aiguilles brunes, fond alors à 243°, et n'est autre, sans doute, que le 4,4'-bis-(diméthylamino)-azoxybenzène<sup>7)</sup>. La zone inférieure fournit le produit de p. de f. 219°, qui a donné à l'analyse le résultat suivant:

<sup>1)</sup> F. Sachs et R. Kempf, B. 35, 1227 (1902).

<sup>2)</sup> J. Thiele et R. Escales, B. 34, 2843 (1901).

<sup>3)</sup> H. B. Nisbet, Soc. 1927, 2083.

<sup>4)</sup> P. Pfeiffer, A. 411, 111 (1916).

<sup>5)</sup> F. Sachs et H. Barschall, B. 35, 1239 (1902); R. Möhlau et R. Adam, C. 1907, I, 108; E. Bergmann et J. Hervey, B. 62, 910 (1929); F. Kröhnke, B. 71, 2589 (1938).

<sup>6)</sup> Des essais préliminaires ont montré que le rendement en produit de condensation n'est pas amélioré par l'emploi d'une quantité plus grande de *p*-nitroso-diméthylaniline. <sup>7)</sup> Cf. Helv. 22, 830, 1283 (1939).

4,618 mgr. subst. ont donné 11,305 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,250 mgr. H<sub>2</sub>O

3,223 mgr. subst. ont donné 0,446 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 754 mm)

C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Calculé C 66,88	H 5,62	N 15,61%
	Trouvé „ 66,77	„ 5,45	„ 15,83%

Ce produit est donc le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde p-nitro-benzoïque. Il cristallise dans l'alcool en paillettes rouges bronzées, facilement solubles dans le benzène, l'acétone et le chloroforme, difficilement dans l'alcool et l'éther.

On l'a comparé d'une part avec un produit synthétisé à partir d'aldéhyde p-nitro-benzoïque et de p-diméthylamino-aniline<sup>1)</sup>, qui, après cristallisations dans le benzène et dans l'alcool, fondait à 219°. Le p. de f. du mélange n'a montré aucune dépression.

On l'a comparé d'autre part avec la nitrone correspondante. Celle-ci a été préparée d'après les indications de *F. Kröhnke*<sup>2)</sup>. Le produit brut a été lavé à fond à l'alcool, séché, trituré avec beaucoup de benzène froid, essoré, séché derechef et finalement cristallisé dans l'acétone; p. de f. 207° avec décomposition. L'azométhine et la nitrone sont d'aspect extérieur assez semblable; elles diffèrent notablement l'une de l'autre par leur solubilité: tandis que l'azométhine est facilement soluble dans le benzène et l'acétone, la nitrone ne l'est que très difficilement. Le mélange des deux produits fond vers 186°.

#### 4-Nitro-stilbène (III).

Le 4-nitro-stilbène a été décrit par *P. Pfeiffer* et *S. Sergiewskaja*<sup>3)</sup> qui l'ont préparé en condensant l'acide p-nitro-phényl-acétique avec l'aldéhyde benzoïque; aiguilles jaunes fondant à 155°.

Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> de capacité, dans le col duquel est suspendu un serpent réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine à 175—185° durant 16 heures le mélange de 13,7 gr. (0,1 mol) de p-nitro-toluène, 10,6 gr. (0,1 mol) d'aldéhyde benzoïque et 4 gr. (0,05 mol) de pipéridine. La masse réactionnelle devient noire, mais on n'observe pas de réaction notable. On entraîne les produits de départ qui n'ont pas réagi par la vapeur d'eau, décante l'eau de condensation, lave le résidu noir et pâteux avec très peu d'alcool méthylique, le dissout dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial bouillant et laisse reposer pendant plusieurs jours. Le produit de réaction se sépare très lentement sous la forme d'un précipité brun de p. de f. 135—140°. Rendement: 1,7 gr. On le purifie par cristallisations dans l'acide acétique puis dans l'alcool méthylique. Aiguilles jaunes fondant à 155,5°. Rendement final: 0,8 gr., soit 3,5% de la théorie.

Le produit a été comparé avec un échantillon de 4-nitrostilbène préparé d'après les indications de *P. Pfeiffer* et *S. Sergiewskaja*<sup>3)</sup>. Les propriétés se sont révélées identiques; en particulier, le p. de f. du mélange n'a montré aucune dépression.

#### 4-Nitro-4'-diméthylamino-stilbène (IV).

Ce composé a été décrit par *P. Pfeiffer*<sup>4)</sup> qui l'a préparé en faisant réagir l'acide p-nitro-phényl-acétique sur l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque. Réemment, *J. F. J. Dippy*, *L. T. Hogarth*, *H. B. Watson* et *F. R. Williams*<sup>5)</sup> l'ont obtenu, avec un rendement de 9% de la théorie, en condensant le p-nitro-toluène avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque à 200° en présence de pipéridine. Le rendement de cette dernière condensation peut être amélioré si l'on opère dans les conditions suivantes:

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine à 175—185° durant 16 heures le mélange de 1,37 gr. (0,01 mol) de p-nitro-toluène, 1,49 gr. (0,01 mol) d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 0,4 gr. (0,005 mol) de pipéridine. Par refroidissement la masse réactionnelle se solidifie presque immédiatement et sa couleur passe du noir au rouge foncé. On la triture avec un peu d'acide acétique glacial

1) *F. Kröhnke*, *B.* **71**, 2589 (1938).

2) *B.* **71**, 2595 (1938).

4) *B.* **48**, 1796 (1915).

3) *B.* **44**, 1107 (1911).

5) *C.* **1938**, II, 2111.

froid, essore le précipité et le sèche à 150°; 0,8 gr.; p. de f. 240—245°. On purifie le produit par cristallisations dans l'acide acétique et le benzène. Paillettes rouge brique, de p. de f. 250°. Rendement final: 0,6 gr., soit 22% de la théorie.

### 2,4-Dinitro-toluène et *p*-nitroso-diméthylaniline.

1. Dans 4 essais parallèles, nous avons chauffé à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 1, 2, 3 et 5 heures le mélange suivant: 1,82 gr. de 2,4-dinitro-toluène, 1,5 gr. de *p*-nitroso-diméthylaniline, 1,1 gr. de carbonate de sodium calciné et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool. Après cela, nous avons dans chaque cas, par distillation partielle du dissolvant, réduit le mélange réactionnel à un volume de 20 cm<sup>3</sup> et laissé reposer durant 24 heures. Les précipités ont été essorés, lavés tout d'abord avec très peu d'alcool, puis à l'eau et séchés. Puis nous avons, dans des conditions identiques, soumis 0,4 gr. de chaque produit brut à l'analyse chromatographique (benzène, oxyde d'aluminium). Les chromatogrammes étaient toujours assez compliqués: ainsi l'on pouvait compter, sur le chromatogramme du produit obtenu après une durée de réaction de 5 heures, jusqu'à 11 zones, d'importance d'ailleurs très diverse. On observait dans tous les cas la présence de deux zones principales: vers le haut de la colonne une zone orangé brunâtre et au-dessous d'elle une zone brun-rouge. Nous avons de chacune d'elles, après division mécanique de la colonne, extrait le produit adsorbé au moyen d'acétone bouillante. La première zone contenait la nitrone (VI), la deuxième l'azométhine (VII).

Les résultats obtenus ont été commentés plus haut; ils se trouvent résumés dans le tableau ci-dessous.

Durée de la réaction en heures	Rendement total en produit brut	p. de f.	0,4 gr. de produit brut ont donné			
			Azométhine brute	p. de f.	Nitronne brute	p. de f.
1	1,84 gr.	176—178°	0,162 gr.	202°	0,150 gr.	190°
2	1,65 gr.	190—192°	0,252 gr.	201°	0,114 gr.	188°
3	1,72 gr.	194—203°	0,253 gr.	204°	0,044 gr.	184°
5	1,95 gr.	196—200°	0,226 gr.	200°	0,003 gr.	192°

Les divers échantillons d'azométhine ont, après cristallisation, fondu à 209—210°; ceux de la nitronne à 194<sup>01</sup>).

2. Afin de nous rendre compte si, comme les résultats qui précèdent semblent l'indiquer, l'azométhine (VII) peut se former, par perte d'oxygène, aux dépens de la nitronne (VI), nous avons fait les essais suivants:

a) Le mélange de 3,3 gr. de nitronne (VI)<sup>2</sup>, 1,1 gr. de carbonate de sodium calciné et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool a été chauffé à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 20 heures, puis, par distillation partielle de l'alcool, réduit à un volume de 20 cm<sup>3</sup>. Après refroidissement, le précipité a été essoré, lavé à l'eau et séché: 2,8 gr., p. de f. 218°. Le produit a été traité par 50 cm<sup>3</sup> de benzène bouillant et le résidu insoluble cristallisé dans l'acétone. Rendement: 2,5 gr. Poudre cristalline violette fondant, en se décomposant, à 238°.

b) Le mélange de 0,33 gr. de nitronne, 0,11 gr. de carbonate de sodium, 0,15 gr. de *p*-nitroso-diméthylaniline et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool a été chauffé à l'ébullition pendant 20 heures puis réduit à un volume de 2 cm<sup>3</sup>. Le précipité violet (0,25 gr.) fondait, brut, à 220°, et, après purification, à 237—238° avec décomposition (0,16 gr.).

<sup>1</sup>) Cf. I. Tanasescu et I. Nanu, B. **72**, 1091, 1090 (1939).

<sup>2</sup>) Préparée d'après les indications de F. Barrow, E. D. Griffiths et E. Bloom, Soc. **121**, 1715 (1922).



Les produits obtenus dans ces deux essais étaient identiques. Ils ont donné à l'analyse le résultat suivant:

0,1469 gr. subst. ont donné 23,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 692 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> Calculé N 16,97; trouvé N 16,91%

Il s'agit du p-diméthylamino-anilide de l'acide 2,4-dinitro-benzoïque (VIII), décrit par I. Tanasescu et I. Nanu<sup>1</sup>). Nous nous en sommes assurés en comparant notre produit avec un échantillon synthétisé, suivant les indications de ces auteurs, à partir de chlorure de l'acide 2,4-dinitro-benzoïque et de p-diméthylamino-aniline. Chauffés lentement, notre produit, le produit synthétisé et leur mélange fondaient, en se décomposant, à 238°.

Contrairement à notre attente, nous n'avons pu constater dans les essais précédents la présence de l'azométhine (VII). Il est cependant possible qu'elle se soit formée en quantité si petite qu'elle ait échappé à nos investigations.

### 2,6-Dinitro-4'-diméthylamino-stilbène (X).

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine, à 150—160°, pendant 5 heures, le mélange de 1,82 gr. (0,01 mol) de 2,6-dinitro-toluène, 1,49 gr. (0,01 mol) d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 0,4 gr. (0,005 mol) de pipéridine. Puis on coule la masse réactionnelle encore chaude dans une fiole, reprend par 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial bouillant et laisse reposer. Le précipité cristallin est essoré, puis séché. Rendement: 2,5 gr., p. de f. 125°. On purifie le produit en le cristallisant dans le benzène puis dans l'acide acétique glacial. Rendement final: 1,7 gr., soit 55% de la théorie. P. de f. 139°.

0,2518 gr. subst. ont donné 32,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 687 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 13,42; trouvé N 13,54%

Le 2,6-dinitro-4'-diméthylamino-stilbène cristallise dans l'acide acétique glacial en gros cristaux irréguliers brillants rouge violacé à reflet métallique vert sombre. Il est très soluble dans l'acétone, la pyridine et le nitrobenzène, facilement dans l'acide acétique et le benzène, très peu dans l'alcool.

### p-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2,6-dinitro-benzoïque (XI).

On dissout dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool 18,2 gr. (0,1 mol) de 2,6-dinitro-toluène et 5 gr. (0,033 mol)<sup>2</sup>) de p-nitroso-diméthylaniline, ajoute 10,6 gr. de carbonate de sodium calciné et chauffe le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 32 heures. On filtre à chaud, concentre le filtrat jusqu'à un volume de 50 cm<sup>3</sup> et laisse refroidir. La masse noire cristalline qui se dépose est essorée, lavée tout d'abord avec très peu d'alcool froid, puis abondamment à l'eau et le résidu desséché dans le vide sur du chlorure de calcium.

Ce résidu (16—17 gr., p. de f. 62—65°) consiste en majeure partie en produit de départ inaltéré. On en récupère celui-ci et en isole le produit de condensation par analyse chromatographique de sa solution

<sup>1</sup>) B. 72, 1091 (1939).

<sup>2</sup>) Cf. page 1476, note 6.

benzénique sur de l'oxyde d'aluminium. Après développement au benzène, le chromatogramme montre, de haut en bas, quatre zones principales: noire, orangée, rouge violacé et jaunâtre. Cette dernière zone, qui se laisse laver au benzène, contient le 2,6-dinitro-toluène qui n'a pas réagi. Les deux zones supérieures ne fournissent que des traces d'impuretés. Le produit de condensation attendu se trouve contenu dans la zone rouge violacé; on l'en extrait par élution à l'acétone. Par évaporation du dissolvant, on obtient un produit qui, purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone, fond à 150°. Rendement final: 0,4 gr.

Petits prismes rouge violacé à reflet vert, facilement solubles dans le benzène et l'acétone, peu solubles dans l'alcool.

0,2045 gr. subst. ont donné 0,4302 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0810 gr. H<sub>2</sub>O

0,1367 gr. subst. ont donné 23,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 694 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>    Calculé C 57,30    H 4,49    N 17,84%

                  Trouvé  ,, 57,37    ,, 4,43    ,, 18,02%

### 2,5-Dinitro-stilbène (XIII).

Dans un ballon dans le col duquel est suspendu un serpentин réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine à 165—175° pendant 16 heures le mélange de 18,2 gr. (0,1 mol) de 2,5-dinitro-toluène<sup>1)</sup>, 10,6 gr. (0,1 mol) d'aldéhyde benzoïque et 4 gr. (0,05 mol) de pipéridine. De la masse réactionnelle on élimine par un courant de vapeur d'eau les produits de départ qui n'ont pas réagi. Après refroidissement, on décante l'eau du produit de réaction noir et de consistance pâteuse, lave celui-ci plusieurs fois à l'alcool méthylique, le dissout à chaud dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, filtre et concentre le filtrat jusqu'à un volume de 20 cm<sup>3</sup>. Le produit de condensation se précipite lentement sous la forme d'une poudre cristalline brune fondant vers 125—130°. On le purifie en le recristallisant dans l'acide acétique glacial, puis dans l'alcool. Rendement final: 4,5 gr.; p. de f. 149,5°.

Petites aiguilles brunes facilement solubles à froid dans le benzène et l'acétone, ainsi que, à chaud, dans l'acide acétique, modérément solubles dans l'alcool.

0,1711 gr. subst. ont donné 0,3886 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0532 gr. H<sub>2</sub>O

0,1320 gr. subst. ont donné 13,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 695 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>    Calculé C 62,20    H 3,73    N 10,37%

                  Trouvé  ,, 61,94    ,, 3,48    ,, 10,42%

### Dibromure du 2,5-dinitro-stilbène.

On dissout à chaud dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial 2,7 gr. de 2,5-dinitro-stilbène, puis, sans chauffer jusqu'à l'ébullition, ajoute goutte à goutte, tout en agitant, 1,6 gr. de brome. On chauffe ensuite durant 20 minutes au bain-marie et finalement 2 minutes à l'ébullition. Par refroidissement, la majeure partie du produit

<sup>1)</sup> Préparé à partir de l'o-toluidine d'après les indications de J. Meisenheimer et E. Hesse, B. 52, 1170, 1174 (1919).

de bromuration se précipite sous la forme de petites aiguilles jaunes: 1,8 gr.; p. de f. 203—205°. De l'eau-mère acétique on tire encore, en la diluant avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfureux, 0,8 gr. de produit fondant vers 200°. Le rendement total en produit brut est de 60% de la théorie.

Après cristallisations dans l'acide acétique et dans le benzène, le produit est pur et fond, en se décomposant, vers 220—222°.

15,221 mgr. subst. ont donné 13,460 mgr. AgBr  
 $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$  Calculé Br 37,18; trouvé Br 37,63%

Le dibromure du 2,5-dinitro-stilbène cristallise dans le benzène sous la forme d'une fine poudre blanche et dans l'acide acétique en petites aiguilles faiblement jaunâtres. Il se dissout facilement, à froid, dans le nitrobenzène, la pyridine et l'acétone, ainsi que, à chaud, dans le benzène et l'acide acétique glacial; il est, par contre, très peu soluble dans l'alcool.

*2,5-Dinitro-4'-diméthylamino-stilbène (XIV).*

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine à 160—170° pendant 8 heures le mélange de 1,82 gr. de 2,5-dinitro-toluène, 1,49 gr. d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 0,4 gr. de pipéridine. On coule la masse réactionnelle noire encore chaude dans une fiole, ajoute 25 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, chauffe le mélange à l'ébullition et laisse reposer pendant 12 heures. Le précipité est essoré, lavé à l'alcool méthylique et séché à 100°. On obtient ainsi 0,8 gr. d'une poudre noir violacé fondant vers 160—165°.

Après cristallisations dans l'acétone et dans le benzène, le produit est pur et fond à 168°. Rendement final: 0,45 gr., soit 14% de la théorie.

Fines aiguilles violettes, assez solubles dans l'acide acétique, l'acétone et le benzène, peu solubles dans l'alcool.

0,1013 gr. subst. ont donné 13,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 691 mm)  
 $C_{16}H_{15}O_4N_3$  Calculé N 13,42; trouvé N 13,75%

*p-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (XVI).*

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 8 heures le mélange de 18,2 gr. (0,1 mol) de 3,4-dinitro-toluène<sup>1)</sup>, 7,5 gr. (0,05 mol)<sup>2)</sup> de p-nitroso-diméthylaniline, 10,6 gr. de carbonate de sodium calciné et 200 cm<sup>3</sup> d'alcool. Après refroidissement prolongé, on essore le précipité, le lave tout d'abord avec très peu d'alcool, puis avec beaucoup d'eau tiède, et le sèche à 120°. On obtient ainsi 6 gr. d'un produit cristallin noir à reflet verdâtre fondant vers 166—170°.

En cristallisant le produit brut dans beaucoup d'acétone, on obtient tout d'abord 0,4 gr. d'une substance noir violacé, fondant vers 192—196°, qui, purifiée par deux cristallisations dans le benzène, se présente en paillettes violettes de p. de f. 220°. Les analyses effectuées n'ont pas donné de renseignement certain sur sa nature.

<sup>1)</sup> Cf. H. J. Page et B. R. Heasman, Soc. 123, 3241 (1923).

<sup>2)</sup> Cf. page 1476, note 6.

En concentrant jusqu'à la moitié de son volume l'eau-mère acétonique du produit précédent, on obtient un deuxième produit, de p. de f. 178°, qui, après deux nouvelles cristallisations dans l'acétone, se présente en aiguilles vert sombre de p. de f. 186—188°. Rendement: 2,8 gr.

0,2424 gr. subst.	ont donné	0,5087 gr. CO <sub>2</sub>	et	0,0950 gr H <sub>2</sub> O
0,1654 gr. subst.	ont donné	28,0 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18°, 689 mm)	
C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Calculé	C 57,30	H 4,49	N 17,84%
	Trouvé	„ 57,23	„ 4,38	„ 18,00%

Ce produit est donc le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque. Il est très facilement soluble dans le nitrobenzène et la pyridine, assez soluble, avec une coloration rouge brun violacé, dans l'acétone et le benzène, peu soluble dans l'alcool.

*Aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (XVII).*

On dissout à froid dans la quantité nécessaire de benzène 3,14 gr. (0,01 mol) du produit précédent et agite la solution avec 500 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 15%. La solution benzénique, primitivement brun violacé, devient presque aussitôt jaunâtre. On renouvelle la solution acide deux ou trois fois, lave ensuite la couche benzénique avec une solution diluée de carbonate de sodium, puis à l'eau et la dessèche sur du sulfate de sodium anhydre. On distille le dissolvant au bain-marie, triture le résidu huileux avec un peu d'éther de pétrole, essore le précipité et le sèche sur de la porcelaine dégourdie. Rendement: 1,25 gr., soit 61% de la théorie; p. de f. 58°.

On purifie le produit par cristallisations dans l'eau, puis dans l'éther de pétrole contenant 5% de benzène. Rendement final: 0,65 gr., p. de f. 62,5°.

0,1522 gr. subst.	ont donné	0,2372 gr. CO <sub>2</sub>	et	0,0302 gr. H <sub>2</sub> O
0,1718 gr. subst.	ont donné	24,0 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(23°, 693 mm)	
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Calculé	C 42,84	H 2,06	N 14,29%
	Trouvé	„ 42,50	„ 2,22	„ 14,69%

L'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque cristallise dans l'eau en paillettes presque incolores et dans l'éther de pétrole additionné de benzène en aiguilles jaunâtres. Il est facilement soluble dans les dissolvants organiques usuels, sauf dans l'éther de pétrole.

*Phénylhydrazone de l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque.*

A la solution de 0,2 gr. d'aldéhyde dans la quantité nécessaire de benzène on ajoute une solution benzénique de 0,15 gr. de phénylhydrazine additionnée d'une goutte d'acide acétique glacial. La phénylhydrazone commence à se précipiter au bout de quelques minutes. On purifie le produit par cristallisations dans le benzène. Rendement: 0,2 gr.

Cristaux irréguliers rouge violacé à reflet vert, fondant à 184—186°, facilement solubles dans le nitrobenzène, la pyridine et l'acétone, assez solubles dans le benzène, peu dans l'alcool.

0,0904 gr. subst.	ont donné	16,6 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(23°, 696 mm)
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Calculé	N 19,58;	trouvé N 19,39%

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).