

### 35. Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique VI<sup>1</sup>).

#### Nitro-halogéno-toluènes

par Louis Chardonnens et Peter Heinrich.

(14. II. 40.)

L'influence des atomes d'halogènes, en tant que substituants activants, sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique a été peu étudiée jusqu'ici. La seule indication que l'on possède sur cette question se trouve dans un brevet de *F. Sachs*<sup>2</sup>). D'après ce brevet, le 4-nitro-2-chloro-toluène se condense avec la p-nitroso-diméthylaniline en solution alcoolique bouillante sous l'action de la potasse caustique pour donner une azométhine, soit le p-diméthyl-amino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque. Le groupement méthylique serait donc rendu réactif par la présence simultanée d'un groupe nitro en position para et d'un atome de chlore en position ortho. Le brevet ne mentionnant cependant aucune purification ni aucune caractérisation du produit de la réaction, il a paru nécessaire d'en vérifier l'exactitude.

Nous avons constaté que le produit que l'on obtient en suivant les prescriptions indiquées n'est pas homogène. La majeure partie, insoluble dans le benzène, consiste en une substance de couleur orangée. Elle s'est révélée identique avec un composé décrit par *A. G. Green*, *F. Marsden* et *F. Scholefield*<sup>3</sup>), que ces auteurs ont préparé en traitant le 4-nitro-2-chloro-toluène en solution alcoolique en présence de potasse caustique, à 40—50°, par un courant d'air et auquel ils attribuent la formule du trans-4,4'-dinitro-2,2'-dichloro-stilbène. Nous avons vérifié, par un essai à blanc, que le même produit se forme si l'on traite le 4-nitro-2-chloro-toluène pour lui-même, c'est-à-dire en l'absence de p-nitroso-diméthylaniline, dans des conditions expérimentales identiques à celles prescrites par le brevet. La fraction du produit brut soluble dans le benzène n'est pas homogène non plus. On en isole, par voie chromatographique, une quantité appréciable de 4,4'-bis-(diméthylamino)-azoxybenzène et, en quantité minime, une substance de couleur violette qui, après cristallisation dans l'acétone, fond à 190°, et n'est autre, comme l'a montré une comparaison avec un échantillon préparé d'autre manière, que l'azométhine attendue.

<sup>1</sup>) V: Helv. **22**, 1471 (1939).

<sup>2</sup>) D.R.P. 121 745; Frdl. **6**, 1047.

<sup>3</sup>) Soc. **85**, 1436 (1904).

Le rendement infime en azométhine que l'on obtient en suivant les indications du brevet a sans doute pour raison les transformations que subissent pour eux-mêmes, sous l'action de la potasse alcoolique utilisée comme agent condensant, les composants réactionnels 4-nitro-2-chloro-toluène et p-nitroso-diméthylaniline, qui échappent ainsi à la réaction de condensation. On obtient des résultats sensiblement meilleurs en adoptant comme conditions opératoires celles qui sont habituelles pour ce genre de réactions.

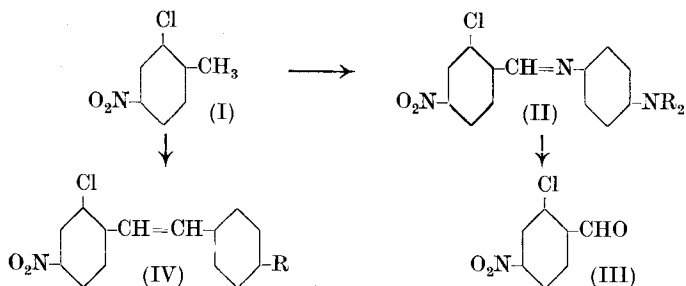
En chauffant à l'ébullition une solution alcoolique de 4-nitro-2-chloro-toluène (I) et de p-nitroso-diméthylaniline en présence de carbonate de sodium calciné, on réussit à obtenir, sans grande difficulté, bien qu'en quantité assez modeste, le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque (II, R = CH<sub>3</sub>). Le rendement en azométhine pure est, rapporté à la quantité de 4-nitro-2-chloro-toluène mise en œuvre, de 12,5 % de la théorie; mais on peut récupérer des eaux-mères la majeure partie du produit de départ qui n'a pas réagi. Si l'on compare ce rendement en azométhine avec celui que l'on obtient, dans les mêmes conditions, à partir du p-nitro-toluène et de la p-nitroso-diméthylaniline et qui n'est que de 1,5 % de la théorie<sup>1</sup>), il est évident que le groupement méthylique du 4-nitro-2-chloro-toluène est plus réactif que celui du p-nitro-toluène et que cette réactivité accrue est due à la présence de l'atome de chlore en position ortho.

En utilisant la p-nitroso-diéthylaniline comme composant réactionnel, on obtient, de manière semblable, le p-diéthylamino-anile correspondant (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Le rendement est toutefois plus faible. Les deux azométhines (II) sont hydrolysables en aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque (III), composé déjà connu<sup>2</sup>), que nous avons caractérisé par sa phénylhydrazone, sa 2,4-dinitro-phénylhydrazone et sa semicarbazone.

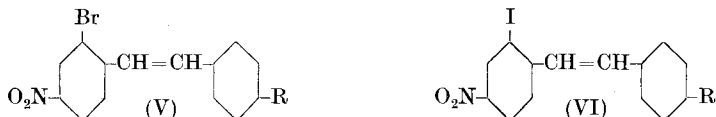
Nous avons constaté d'autre part que le 4-nitro-2-chloro-toluène (I) réagit aussi avec les aldéhydes aromatiques en présence de pipéridine comme catalyseur. Ici, comme dans le cas des condensations analogues du p-nitro-toluène, il faut, pour obtenir un résultat positif, utiliser une quantité assez considérable de pipéridine. On obtient avec l'aldéhyde benzoïque le 4-nitro-2-chloro-stilbène (IV, R = H), caractérisable par son dérivé de bromuration, et, avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque, le 4-nitro-2-chloro-4'-diméthylamino-stilbène (IV, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Les rendements en produits purs sont respectivement de 14 % et 89 % de la théorie, donc nettement supérieurs à ceux que l'on observe pour les condensations analogues du p-nitro-toluène (3,5 % et 22 %)<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) *Helv.* **22**, 1476 (1939).

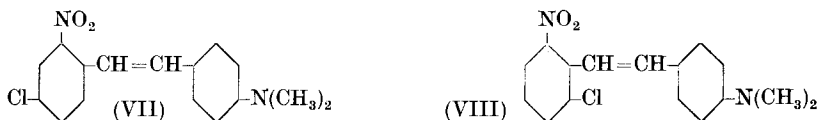
<sup>2</sup>) *F. Tiemann*, *B.* **24**, 707 (1891).



Nous avons condensé, de manière semblable, le 4-nitro-2-bromo-toluène et le 4-nitro-2-iodo-toluène avec les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque et obtenu le 4-nitro-2-bromo-stilbène (V, R = H), le 4-nitro-2-bromo-4'-diméthylamino-stilbène (V, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), le 4-nitro-2-iodo-stilbène (VI, R = H) et le 4-nitro-2-iodo-4'-diméthylamino-stilbène (VI, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Les rendements en stilbènes purs sont, avec l'aldéhyde benzoïque comme composant réactionnel, de 26 % et 27 % de la théorie, donc meilleurs que celui que l'on atteint à partir du 4-nitro-2-chloro-toluène (I); avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque, ils sont de 81 % et 86 %, c'est-à-dire du même ordre de grandeur.



On sait que l'o-nitro-toluène ne réagit, semble-t-il, ni avec les nitroso-dérivés ni avec les aldéhydes benzoïque et p-diméthylamino-benzoïque<sup>1</sup>). L'introduction dans la molécule d'o-nitro-toluène d'un atome de chlore en para ou en ortho au groupement méthylique communique à ce dernier une certaine réactivité, à vrai dire assez faible. Le 2-nitro-4-chloro-toluène et le 2-nitro-6-chloro-toluène ne réagissent en effet, dans les conditions usuelles, ni avec la p-nitrosodiméthylaniline ni avec l'aldéhyde benzoïque; du moins n'avons-nous pas réussi à isoler, dans ces cas-là, les produits de condensation attendus. Ces deux mêmes composés réagissent par contre avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque. On obtient à partir du 2-nitro-4-chloro-toluène, avec un rendement de 41 % de la théorie, le 2-nitro-4-chloro-4'-diméthylamino-stilbène (VII), et, à partir du 2-nitro-6-chloro-toluène, avec un rendement de 6 % de la théorie seulement, le 2-nitro-6-chloro-4'-diméthylamino-stilbène (VIII).



<sup>1</sup>) Helv. 22, 1476 (1939).

Ce dernier résultat n'est guère surprenant. On sait en effet, par l'exemple du 2,6-dinitro-toluène et du 2,4-dinitro-toluène<sup>1)</sup>, que les substituants ont en position 2,6 un pouvoir activant beaucoup plus faible qu'en position 2,4.

Il est permis de conclure de ces divers essais que l'on peut ranger les atomes d'halogènes parmi les substituants qui, en position adéquate, sont capables de rendre réactif un groupement méthylique ou d'accroître son aptitude réactionnelle.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### *Etude du brevet Sachs<sup>2)</sup>.*

1. On dissout, conformément aux indications du brevet, 1,6 gr. (env. 0,01 mol) de 4-nitro-2-chloro-toluène<sup>3)</sup> et 1,5 gr. (0,01 mol) de p-nitroso-diméthylaniline dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool, chauffe le mélange à l'ébullition, ajoute 0,6 gr. (env. 0,01 mol) d'hydroxyde de potassium pulvérisé et maintient à l'ébullition pendant 5 minutes. Par refroidissement, le produit de réaction se dépose sous la forme d'un précipité amorphe brun noir. Rendement: environ 1 gr.; p. de f. vers 170°.

La plus grande partie — 0,6—0,7 gr. — du produit de réaction est insoluble dans le benzène. Le résidu est une poudre orangée qui, après cristallisations répétées dans le nitrobenzène, fond mal vers 304°. L'extrait benzénique est soumis à l'analyse chromatographique sur l'oxyde d'aluminium. Le chromatogramme, développé au benzène, montre, de haut en bas, 4 zones: rouge foncé, rouge violacé, brune et rouge brique. Le produit adsorbé dans la zone supérieure résiste à toute extraction. De la 2ème zone on tire, par élution à l'acétone, une très petite quantité — 0,05 gr. — d'un produit qui cristallise dans l'acétone en aiguilles violettes fondant à 190°. Comme on le montrera plus loin, ce produit est l'azométhine attendue, soit le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque. De la zone brune on extrait 0,15 gr. d'un produit brun qui cristallise dans le benzène en aiguilles jaune foncé de p. de f. 241° et n'est autre que du 4,4'-bis-(diméthylamino)-azoxybenzène. On s'est assuré de sa nature en le comparant avec un échantillon pur préparé à partir de p-nitroso-diméthylaniline et d'alcali alcoolique<sup>4)</sup>. La zone inférieure ne fournit que des traces d'impuretés.

L'essai qui suit montre que le produit principal de la réaction, de p. de f. 304°, se forme aux dépens du 4-nitro-2-chloro-toluène sous l'action de la potasse alcoolique.

2. On dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant 8,55 gr. (0,05 mol) de 4-nitro-2-chloro-toluène, ajoute 3 gr. d'hydroxyde de potassium

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 1476 (1939).

<sup>2)</sup> D.R.P. 121 745; Frdl. **6**, 1047.

<sup>3)</sup> F. Ullmann et C. Wagner, A. **355**, 360 (1907).

<sup>4)</sup> C. Schraube, B. **8**, 619 (1875); P. Ehrlich et F. Sachs, B. **32**, 2343 (1899).

pulvérisé et maintient le mélange à l'ébullition pendant 5 minutes. Le produit de réaction qui se précipite par refroidissement (3 gr.) est de couleur orangé foncé et fond, brut, vers 270°. On le purifie par cristallisations dans le nitrobenzène. Il fond alors, de manière peu nette, vers 304° et est identique au produit de même p. de f. cité plus haut.

0,2163 gr. subst. ont donné 16,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 697 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Calculé N 8,26; trouvé N 8,26%

Il s'agit là d'un composé déjà obtenu par *A. G. Green, F. Marsden* et *F. Scholefield*<sup>1)</sup> à partir du 4-nitro-2-chloro-toluène dans des conditions un peu différentes et auquel ces auteurs attribuent la formule du trans-4,4'-dinitro-2,2'-dichloro-stilbène. En effet, en traitant, suivant leurs indications, par un rapide courant d'air, à 40—50°, une solution alcoolique de 4-nitro-2-chloro-toluène et de potasse caustique, on obtient un produit de réaction brun rouge qui, après cristallisations dans le nitrobenzène, se présente sous la forme d'une poudre microcristalline orangée fondant mal vers 304°. Le mélange de ce produit et de celui obtenu dans les conditions du brevet ne montre aucune dépression du p. de f.

*p*-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque  
(II, R = CH<sub>3</sub>).

On dissout dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool 17,1 gr. (0,1 mol) de 4-nitro-2-chloro-toluène et 7,5 gr. (0,05 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. Après refroidissement prolongé, on essore le précipité, le lave à l'alcool froid puis à l'eau tiède et le sèche à 120°. Rendement: 4,5 gr.; p. de f. 172°.

On cristallise le produit dans le benzène puis dans l'acétone. Rendement final: 3,8 gr., soit 12,5% de la théorie. Le produit de condensation ainsi purifié fond à 188°, et, après une dernière purification par voie chromatographique, à 192°. Il est identique au composé de p. de f. 190° isolé en quantité minime lors de l'étude du brevet *Sachs*; leur mélange fond en effet à 191°.

0,1336; 0,1221 gr. subst. ont donné 17,2; 16,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 690 mm; 21°, 693 mm)

0,3478 gr. subst. ont donné 0,1678 gr. AgCl

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl Calculé N 13,84 Cl 11,68%

Trouvé .. 13,71; 14,05 .. 11,93%

Le *p*-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque cristallise tantôt en grandes aiguilles presque noires à éclat métallique verdâtre, tantôt en très petites aiguilles violettes. Il est facilement soluble dans le nitrobenzène et la pyridine, assez soluble,

<sup>1)</sup> Soc. 85, 1436 (1904).

<sup>2)</sup> Des essais préliminaires ont montré que l'utilisation d'une quantité plus grande de nitroso-dérivé n'améliorait pas le rendement en produit de condensation.

en rouge brun, dans le benzène, l'acétone et le chloroforme, très peu dans l'alcool.

En cristallisant dans le benzène le produit brut de la réaction, on isole une très petite quantité d'un produit secondaire insoluble dans ce dissolvant et qui cristallise dans le nitrobenzène en petites aiguilles brun clair de p. de f. 303—304°. Il n'a pas été possible d'en déterminer la nature; il n'est pas identique au composé orangé, de p. de f. 304°, dont on a constaté la formation comme produit principal dans l'étude du brevet *Sachs*, car leur mélange fond à 278°.

Pour récupérer du mélange réactionnel le 4-nitro-2-chloro-toluène qui n'a pas réagi, on dilue l'eau-mère alcoolique primitive du produit brut avec deux fois son volume d'eau, essore le précipité, le lave à l'eau tiède jusqu'à ce que l'eau de lavage ne passe plus colorée et soumet le résidu à la distillation à la vapeur d'eau. On obtient ainsi 12—14 gr. de produit de départ presque pur.

*p*-Diéthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque  
(II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

On condense 17,1 gr. de 4-nitro-2-chloro-toluène avec 8,8 gr. de p-nitroso-diéthylaniline dans les mêmes conditions que pour l'essai précédent. Après deux cristallisations dans le benzène le produit fond à 154—156°. Le rendement final n'est que de 1,6 gr.

Aiguilles presque noires, facilement solubles, avec une coloration rouge brun, dans l'acétone et le benzène et, en rouge carmin, dans le chloroforme, assez peu solubles dans l'alcool.

0,1286 gr. subst. ont donné 15,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 694 mm)

9,801 mgr. subst. ont donné 4,275 mgr. AgCl

C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Cl	Calculé N 12,67	Cl 10,69%
	Trouvé „ 12,82	„ 10,79%

On constate, ici aussi, la présence dans le produit brut de la réaction d'une petite quantité d'un composé insoluble dans le benzène qui, après cristallisations dans le nitrobenzène, fond à 303°. Il est identique, bien que de couleur un peu plus foncée, au produit secondaire de même p. de f. observé dans l'essai précédent.

*Aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque* (III).

On dissout à froid dans la quantité nécessaire de chloroforme 3 gr. de p-diméthylamino-anile ou 3,3 gr. de p-diéthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque et agite la solution avec 200 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 12 %. La couche chloroformique se décolore au bout de quelques instants. On l'agite encore deux ou trois fois avec de l'acide frais, la lave à l'eau, puis avec une solution diluée de bicarbonate de sodium et derechef à l'eau et distille le dissolvant. Le résidu liquide de couleur rougeâtre se solidifie par trituration presque immédiatement. Après dessiccation sur de la porcelaine dégourdie, l'aldéhyde se présente sous la forme d'une poudre rose fondant à 64°. Rendement: 1,2 gr.

On purifie le produit par entraînement à la vapeur d'eau et cristallisations répétées d'abord dans la ligroïne, puis dans l'eau. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en fines aiguilles incolores de

p. de f. 74<sup>o</sup>. Un traitement chromatographique, suivi d'une nouvelle cristallisation, n'a pas amélioré le p. de f.

L'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque est connu. Il a été décrit par *F. Tiemann*<sup>1)</sup> comme cristallisant dans la ligroïne en aiguilles incolores fondant à 79<sup>o</sup>. Cet auteur l'a préparé en faisant digérer du bromure de 4-nitro-2-chloro-benzyle dans une solution aqueuse de nitrate de plomb. Nous avons donc, malgré la divergence dans les p. de f., renoncé à analyser le produit obtenu et nous nous sommes contentés de le caractériser par quelques dérivés qui n'avaient pas encore été préparés.

*Phénylhydrazone de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque.*

A la solution de 1,85 gr. d'aldéhyde dans le moins possible de benzène on ajoute, à la température ordinaire, une solution benzénique de 1,1 gr. de phénylhydrazine additionnée d'une goutte d'acide acétique glacial. Le produit de condensation se précipite presque aussitôt. On le cristallise dans très peu de benzène, puis dans l'alcool. Rendement: 1,5 gr.; p. de f. 154<sup>o</sup>.

Cristaux microscopiques rouges, facilement solubles dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique glacial, assez peu dans l'alcool.

0,1452 gr. subst. ont donné 20,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>o</sup>, 697 mm)

8,609 mgr. subst. ont donné 4,440 mgr. AgCl

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl Calculé N 15,25 Cl 12,87%

Trouvé ,, 15,41 ,, 12,76%

*2,4-Dinitro-phénylhydrazone de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque.*

On dissout à chaud 0,3 gr. d'aldéhyde dans le moins possible de benzène et traite par une solution chaude de 0,35 gr. de 2,4-dinitro-phénylhydrazine dans l'acide acétique glacial. Le produit de condensation se précipite au bout de quelques minutes. On le purifie par cristallisation dans le nitrobenzène. Rendement: 0,3 gr.

Poudre microcristalline jaune fondant, en se décomposant, à 247<sup>o</sup>, soluble dans le nitrobenzène et la pyridine, très peu dans les autres dissolvants usuels.

0,0872 gr. subst. ont donné 15,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>o</sup>, 692 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>Cl Calculé N 19,16; trouvé N 19,47%

*Semicarbazone de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque.*

On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes la solution alcoolique de 0,5 gr. d'aldéhyde et 0,4 gr. de chlorure de semicarbazide. La semicarbazone se précipite immédiatement. On la cristallise dans l'acide acétique glacial. Rendement: 0,4 gr.

Poudre microcristalline jaune clair fondant, en se décomposant, à 234<sup>o</sup>, assez peu soluble dans l'acide acétique, facilement dans l'acétone et le nitrobenzène.

0,1147 gr. subst. ont donné 24,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13<sup>o</sup>, 689 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl Calculé N 23,10; trouvé N 23,40%

*4-Nitro-2-chloro-stilbène (IV, R = H).*

Dans un ballon dans le col duquel est suspendu un serpentín réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, à 170—180<sup>o</sup>, pendant 16 heures, le mélange de 17,1 gr. (0,1 mol) de 4-nitro-2-chloro-toluène, 10,6 gr. (0,1 mol) d'aldéhyde benzoïque et 4 gr. (0,05 mol) de pipéridine. On entraîne par un courant de vapeur d'eau les produits de départ qui n'ont pas réagi, décante, après refroidissement, l'eau du produit de réaction, lave celui-ci plusieurs fois avec le moins possible d'alcool

<sup>1)</sup> B. 24, 707 (1891).

méthyllique froid, reprend le résidu par 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial bouillant, filtre et concentre le filtrat jusqu'à un volume de 20 cm<sup>3</sup>. Le produit de condensation se précipite lentement en cristaux bruns. Rendement: 6,5 gr.; p. de f. 103°.

Après cristallisations dans l'acide acétique glacial et dans le méthanol, le 4-nitro-2-chloro-stilbène est pur et fond à 111—112°. Rendement final: 3,8 gr., soit 14% de la théorie.

Tablettes ou bâtonnets jaunes, facilement solubles à froid dans le benzène et l'acétone ainsi que, à chaud, dans l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'alcool éthylique et le méthanol.

0,1792 gr. subst. ont donné 9,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 695 mm)

0,4124 gr. subst. ont donné 0,2264 gr. AgCl

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl    Calculé N 5,40    Cl 13,66%

Trouvé .. 5,67 .. 13,58%

*H. Meerwein, E. Büchner et K. van Emster*<sup>1)</sup> ont indiqué récemment une intéressante méthode de préparation des stilbènes substitués. Elle consiste à faire réagir sur la solution du sel de diazonium d'une base aromatique une solution acétonique d'acide cinnamique en présence d'acétate de sodium et de chlorure cuivrique. En appliquant cette méthode à la 4-nitro-2-chloro-aniline, nous avons obtenu le même produit que par le procédé décrit ci-dessus. Le p. de f. du mélange, en particulier, n'a montré aucune dépression.

#### *Dibromure du 4-nitro-2-chloro-stilbène.*

On dissout à chaud dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial 2,6 gr. de 4-nitro-2-chloro-stilbène et, sans chauffer jusqu'à l'ébullition, ajoute goutte à goutte 1,6 gr. de brome. On chauffe encore durant 20 minutes sur le bain-marie, laisse refroidir et coule le mélange dans 300 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide sulfureux. Le précipité est purifié par cristallisation dans le benzène, puis dans l'acide acétique glacial. Rendement: 1,8 gr.

Petites aiguilles incolores, fondant à 172°, facilement solubles à chaud dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique, très peu dans l'alcool.

0,3121 gr. subst. ont donné 0,3841 gr. AgCl + AgBr

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NClBr<sub>2</sub>    Calculé 0,3861 gr. AgCl + AgBr

#### *4-Nitro-2-chloro-4'-diméthylamino-stilbène (IV, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).*

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine, à 165—175°, le mélange de 1,71 gr. (0,01 mol) de 4-nitro-2-chloro-toluène, 1,5 gr. (0,01 mol) d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 0,4 gr. de pipéridine. La réaction, assez vive, est terminée au bout de 4 heures. On triture la masse réactionnelle avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial froid, essore le précipité, le lave à l'acide acétique et le sèche à 150°. Rendement: 3 gr.; p. de f. 186°.

On cristallise le produit dans le benzène ou dans l'acide acétique glacial. Le rendement final est de 89% de la théorie. Bâtonnets violet foncé, fondant à 193°, facilement solubles dans le nitrobenzène et la pyridine, assez solubles dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique glacial, très peu dans l'alcool.

0,2512 gr. subst. ont donné 21,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 689 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl    Calculé N 9,26;    trouvé N 9,06%

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 152, 237 (1939).



*4-Nitro-2-bromo-stilbène* (V, R = H).

La condensation du 4-nitro-2-bromo-toluène<sup>1)</sup> avec l'aldéhyde benzoïque se fait dans les mêmes conditions que celle du 4-nitro-2-chloro-toluène, décrite plus haut. On obtient, à partir de 21,6 gr. (0,1 mol) de 4-nitro-2-bromo-toluène, 10,5 gr. de produit de condensation à l'état brut; p. de f. 110°.

On purifie le produit par cristallisations dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial. Le rendement final est de 8 gr., soit 26 % de la théorie. Le 4-nitro-2-bromo-stilbène se présente en bâtonnets jaune d'or fondant à 123°. Il est facilement soluble dans l'acétone, le benzène et le chloroforme, assez soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

0,2470 gr. subst. ont donné 10,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 690 mm)

0,4014 gr. subst. ont donné 0,2454 gr. AgBr

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NBr	Calculé N	4,61	Br	26,29%
	Trouvé ..	4,55	..	26,02%

*Dibromure du 4-nitro-2-bromo-stilbène.*

On dissout à chaud dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial 3 gr. (0,01 mol) de 4-nitro-2-bromo-stilbène et traite la solution goutte à goutte par 1,7 gr. de brome. On chauffe ensuite 20 minutes au bain-marie et finalement 2 minutes à l'ébullition. Par refroidissement, le produit de bromuration se précipite en cristaux jaunâtres. On le cristallise dans l'acide acétique glacial. Rendement: 3,5 gr.; p. de f. 194°.

Prismes incolores, facilement solubles dans le nitrobenzène et la pyridine, assez solubles dans l'acide acétique et le benzène, très peu dans l'alcool.

Le produit n'est peut-être pas encore tout à fait pur, car il a donné à l'analyse les résultats suivants:

0,3032 gr.; 13,462 mgr. subst. ont donné 0,3634 gr.; 16,155 mgr. AgBr

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub> Calculé Br 51,69; trouvé Br 51,00; 51,07%

*4-Nitro-2-bromo-4'-diméthylamino-stilbène* (V, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

On prépare ce composé de la même manière que le 4-nitro-2-chloro-4'-diméthylamino-stilbène. Le rendement en produit brut est presque théorique: 3,4 gr. (p. de f. 188°) à partir de 2,16 gr. de 4-nitro-2-bromo-toluène. Après une cristallisation dans le benzène, le produit est pur et fond à 196°. Rendement final: 2,8 gr., soit 81 % de la théorie.

Fines aiguilles violettes, facilement solubles dans le nitrobenzène et la pyridine, modérément solubles dans l'acétone, le benzène et l'acide acétique, presque insolubles dans l'alcool.

0,1832 gr. subst. ont donné 14,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 691 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br Calculé N 8,07; trouvé N 8,41%

*4-Nitro-2-iodo-stilbène* (VI, R = H).

On condense 26,3 gr. (0,1 mol) de 4-nitro-2-iodo-toluène<sup>2)</sup> avec 10,6 gr. (0,1 mol) d'aldéhyde benzoïque en présence de 4 gr. de pipé-

<sup>1)</sup> Préparé par bromuration du p-nitro-toluène d'après *E. Bourgeois* et *J. Henrion*, Bl. [4] **51**, 1419 (1932).

<sup>2)</sup> *C. Willgerodt* et *B. R. Kok*, B. **41**, 2077 (1908).

ridine dans les mêmes conditions que pour le dérivé chloré correspondant. On triture la masse réactionnelle refroidie directement avec 100 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique chaud et laisse reposer pendant plusieurs jours. Le précipité est essoré, lavé à l'alcool méthylique et séché à 80°. Rendement en produit brut: 13,5 gr.; p. de f. vers 115—118°.

Après cristallisations dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool, le produit est pur et fond à 152°. Le rendement final est de 9,5 gr., soit 27% de la théorie.

Le 4-nitro-2-iodo-stilbène cristallise dans l'acide acétique en grandes aiguilles jaune foncé. Il est facilement soluble à froid dans l'acétone et le benzène ainsi que, à chaud, dans l'acide acétique glacial, peu soluble dans l'alcool.

0,2185 gr. subst. ont donné 8,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 693 mm)

0,1808 gr. subst. ont donné 0,1194 gr. AgI

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NI      Calculé N 3,99    I 36,16%

                          Trouvé „ 3,94    „ 35,70%

*4-Nitro-2-iodo-4'-diméthylamino-stilbène* (VI, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

On prépare ce composé de la même manière que le dérivé chloré correspondant. On obtient, à partir de 2,6 gr. (0,01 mol) de 4-nitro-2-iodo-toluène, 3,8 gr. de produit de condensation à l'état brut, de p. de f. 192°. On le purifie par cristallisation dans beaucoup de benzène. Rendement final: 3,4 gr., soit 86% de la théorie.

Le produit se présente en fines petites aiguilles violet foncé fondant à 201°. Les solubilités sont semblables à celles du dérivé bromé.

0,3014 gr. subst. ont donné 20,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 689 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>I    Calculé N 7,11; trouvé N 7,13%

*2-Nitro-4-chloro-4'-diméthylamino-stilbène* (VII).

Dans une éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine, à 165—175°, le mélange de 1,71 gr. (0,01 mol) de 2-nitro-4-chloro-toluène<sup>1)</sup>, 1,5 gr. d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 0,4 gr. de pipéridine. La réaction est sensiblement plus lente que celle effectuée au moyen du 4-nitro-2-chloro-toluène isomère. Au bout de 8 heures, on coule la masse réactionnelle encore chaude dans une capsule de porcelaine, la triture avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et laisse reposer pendant une nuit. Le précipité est essoré, lavé à l'alcool méthylique et séché à 100°: 1,65 gr.; p. de f. 144°.

Après une cristallisation dans l'acide acétique glacial le produit est pur et fond à 151°. Le rendement final est de 1,25 gr., soit 41% de la théorie. Paillettes rouge violacé, très solubles dans la pyridine, le nitrobenzène et l'acétone, solubles à chaud dans l'acide acétique glacial et le benzène, peu dans l'alcool.

<sup>1)</sup> A. G. Green et T. A. Lawson, Soc. 59, 1017 (1891).

0,2141 gr. subst. ont donné 18,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 691 mm)

0,3752 gr. subst. ont donné 0,1734 gr. AgCl

C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	Calculé N	9,26	Cl	11,72%
	Trouvé „	9,30	„	11,43%

*2-Nitro-6-chloro-4'-diméthylamino-stilbène* (VIII).

Dans un ballon dans le col duquel est suspendu un serpentин réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, à 175—185°, pendant 8 heures, le mélange de 17,1 gr. (0,1 mol) de 2-nitro-6-chloro-toluène<sup>1)</sup>, 7,5 gr. (0,05 mol)<sup>2)</sup> d'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque et 4 gr. de pipéridine. Puis on entraîne par un courant de vapeur d'eau les produits de départ qui n'ont pas réagi, décante, après refroidissement, l'eau du produit de réaction, lave celui-ci avec un peu d'alcool méthylique froid, dissout le résidu dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique bouillant, filtre et laisse refroidir. Le produit de condensation se dépose lentement sous la forme d'un précipité rouge foncé de p. de f. 92—94°: 3,2 gr.

Après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool méthylique, le produit est pur et fond à 108,5°. Le rendement final est de 1,8 gr., soit 6 % de la théorie. Prismes irréguliers brun violacé, très solubles dans le benzène, l'acétone et l'acide acétique glacial, modérément solubles à froid dans l'alcool, facilement à chaud.

0,1984 gr. subst. ont donné 17,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 692 mm)

0,2148 gr. subst. ont donné 0,0978 gr. AgCl

C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	Calculé N	9,26	Cl	11,72%
	Trouvé „	9,44	„	11,26%

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

### 36. Über anomale Mischkrystallbildung zwischen Alkali- und Bleihalogenaten

von K. Huber.

(14. II. 40.)

#### I. Einleitung.

1. Oft wird beobachtet, dass krystallisierende Substanzen Fremdstoffe regelmässig und anscheinend molekulardispers einzulagern vermögen, auch wenn dies aus chemischen wie krystallographischen Gründen zum vorneherein nicht zu erwarten ist, indem weder die chemischen Bautypen von Wirts- und Gastkomponente überein-

<sup>1)</sup> F. Ullmann et L. Panchaud, A. 350, 110 (1906).

<sup>2)</sup> Le rendement en produit de condensation n'est pas amélioré par l'emploi d'une quantité plus grande de ce composant réactionnel.