

% titré	Pipéritone	Pulégone	Pipéri- ténone	Menthone	Iso- menthone
selon Burgess . . . . .	100	100	99,5	2	7
oximation t. lab. 3 h. . .	65,7	32,4	25,7	97,4	92,9
oximation t. lab. 6 h. . .	71,7	38,2	30,9	97,5	93,6
oximation reflux 3 h. . .	86,0	91,5	72,3	98,2	94,6
oximation reflux 6 h. . .	97,5	99,8	90,5	98,3	95,8

Cette technique d'oximation est plus aisée à mettre en œuvre et plus fidèle que celle de *Vandoni*, *Desseigne* précédemment utilisée<sup>1)</sup>.

### RÉSUMÉ.

Les caractères analytiques des essences de menthe pouliot produites aujourd'hui dans la Péninsule Ibérique et au Maroc diffèrent souvent de ceux des essences traditionnelles. Ceci est lié principalement à la présence de *l*-menthone, de *d*-isomenthone, de pipériténone, à côté de la *d*-pulégone. Les essais qui permettent de reconnaître la présence et les proportions de ces divers constituants ont dû être variés et approfondis. En outre de ces cétones, il a pu être décelé un alcool *d*-octylique secondaire, de la pipéritone et des traces de 1-méthyl-cyclohexanone-(3) et de 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3).

Je tiens à remercier M. le Dr. *J. Perret* pour le concours qu'il a apporté au contrôle analytique de multiples échantillons d'essences et à l'examen des cétones isolées.

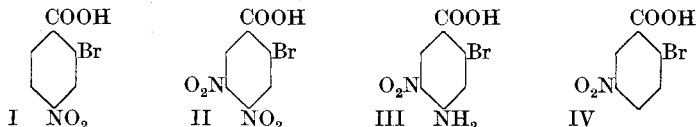
Laboratoires scientifiques de  
*L. Givaudan & Cie. S.A.*, Vernier-Genève.

## 22. Sur l'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque

par **Henri Goldstein** et **Giacomo Gianola**.

(24 XII 42)

Par nitration de l'acide 4-nitro-2-bromo-benzoïque (I), nous avons obtenu l'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque (II).



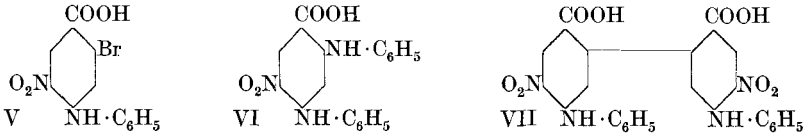
Pour prouver que le second groupe nitro est situé en position 5, nous nous sommes basés sur les réactions suivantes :

1<sup>o</sup> Sous l'action de l'ammoniaque, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-amino-2-bromo-benzoïque (III); en éliminant le groupe amino par réaction diazoïque, nous avons obtenu l'acide

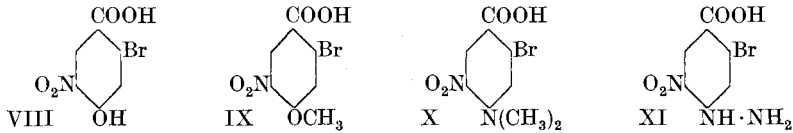
<sup>1)</sup> *Naves*, loc. cit.

5-nitro-2-bromo-benzoïque (IV); cette transformation prouve que l'acide dinitré possède un groupe nitro en position 5.

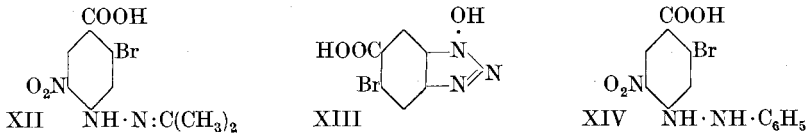
2° Sous l'action de l'aniline, au bain-marie, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-anilino-2-bromo-benzoïque (V); ce composé, chauffé avec l'aniline à l'ébullition en présence de poudre de cuivre, perd son atome de brome en donnant un mélange des acides 5-nitro-2,4-dianilino-benzoïque (VI) et 4,4'-dinitro-5,5'-dianilino-diphényle-2,2'-dicarboxylique (VII); cette réaction permet de confirmer la constitution attribuée à l'acide dinitré.



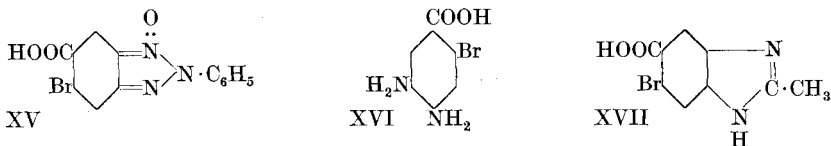
Chez l'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque, le groupe nitro situé en position 4 est mobile; nous avons déjà mentionné le remplacement de ce groupe par un groupe amino sous l'action de l'ammoniaque et par un groupe phénylamino sous l'action de l'aniline. De même, lorsqu'on traite l'acide dinitré par un alcali dilué, on obtient l'acide 5-nitro-4-oxy-2-bromo-benzoïque (VIII); l'action de la potasse caustique en solution dans l'alcool méthylique donne l'acide 5-nitro-4-méthoxy-2-bromo-benzoïque (IX) et celle de la diméthylamine conduit à l'acide 5-nitro-4-diméthylamino-2-bromo-benzoïque (X).



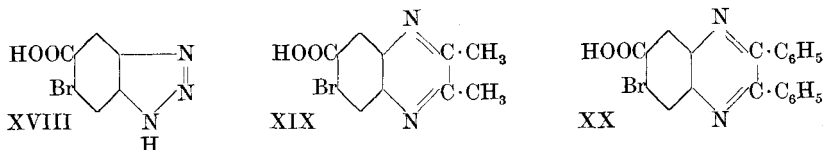
Traité par l'hydrazine, l'acide dinitré donne l'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-bromo-benzoïque (XI); ce composé réagit avec l'acétone en donnant l'hydrazone correspondante XII et se cyclise sous l'action d'un alcali avec formation du dérivé triazolique XIII.



De même, l'action de la phénylhydrazine sur l'acide dinitré conduit à l'acide 5-nitro-4-phénylhydrazino-2-bromo-benzoïque (XIV), se transformant en dérivé triazolique correspondant XV par chauffage avec l'acide acétique glacial.



Par réduction de l'acide dinitré, nous avons obtenu l'acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque (XVI). Ce composé présente les réactions des o-diamines; il donne avec l'acide acétique glacial, à l'ébullition, un dérivé imidazolique (XVII) et avec l'acide azoteux un dérivé triazolique (XVIII); par condensation avec le diacétyle et le benzile, on obtient les dérivés correspondants de la quinoxaline (XIX et XX).



### Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

#### Acide 4-nitro-2-bromo-benzoïque (I).

*Scheufelen* a obtenu cet acide par bromuration du p-nitro-toluène, puis oxydation du 4-nitro-2-bromo-toluène par l'acide azotique dilué, en tube scellé<sup>1)</sup>. Nous avons procédé de la façon suivante:

Par nitration de l'o-toluidine en milieu sulfurique, d'après *Ullmann et Grether*<sup>2)</sup>, nous avons obtenu le 4-nitro-2-amino-toluène; il est inutile d'isoler ce produit: après la nitration, nous avons ajouté de la glace au mélange et effectué directement la diazotation; puis nous avons versé la solution diazoïque, par petites portions, dans une solution de bromure de cuivre (I) maintenue à 80° environ, en agitant énergiquement; après refroidissement, le 4-nitro-2-bromo-toluène a été extrait par l'éther, puis oxydé par chauffage à reflux pendant dix heures avec une solution diluée de permanganate de potassium. A partir de 30 gr. d'o-toluidine, nous avons obtenu 20 gr. d'acide 4-nitro-2-bromo-benzoïque.

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

On introduit, en agitant, 5 gr. d'acide 4-nitro-2-bromo-benzoïque dans un mélange de 2,5 cm<sup>3</sup> d'acide azotique (d = 1,54) et 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. Après refroidissement, on verse sur de la glace; l'acide dinitré précipite; on essore et lave à l'eau. Rendement: 5,4 gr. On cristallise dans l'eau bouillante.

Longues aiguilles faiblement jaunâtres, fondant à 184°, très solubles dans l'alcool et l'éther. La substance fond sous l'eau chaude.

5,527 mgr. subst. ont donné 0,480 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 713 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 9,62      Trouvé N 9,56%

#### Acide 5-nitro-4-amino-2-bromo-benzoïque (III).

On introduit 3 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque dans 20 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée (à 34 %); l'acide se dissout complètement. On bouche le récipient, laisse reposer quinze heures à la température ordinaire, puis refroidit au moyen d'un mélange réfrigérant (glace et acide chlorhydrique concentré) pendant une demi-

<sup>1)</sup> A. 231, 172 (1885).

<sup>2)</sup> B. 35, 337 (1902).

heure; le sel d'ammonium de l'acide nitro-aminé se dépose peu à peu sous forme de cristaux jaunes. On essore rapidement, dissout dans l'eau chaude et acidifie par l'acide acétique; l'acide nitro-aminé précipite. Rendement: 1 gr. On cristallise dans l'acide acétique dilué.

Petits cristaux jaunes fondant à 264<sup>o</sup>.

2,393 mgr. subst. ont donné 0,216 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5<sup>o</sup>, 752 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 10,73      Trouvé N 10,32%

*Acide 5-nitro-4-acétylamino-2-bromo-benzoïque.*

On chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure 1 gr. d'acide 5-nitro-4-amino-2-bromo-benzoïque, 4 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et 0,5 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis on ajoute de l'eau et chauffe au bain-marie afin de décomposer l'anhydride en excès. Après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique et cristallise dans l'acide acétique dilué, en présence de noir animal.

Cristaux jaune clair, fondant à 205<sup>o</sup>.

2,856 mgr. subst. ont donné 0,222 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24<sup>o</sup>, 757 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 9,24      Trouvé N 8,90%

*Élimination du groupe amino de l'acide 5-nitro-4-amino-2-bromo-benzoïque.*

On dissout 0,9 gr. d'acide nitro-aminé (III) dans 25 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 1%, ajoute 0,24 gr. de nitrite de sodium dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau et introduit la solution, goutte à goutte, dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, en agitant énergiquement et maintenant la température à 0<sup>o</sup>. On agite encore pendant un quart d'heure, puis on filtre rapidement la solution diazoïque, ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique et laisse reposer quelques heures à la température ordinaire. Il se produit tout d'abord un dégagement d'azote, puis l'*acide 5-nitro-2-bromo-benzoïque* (IV) cristallise peu à peu. Afin de purifier le produit, on essore, dissout dans le carbonate d'ammonium dilué, chauffe à l'ébullition avec du noir animal, filtre, précipite par l'acide chlorhydrique et recristallise dans l'eau bouillante.

On obtient ainsi de longues aiguilles presque incolores, fondant à 180<sup>o</sup>. La substance est identique à l'acide 5-nitro-2-bromo-benzoïque obtenu par nitration de l'acide o-bromo-benzoïque (voir ci-dessous). En effet, les deux produits fondent à la même température et il en est de même de leur mélange.

*Nitration de l'acide o-bromo-benzoïque.*

*Scheufelen*<sup>1)</sup> a obtenu l'*acide 5-nitro-2-bromo-benzoïque* (IV) par oxydation du 5-nitro-2-bromo-toluène; *Hübner* et *Burghard*<sup>2)</sup>, puis *Zincke* et *Rhalis*<sup>3)</sup> ont obtenu le même acide en traitant l'acide o-bromo-benzoïque par l'acide azotique fumant. Nous avons procédé de la façon suivante<sup>4)</sup>:

On dissout 5 gr. d'acide o-bromo-benzoïque dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et ajoute par petites portions, en agitant, un mélange de 2 cm<sup>3</sup> d'acide azotique

1) A. **231**, 181 (1885).

3) A. **198**, 110 (1879).

2) B. **8**, 560 (1875).

4) En collaboration avec M. *Georges Genon*.

( $d = 1,52$ ) et 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer quelques heures, puis verse sur de la glace; l'acide nitré précipite; on cristallise dans l'eau bouillante. Rendement: 3,5 gr., soit 57%.

*Acide 5-nitro-4-anilino-2-bromo-benzoïque* (V).

(Acide 6-nitro-3-bromo-diphénylamine-4-carboxylique.)

On chauffe au bain-marie, pendant une demi-heure, 1 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque finement pulvérisé, 0,5 gr. de carbonate de potassium calciné et 5 cm<sup>3</sup> d'aniline fraîchement distillée. Après refroidissement, on dilue avec un peu d'éther, essore le produit de condensation, lave avec de l'éther, puis triture dans un mortier avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 1 gr. On cristallise dans l'alcool.

Aiguilles orangées fondant à 253,5<sup>o</sup>.

3,120 mgr. subst. ont donné 0,226 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23<sup>o</sup>, 750 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br    Calculé N 8,31    Trouvé N 8,24%

*Acides 5-nitro-2,4-dianilino-benzoïque* (VI) et *4,4'-dinitro-5,5'-dianilino-diphényle-2,2'-dicarboxylique* (VII).

On chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes 3 gr. d'acide 5-nitro-4-anilino-2-bromo-benzoïque, 24 cm<sup>3</sup> d'aniline fraîchement distillée, 2 gr. de carbonate de potassium calciné et un peu de poudre de cuivre. Après refroidissement, on traite par l'acide chlorhydrique dilué, afin d'éliminer l'aniline en excès. On obtient ainsi un mélange des acides 5-nitro-2,4-dianilino-benzoïque et 4,4'-dinitro-5,5'-dianilino-diphényle-2,2'-dicarboxylique, que l'on sépare d'après la méthode précédemment décrite<sup>1)</sup>.

Les deux acides ainsi obtenus sont identiques aux composés correspondants obtenus à partir de l'acide 5-nitro-4-anilino-2-chloro-benzoïque; en effet, les points de fusion sont identiques à ceux indiqués précédemment<sup>1)</sup> et les mélanges respectifs fondent sans aucun abaissement.

*Acide 5-nitro-4-oxy-2-bromo-benzoïque* (VIII).

On chauffe pendant une heure, à l'ébullition, 1 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque avec 10 cm<sup>3</sup> de soude caustique 2 n.; après refroidissement, on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré; il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses, provenant de la décomposition du nitrite de sodium formé pendant la réaction, et l'acide hydroxylé précipite. Rendement: 0,7 gr. On cristallise dans l'eau bouillante, en présence de noir animal.

Longues aiguilles presque incolores, fondant à 221<sup>o</sup>.

3,460 mgr. subst. ont donné 0,163 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 753 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>NBr    Calculé N 5,40    Trouvé N 5,40%

<sup>1)</sup> Helv. 20, 1412 (1937).

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

On dissout 1,25 gr. de potasse caustique dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, ajoute 2,5 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-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 met l'acide en liberté par addition d'acide chlorhydrique. Rendement: 1 gr. On cristallise dans l'alcool méthylique.

Longues aiguilles aplaties presque incolores, fondant à 250°.

3,088 mgr. subst. ont donné 0,137 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 752 mm.)

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NBr    Calculé N 5,08    Trouvé N 5,06%

*Acide 5-nitro-4-diméthylamino-2-bromo-benzoïque (X).*

On dissout 2 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque dans 4 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de diméthylamine à 33 %, puis on chauffe quelques minutes au bain-marie; après refroidissement, on dilue avec de l'eau et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement: 1,5 gr. On cristallise dans l'alcool dilué, en présence de noir animal.

Paillettes jaunes, fondant à 232° avec décomposition.

2,358 mgr. subst. ont donné 0,199 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5°, 758 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br    Calculé N 9,69    Trouvé N 9,72%

*Acide 5-nitro-4-hydrazino-2-bromo-benzoïque (XI).*

On dissout 2,5 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool et introduit 2 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque; la réaction se produit spontanément, avec dégagement de chaleur; on chauffe ensuite au bain-marie pendant quelques minutes. On obtient ainsi le sel d'hydrazine du nouvel acide, sous la forme d'un précipité cristallin rouge brique; on essore après refroidissement; rendement: 1,5 gr.

Le sel d'hydrazine se dissout très facilement dans l'eau et difficilement dans l'alcool; il est difficile de l'obtenir cristallisé: nous y avons réussi en utilisant comme dissolvant de l'alcool additionné d'une faible quantité d'eau. Petits cristaux rouges, fondant à 167° avec décomposition.

Nous n'avons pas réussi à obtenir l'acide libre à l'état pur, car il s'est décomposé lors des essais de cristallisation; nous l'avons caractérisé par son dérivé acétylé.

*Acide 5-nitro-4-acétylhydrazino-2-bromo-benzoïque.*

On introduit 0,75 gr. de sel d'hydrazine de l'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-bromo-benzoïque dans 3,5 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, en agitant; l'acétylation se produit immédiatement. On ajoute beaucoup d'eau, agite quelque temps et essore le précipité. Rendement: 0,7 gr. On cristallise dans l'acide acétique dilué.

Petites aiguilles jaunes, fondant à 263,5°, solubles dans le carbonate de sodium dilué avec une coloration violette.

2,278 mgr. subst. ont donné 0,253 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 764 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br    Calculé N 13,21    Trouvé N 12,83%

*2-Nitro-5-bromo-4-carboxy-phénylhydrazone de l'acétone (XII).*

On chauffe à l'ébullition pendant deux heures 0,5 gr. de sel d'hydrazine de l'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-bromo-benzoïque avec 20 cm<sup>3</sup> d'acétone. Après refroidissement, on précipite par l'eau et essore. Rendement: 0,4 gr. On cristallise dans l'acétone.

Prismes orangés, fondant à 244° avec décomposition.

2,373 mgr. subst. ont donné 0,373 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 752 mm.)

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br      Calculé N 13,29      Trouvé N 13,12%

*Acide 6-bromo-3-oxo-benzotriazole-5-carboxylique (XIII).*

On chauffe au bain-marie, pendant un quart d'heure, 0,5 gr. de sel d'hydrazine de l'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-bromo-benzoïque et 10 cm<sup>3</sup> de carbonate de sodium 2 n.; la solution, primitivement rouge, devient brune; après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 0,3 gr. On cristallise dans l'eau bouillante, en présence de noir animal, et recristallise à plusieurs reprises dans l'alcool dilué.

Petites aiguilles légèrement brunâtres, déflagrant à 211° sans fondre.

2,109 mgr. subst. ont donné 0,300 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 748 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br      Calculé N 16,28      Trouvé N 15,98%

*Acide 5-nitro-4-phénylhydrazino-2-bromo-benzoïque (XIV).*

(Acide 2-nitro-5-bromo-hydrazobenzène-4-carboxylique.)

On dissout 2,5 gr. de phénylhydrazine dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool, introduit 5 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque et chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure; après refroidissement, on précipite par l'eau et essore. Rendement: 5,5 gr. On cristallise dans l'alcool dilué.

Longues aiguilles rouges. Si l'on chauffe très rapidement, la substance fond vers 180°, mais si l'on chauffe lentement, elle devient jaune brun entre 170 et 175° et fond seulement à 231°.

2,819 mgr. subst. ont donné 0,286 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 758 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br      Calculé N 11,93      Trouvé N 11,71%

*Acide 2-phényl-6-bromo-benzotriazole-3-oxo-5-carboxylique (XV).*

On chauffe à l'ébullition, pendant deux heures, 3 gr. d'acide 5-nitro-4-phénylhydrazino-2-bromo-benzoïque avec 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial; après refroidissement, on précipite par l'eau. Rendement: 1,5 gr. On cristallise dans l'alcool dilué.

La substance forme soit des aiguilles jaune orangé, soit des agglomérations de petites aiguilles jaune clair; les deux formes fondent à 236°.

2,210 mgr. subst. ont donné 0,251 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 715 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br      Calculé N 12,57      Trouvé N 12,53%

*Acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque (XVI).*

Dans un appareil muni d'un agitateur mécanique, on dissout 45 gr. de chlorure d'étain(II) dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique con-

centré et, en chauffant et agitant continuellement, on introduit par petites portions 5 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque. On laisse alors refroidir, tout en continuant à agiter; le chlorostannate de l'acide diaminé cristallise. On essore, lave avec un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique concentré et d'eau, et sèche. Le produit parfaitement sec est traité par l'eau bouillante; par suite d'hydrolyse, l'hydroxyde d'étain précipite, tandis que le dichlorhydrate passe en solution; on filtre, puis ajoute au filtrat de l'acide chlorhydrique concentré; le *dichlorhydrate* cristallise sous forme de petites aiguilles roses; rendement: 2,7 gr.

En dissolvant le dichlorhydrate dans un peu d'eau chaude et ajoutant une solution chaude d'acétate de sodium, on obtient l'acide diaminé libre sous forme d'aiguilles incolores, qui s'oxydent presque immédiatement à l'air en donnant un produit noir; c'est pourquoi nous avons renoncé à isoler l'acide diaminé et l'avons caractérisé par son dérivé diacétylé.

*Acide 4,5-diacétylamino-2-bromo-benzoïque.*

On chauffe au bain-marie, pendant une heure, 1,5 gr. de dichlorhydrate d'acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque, 15 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre, puis on ajoute 30 cm<sup>3</sup> d'eau et évapore à sec au bain-marie; on traite le résidu par l'eau froide et essore. Rendement: 1,8 gr. On cristallise dans l'alcool.

Petits cristaux incolores, fondant à 257°.

2,628 mgr. subst. ont donné 0,206 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24,5°, 760 mm.)

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 8,89      Trouvé N 9,00%

*Acide 6-bromo-2-méthyl-benzimidazole-5-carboxylique (XVII).*

On chauffe à l'ébullition, pendant trois heures, 1,5 gr. de dichlorhydrate d'acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque, 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et 1,1 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis on évapore au bain-marie jusqu'à petit volume et précipite par l'eau. Rendement: 1,8 gr. On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal.

Petites aiguilles groupées, incolores, fondant à 323°.

2,790 mgr. subst. ont donné 0,255 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 758 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 10,98      Trouvé N 10,47%

*Acide 6-bromo-benzotriazole-5-carboxylique (XVIII).*

On dissout 1 gr. de dichlorhydrate d'acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante, ajoute 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, refroidit jusqu'à 15° environ et introduit, par petites portions, une solution de 0,25 gr. de nitrite de sodium dans 2,5 cm<sup>3</sup> d'eau; le dérivé triazolique ne tarde pas à précipiter. Rendement: 0,8 gr. On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal.

Petites aiguilles incolores, fondant vers 325° avec décomposition.

4,015 mgr. subst. ont donné 0,635 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 715 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br      Calculé N 17,36      Trouvé N 17,51%



*Acide 7-bromo-2,3-diméthyl-quinoxaline-6-carboxylique* (XIX).

On dissout 1,5 gr. de dichlorhydrate d'acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante et ajoute, en une fois, une solution chaude de 0,5 gr. de diacétyle dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau; le produit de condensation précipite immédiatement. On essore après refroidissement. Rendement: 0,9 gr. On cristallise dans l'alcool.

Petites aiguilles incolores, fondant à 278° avec décomposition.

3,296 mgr. subst. ont donné 0,274 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 766 mm.)

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 9,97      Trouvé N 9,66%

*Acide 7-bromo-2,3-diphényl-quinoxaline-6-carboxylique* (XX).

On met en suspension 1,8 gr. de dichlorhydrate d'acide 4,5-diamino-2-bromo-benzoïque et 2 gr. d'acétate de sodium anhydre dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, ajoute en une fois une solution chaude de 1,7 gr. de benzile dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et chauffe à l'ébullition pendant une heure. On acidifie alors par l'acide chlorhydrique dilué, précipite par l'eau et essore. Rendement: 3,7 gr. On purifie par dissolution dans la soude caustique diluée, ébullition avec du noir animal, précipitation par l'acide chlorhydrique, puis cristallisation dans l'acide acétique glacial.

Petites aiguilles incolores, fondant à 234,5°.

2,682 mgr. subst. ont donné 0,162 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5°, 758 mm.)

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br      Calculé N 6,91      Trouvé N 6,96%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique  
de l'Université.

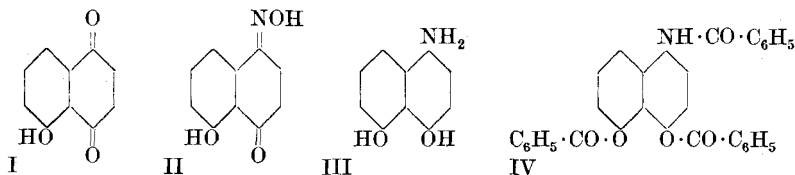
### 23. Sur l'oximation de la juglone

par Henri Goldstein et Philippe Grandjean.

(24 XII 42)

En traitant la juglone ou 5-oxy-1,4-naphtoquinone (I) par l'hydroxylamine, en milieu acide, *Bernthsen* et *Semper*<sup>1)</sup> ont obtenu un oxime dont la constitution exacte est restée indéterminée, les auteurs n'ayant pas recherché si la réaction avait eu lieu en position 1 ou 4.

Nous avons prouvé que l'oxime correspond à la formule II; l'oximation a donc lieu en position 1.



<sup>1)</sup> B. 18, 208 (1885); 20, 940 (1887).