

113. Contribution à l'étude du nitrile et de l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïques

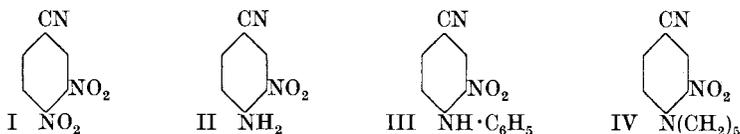
par Henri Goldstein et Roland Voegeli.

(10 V 43)

Dans notre précédente communication¹⁾, nous avons montré que, chez l'acide 3,4-dinitro-benzoïque, le groupe nitro situé en position 4 est mobile et nous avons admis qu'il s'agit d'une propriété générale des dérivés 3,4-dinitrés possédant en position 1 un substituant de second ordre.

Afin d'apporter de nouveaux faits en faveur de cette conception, nous avons entrepris l'étude du 3,4-dinitro-benzonitrile (I).

Ce composé était inconnu; pour le préparer, l'application de la réaction de *Sandmeyer* à la 3,4-dinitro-aniline ne nous ayant pas donné de résultat satisfaisant, nous avons eu recours à la méthode de *Michaelis* et *Siebert*²⁾, qui consiste à traiter l'amide correspondante par le chlorure de thionyle; l'action de ce réactif sur la 3,4-dinitro-benzamide nous a conduit au nitrile cherché.



En soumettant le 3,4-dinitro-benzonitrile à l'action de l'ammoniaque, de l'aniline et de la pipéridine, nous avons obtenu respectivement les composés II, III et IV. Ces composés étaient connus et leur constitution est établie avec certitude; leur obtention à partir du 3,4-dinitro-benzonitrile prouve, chez ce composé, la mobilité du groupe nitro situé en position 4. La règle que nous avons rappelée au début de la présente communication se trouve ainsi confirmée.

Par chauffage avec de la soude caustique diluée, le nitrile se transforme en acide 3-nitro-4-oxy-benzoïque (V); il se produit donc simultanément le remplacement du groupe nitro situé en 4 par un groupe hydroxyle et la saponification de la fonction nitrile.

D'autre part, nous désirions étudier d'une manière analogue l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (VI), décrit récemment par *Chardonnens* et *Heinrich*³⁾. Le rendement obtenu par ces auteurs étant très faible, nous avons préféré utiliser la méthode de préparation des aldéhydes de *Thiele* et *Winter*⁴⁾: le 3,4-dinitro-toluène, traité par l'anhydride chro-

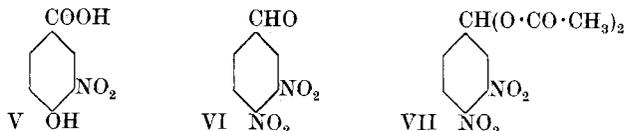
¹⁾ Helv. **26**, 475 (1943).

³⁾ Helv. **22**, 1482 (1939).

²⁾ A. **274**, 312 (1893).

⁴⁾ A. **311**, 353 (1900).

mique en présence d'anhydride acétique, a été transformé en diacétate de 3,4-dinitro-benzylidène (VII), qui a donné par saponification l'aldéhyde VI.



En chauffant l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque avec de la soude caustique diluée, nous avons constaté la formation de nitrite de sodium, ce qui prouve la présence d'un groupe nitro mobile; toutefois, nous n'avons pas réussi à isoler et à caractériser le produit de la réaction. Nous attribuons cet échec au fait que la fonction aldéhydique entre aussi en réaction, ce qui conduit à un mélange compliqué. De même, l'action de l'aniline et de la phénylhydrazine, en présence de carbonate de potassium, ne nous a pas donné de résultat décisif permettant d'affirmer la mobilité du groupe nitro situé en position 4.

Partie expérimentale.

3, 4-Dinitro-benzonitrile (I).

On chauffe au bain-marie, à l'ébullition, 8,5 gr. de 3,4-dinitro-benzamide¹⁾ et 50 cm³ de chlorure de thionyle jusqu'à dissolution complète (durée: environ six heures); si la solution n'est pas limpide, on filtre sur un filtre en verre poreux; pour éliminer le réactif en excès, on évapore sous pression réduite et introduit finalement le produit brut dans un dessiccateur garni de potasse caustique. Rendement: 7,1 gr., soit 91%. On purifie par cristallisation dans l'alcool contenant un peu d'eau.

Aiguilles légèrement jaunâtres, fondant à 92° (corr.), difficilement solubles dans l'eau chaude et l'éther de pétrole, facilement dans l'alcool, le benzène et l'éther.

3,530 mgr. subst. ont donné 0,686 cm³ N₂ (20°, 737 mm.)

C₇H₃O₄N₃ Calculé N 21,77 Trouvé N 21,96%

Par chauffage avec un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré, d'acide acétique glacial et d'eau, le nitrile est saponifié en régénérant l'acide 3,4-dinitro-benzoïque, avec un rendement quantitatif. Traité par la soude caustique diluée, à chaud, le nitrile se transforme en acide 3-nitro-4-oxy-benzoïque (V)²⁾.

3-Nitro-4-amino-benzonitrile (II).

On dissout 0,48 gr. de 3,4-dinitro-benzonitrile dans 2 cm³ d'alcool chaud, refroidit et ajoute 5 cm³ d'ammoniaque concentrée. On laisse reposer six heures à la température ordinaire, essore le précipité et lave à l'eau. Rendement: 0,31 gr., soit 76%. On cristallise dans un peu d'alcool.

Les propriétés du produit obtenu correspondent à celles du 3-nitro-4-amino-benzonitrile³⁾: l'identification a été effectuée par le p. de f. et la transformation par saponification en acide 3-nitro-4-amino-benzoïque.

¹⁾ Helv. **26**, 478 (1943).

²⁾ Cf. *Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, **10**, 181.

³⁾ *Borsche*, *Stackmann* et *Makaroff-Semljanski*, B. **49**, 2232 (1916).

3-Nitro-4-anilino-benzonitrile (III).

(2-Nitro-4-cyano-diphénylamine.)

On broie 0,48 gr. de 3,4-dinitro-benzonitrile avec 0,2 gr. de carbonate de potassium anhydre et introduit ce mélange dans 2 cm³ d'aniline fraîchement distillée; la réaction, qui commence déjà à froid, est terminée par chauffage au bain-marie pendant une demi-heure. Après refroidissement, on reprend par l'éther, lave à plusieurs reprises avec de l'eau pour éliminer complètement le nitrite de potassium formé par la réaction, puis traite par l'acide chlorhydrique dilué afin d'éliminer l'aniline en excès. La solution étherée est alors séchée avec du sulfate de sodium anhydre, puis l'éther est chassé par distillation. Le rendement est presque quantitatif. On purifie par cristallisation dans l'alcool.

Les propriétés du produit correspondent à celles du 3-nitro-4-anilino-benzonitrile¹⁾.

3-Nitro-4-pipéridino-benzonitrile (IV).

On introduit 0,48 gr. de 3,4-dinitro-benzonitrile dans 2 cm³ de pipéridine pure et chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure. Après refroidissement, on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué; il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses et le produit de condensation se dépose. On essore, puis lave avec de l'acide acétique dilué. Rendement: 0,35 gr., soit 72%. On cristallise dans l'alcool.

Les propriétés du produit correspondent à celles du 3-nitro-4-pipéridino-benzonitrile²⁾; l'identification a été effectuée par le p. de f. et la transformation par saponification en acide 3-nitro-4-pipéridino-benzoïque.

Diacétate de 3,4-dinitro-benzylidène (VII).

Dans un récipient muni d'un agitateur mécanique, on dissout 11 gr. de 3,4-dinitro-toluène³⁾ dans un mélange de 80 cm³ d'anhydride acétique et 18 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on introduit, dans l'espace d'une heure et demie, 20 gr. d'anhydride chromique pulvérisé, en maintenant la température entre 10 et 12° (maximum 15°) et en agitant énergiquement; on continue à agiter pendant quatre à cinq heures, puis on ajoute 100 gr. de glace et 50 cm³ d'eau et agite encore jusqu'à fusion complète de la glace; le diacétate précipite. Après avoir laissé reposer jusqu'au lendemain, on essore, lave à l'eau, sèche sur une assiette poreuse, puis lave avec un peu d'éther. Rendement: 6,5 gr., soit 36%. On purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Cristaux presque incolores, fondant à 94—95° (corr.), peu solubles dans l'eau chaude et l'éther, très solubles dans l'alcool chaud.

12,930 mgr. subst. ont donné 1,117 cm³ N₂ (25°, 716 mm.)

C₁₁H₁₀O₈N₂ Calculé N 9,40 Trouvé N 9,32%

Le composé réagit immédiatement, à froid, avec une solution benzénique de phénylhydrazine, en donnant la phénylhydrazone de l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (voir ci-dessous).

¹⁾ Schöpf, B. 23, 3442 (1890).

²⁾ Borsche, Stackmann et Makaroff-Semljanski, B. 49, 2231 (1916).

³⁾ Cf. Helv. 26, 477 (1943).

Aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque (VI).

On chauffe à l'ébullition, à reflux pendant une heure et demie, 1 gr. de diacétate de 3,4-dinitro-benzylidène avec un mélange de 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 20 cm³ d'eau; l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque se sépare sous la forme d'une masse huileuse jaune clair, qui se solidifie peu à peu à la glacière. Le lendemain, on essore, lave à l'eau et sèche sur une assiette poreuse. Le rendement est quantitatif: 0,6 gr.

Par cristallisation dans la ligroïne additionnée d'un peu de benzène, nous avons obtenu des cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 64° (corr.); les propriétés observées sont en bonne concordance avec les données de *Chardonnens* et *Heinrich*¹⁾.

Comme nous l'avons déjà signalé dans la partie théorique, en chauffant l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque avec de la soude caustique diluée, nous avons constaté la formation de nitrite de sodium, mais nous n'avons pas réussi à séparer les produits de la réaction; de même, en chauffant l'aldéhyde avec de l'aniline, en présence de carbonate de potassium anhydre, nous avons constaté le remplacement d'un groupe nitro par un groupe anilino et la transformation de la fonction aldéhydique en anile correspondante, mais nous n'avons pas réussi à isoler le produit à l'état pur.

Nous avons examiné d'une façon plus détaillée l'action de la phénylhydrazine sur l'aldéhyde 3,4-dinitro-benzoïque:

a) A froid, en solution benzénique, nous avons obtenu, conformément aux indications de *Chardonnens* et *Heinrich*, la *phénylhydrazone* correspondante. Le produit a été recristallisé dans l'acide acétique glacial; p. de f. 187,5—189,5° (corr.).

b) En chauffant avec un excès de phénylhydrazine, en solution benzénique, pendant une heure à l'ébullition, nous avons obtenu la même phénylhydrazone, avec un rendement de 70%. Chez la phénylhydrazone, la mobilité du groupe nitro est donc très faible, probablement par suite de la faible solubilité de la substance.

c) En chauffant avec un excès de phénylhydrazine, en solution alcoolique, en présence de carbonate de potassium anhydre, nous avons constaté la formation de nitrite de potassium; l'élimination, au moins partielle, d'un groupe nitro s'est donc produite; mais nous n'avons pas réussi à isoler un composé défini.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

¹⁾ Helv. **22**, 1482 (1939).