

## Zusammenfassung.

Es wurden die Absorptionsspektren von Indigo, Thioindigo, einigen Oxyanthrachinonen und Azinen in saurer und zum Teil alkalischer Lösung aufgenommen und die durch Salzbildung bedingten Verschiebungen diskutiert.

Zur weiteren Charakterisierung der Farbstoffe wurden die Quotienten  $\eta$  aus der Frequenz des Hauptmaximums  $\nu_{\max}$   $10^{-14}$  der Absorption und dem Redoxpotential ( $\varepsilon^0 + 0,089$ ) Volt bei pH 1,50 gebildet. Es konnte gezeigt werden, dass diese Quotienten für Gruppen homologer Farbstoffe, welche nach *H. Kuhn* einen kleinen Störparameter  $V_0$  aufweisen, also eine geringe Störung der Absorption des Elektronengases durch die Substituenten in der Molekel zeigen, ähnliche bis nahezu konstante  $\eta$ -Werte aufweisen.

Bei den Oxyanthrachinonen dagegen, welche unter dem verschiedenartigen Einfluss der vorhandenen Hydroxylgruppen grosse und stark verschiedene Störparameter  $V_0$  benötigen, zeigen die  $\eta$ -Werte grosse und individuelle Unterschiede, die sich zur Charakterisierung einzelner Glieder dieser Gruppe eignen.

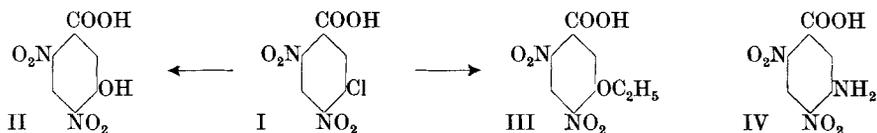
Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

### 184. Quelques produits de transformation de l'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque

par Henri Goldstein et Roger Stamm.

(12 V 52)

Dans l'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque (I)<sup>1)</sup>, les deux groupes nitro situés en ortho et para par rapport à l'atome de chlore rendent celui-ci mobile; ainsi, sous l'action d'un alcali dilué, cet atome est remplacé par un groupe hydroxyle et on obtient l'acide dinitro-4,6-hydroxy-3-benzoïque (II).

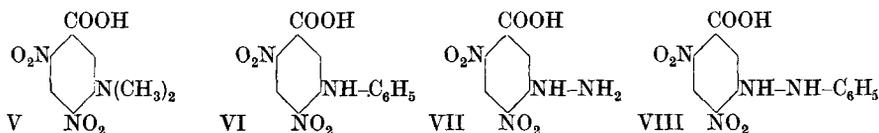


Nous avons déjà décrit<sup>1)</sup> le remplacement de l'atome de chlore par un groupe méthoxyle sous l'action de la potasse caustique en

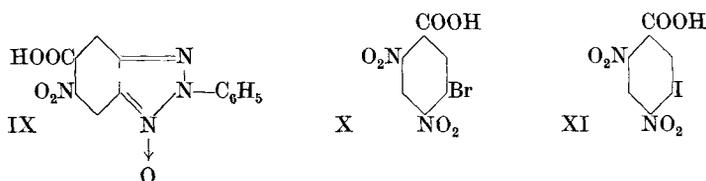
<sup>1)</sup> Helv. **35**, 1330 (1952).

solution méthanolique; en opérant en solution éthanolique, on obtient de même l'acide dinitro-4,6-éthoxy-3-benzoïque (III).

D'une manière analogue, en traitant l'acide I par l'ammoniaque, la diméthylamine, l'aniline, l'hydrazine et la phénylhydrazine, on obtient respectivement les composés IV–VIII.

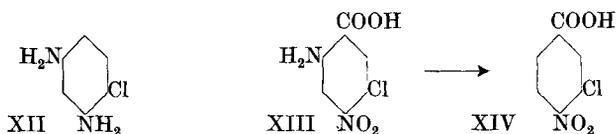


Par chauffage avec l'acide acétique glacial, le composé VIII se cyclise en donnant le dérivé triazolique IX.



A partir de l'acide IV, nous avons obtenu par voie diazoïque l'acide dinitro-4,6-bromo-3-benzoïque (X) et le dérivé iodé correspondant XI.

La réduction de l'acide I par le chlorure stanneux, en milieu chlorhydrique, ne nous a pas conduits à l'acide diaminé correspondant, mais nous avons isolé uniquement de la chloro-4-phénylène-diamine-1,3 (XII); la réduction est donc accompagnée d'une décarboxylation.



D'autre part, nous avons étudié l'hydrogénation catalytique de l'acide I, en présence de nickel de *Raney*. Nous avons constaté qu'il est facile de réduire l'un des deux groupes nitro, en interrompant l'opération après l'absorption de la quantité théorique d'hydrogène, et nous avons obtenu ainsi l'acide nitro-4-amino-6-chloro-3-benzoïque (XIII) qui était inconnu; pour établir la constitution de ce composé, nous avons éliminé le groupe amino par réaction diazoïque et nous avons obtenu l'acide nitro-4-chloro-3-benzoïque (XIV)<sup>1)</sup>; ainsi, par réduction partielle de l'acide I, c'est le groupe nitro-6 qui est réduit de préférence à celui situé en 4. En effectuant l'hydrogénation avec une plus grande quantité d'hydrogène, nous n'avons pas réussi à isoler l'acide diaminé correspondant, par suite d'une décomposition.

<sup>1)</sup> Helv. **34**, 1354 et 1862 (1951).

## Partie expérimentale.

Tous les F. ont été corrigés.

*Acide dinitro-4,6-hydroxy-3-benzoïque* (II). On chauffe 1 h. au bain-marie 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque avec 10 cm<sup>3</sup> de soude caustique 2-n.; après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique concentré. Rendement 0,5 g (54%). On cristallise dans l'eau bouillante. Les propriétés correspondent aux données de *Schmitt*<sup>1)</sup> et de *Schaefer*<sup>2)</sup>.

*Acide dinitro-4,6-éthoxy-3-benzoïque* (III). On dissout 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque dans quelques cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu, ajoute 0,5 g de potasse caustique dissous dans 12 cm<sup>3</sup> du même solvant, puis chauffe 1 min. au bain-marie; par refroidissement, la solution se prend en masse, par suite de la cristallisation du sel de potassium de l'acide III, de couleur orangée. On essore, dissout dans un peu d'eau chaude et précipite par l'acide chlorhydrique concentré. Rendement 0,9 g (86%). On cristallise dans l'eau bouillante.

2,700 mg subst. ont donné 0,266 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 728 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (256,17) Calculé N 10,94% Trouvé N 10,96%

Aiguilles incolores, F. 170°, difficilement solubles dans le benzène, plus facilement dans l'eau et l'éther, très facilement dans l'alcool chaud.

*Acide dinitro-4,6-amino-3-benzoïque* (IV). On chauffe en tube scellé 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque avec 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée, au bain-marie, pendant 1½ h.; par refroidissement, le sel d'ammonium de l'acide IV cristallise; on essore, dissout dans l'eau bouillante et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement 0,81 g (88%). On cristallise dans l'eau bouillante. La réaction peut aussi être effectuée à la température ordinaire, en vase ouvert, mais le rendement est plus faible. Les propriétés correspondent aux données de *Gina*<sup>3)</sup>.

*Acide dinitro-4,6-acétamino-3-benzoïque*. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète (environ 20 min.) 0,5 g d'acide dinitro-4,6-amino-3-benzoïque, 4 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et 0,2 g de chlorure de zinc anhydre, puis on ajoute quelques cm<sup>3</sup> d'eau et chauffe 10 min. au bain-marie afin de décomposer l'anhydride en excès. Rendement 82%. On cristallise dans l'acide acétique à 30%.

2,616 mg subst. ont donné 0,367 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 723 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (269,17) Calculé N 15,61% Trouvé N 15,71%

Aiguilles jaune pâle, F. 203° avec déc., solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'eau et l'éther.

*Acide dinitro-4,6-diméthylamino-3-benzoïque* (V). On chauffe 10 min. au bain-marie 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque avec 2 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de diméthylamine à 33%; le sel de diméthylamine de l'acide V se dépose par refroidissement. On essore, dissout dans un peu d'eau et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement 1 g (97%). On cristallise dans l'alcool dilué.

2,524 mg subst. ont donné 0,374 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 728 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (255,19) Calculé N 16,47% Trouvé N 16,54%

Paillettes jaune d'or, F. 200° avec déc., solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, l'éther et le benzène.

*Acide dinitro-4,6-anilino-3-benzoïque* (VI) (acide dinitro-4,6-diphénylamine-carboxylique-3). On chauffe 30 min. au bain-marie 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque avec 5 cm<sup>3</sup> d'aniline; la solution se prend en masse, par suite de la cristallisation du sel d'aniline de l'acide VI, de couleur orangée. Après refroidissement, on ajoute 40 cm<sup>3</sup> d'éther, essore, dissout dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement 1,15 g (91%). On cristallise dans l'alcool dilué.

3,600 mg subst. ont donné 0,430 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (303,23) Calculé N 13,86% Trouvé N 13,25%

<sup>1)</sup> C. 1939 I, 2534.

<sup>2)</sup> C. 1939 I, 2535.

<sup>3)</sup> G. 45 I, 357 (1915).

Petits prismes rouge orangé, F. 226° avec déc., difficilement solubles dans l'eau, le benzène, le chloroforme et la ligroïne, plus facilement dans l'alcool et l'acide acétique glacial, très facilement dans l'acétone et le dioxane.

*Acide dinitro-4,6-hydrazzino-3-benzoïque* (VII) (acide dinitro-4,6-phénylhydrazine-carboxylique-3). On chauffe 10 min. à reflux 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque, 15 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 0,5 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine; le sel d'hydrazine de l'acide VII précipite. Après refroidissement, on essore, dissout dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement 0,875 g (89%). On cristallise dans l'alcool.

3,120 mg subst. ont donné 0,642 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 719 mm)  
 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (242,15) Calculé N 23,14% Trouvé N 22,76%

Petits cristaux rouge orangé, F. 209° avec déc., solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide acétique glacial, peu solubles dans le benzène et l'éther.

*Dinitro-4,6-carboxy-3-phénylhydrazone de l'acétone*. On chauffe 3 h. à reflux 0,62 g d'acide dinitro-4,6-hydrazzino-3-benzoïque avec 25 cm<sup>3</sup> d'acétone, puis précipite en ajoutant 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Rendement 0,66 g (91%). On cristallise dans l'éther acétique.

2,818 mg subst. ont donné 0,505 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (282,21) Calculé N 19,86% Trouvé N 19,87%

Aiguilles jaune d'or, F. 227—229° avec déc., difficilement solubles dans l'eau bouillante et le chloroforme, plus facilement dans l'alcool et l'éther acétique, très facilement dans l'acétone et le dioxane.

*Dinitro-4,6-carboxy-3-phénylhydrazone du benzaldéhyde*. On chauffe 10 min. au bain-marie 1 g d'acide dinitro-4,6-hydrazzino-3-benzoïque, 30 cm<sup>3</sup> de dioxane et 0,6 g d'aldéhyde benzoïque, puis précipite en ajoutant 300 cm<sup>3</sup> d'eau. Rendement 1 g (73%). On cristallise dans l'éther acétique, en présence de noir animal.

2,854 mg subst. ont donné 0,433 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 728 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (330,25) Calculé N 16,98% Trouvé N 16,87%

Aiguilles orangées, F. 263° avec déc., solubles dans l'éther acétique et l'acétone, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

*Acide dinitro-4,6-phénylhydrazino-3-benzoïque* (VIII) (acide dinitro-4,6-hydrazobenzène-carboxylique-3). On chauffe 5 min. au bain-marie 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque et 10 cm<sup>3</sup> de phénylhydrazine; après refroidissement, on dilue avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther et essore. Le produit solide est dissous rapidement dans un grand volume d'eau bouillante, puis on refroidit immédiatement. Rendement 0,9 g (70%). On recristallise dans l'eau bouillante, en opérant rapidement afin d'éviter une décomposition. Les propriétés correspondent aux données de *Giua*<sup>1)</sup>.

*Acide phényl-2-nitro-6-benzotriazole-oxyde-1-carboxylique-5* (IX). On chauffe 2 h. à reflux 0,5 g d'acide dinitro-4,6-phénylhydrazino-3-benzoïque avec 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, puis on dilue avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau. Après un repos de quelques heures, on essore. Rendement 0,3 g (64%). On cristallise dans l'acide acétique glacial, en présence de noir animal.

2,380 mg subst. ont donné 0,387 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 733 mm)  
 C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (300,23) Calculé N 18,66% Trouvé N 18,15%

Petits cristaux jaunes, F. 248° avec déc. Le composé a déjà été obtenu, par une méthode analogue, par *Giua*<sup>2)</sup>, qui indique F. 244° avec déc.

*Acide dinitro-4,6-bromo-3-benzoïque* (X). On dissout 2 g d'acide dinitro-4,6-amino-3-benzoïque dans 36 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, puis ajoute lentement 36 cm<sup>3</sup> d'eau, en refroidissant à l'eau courante, ce qui provoque une précipitation partielle; on introduit alors par petites portions, à la température ordinaire, 0,7 g de nitrite de sodium solide, en agitant, puis on laisse reposer jusqu'à dissolution complète (environ 20 min.).

<sup>1)</sup> G. 48 II, 15 (1918).

<sup>2)</sup> G. 48 II, 16 (1918); pour la constitution, voir G. 53, 165 (1923) et *Beilstein's Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., 1. Ergänzungswerk 26, 88.

La solution diazoïque est introduite lentement et en agitant dans une solution de bromure cuivreux maintenue à 80°, puis on ajoute 80 cm<sup>3</sup> d'eau et essore après refroidissement. Le produit est traité par une solution d'hydrogencarbonate de sodium, en excès; on filtre, puis précipite par l'acide chlorhydrique. On cristallise dans l'eau ou l'alcool dilué, en présence de noir animal.

2,805 mg subst. ont donné 1,850 mg AgBr

$C_7H_3O_6N_2Br$  (291,03) Calculé Br 27,46% Trouvé Br 28,07%

Aiguilles jaune pâle, F. 190—191° après un fort suintement, difficilement solubles dans le benzène et le chloroforme, plus facilement dans l'eau bouillante et l'éther, très facilement dans l'alcool, l'acétone, l'éther acétique et le dioxane.

*Ester méthylique.* On chauffe 6 h. à reflux 0,3 g d'acide dinitro-4,6-bromo-3-benzoïque, 3 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu et 0,3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, puis on précipite par l'eau. Rendement 81%. On cristallise dans le méthanol dilué.

4,620 mg subst. ont donné 0,367 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23,5°, 733 mm)

$C_8H_5O_6N_2Br$  (305,05) Calculé N 9,18% Trouvé N 8,82%

Paillettes ou aiguilles aplaties faiblement jaunâtres, F. 107°, facilement solubles dans le méthanol et l'éthanol, plus difficilement dans l'éther, peu solubles dans l'eau chaude.

*Acide dinitro-4,6-iodo-3-benzoïque* (XI). On diazote 2 g d'acide dinitro-4,6-amino-3-benzoïque d'après le mode opératoire décrit ci-dessus pour le dérivé bromé correspondant, puis on verse la solution sur un peu de glace pilée et ajoute en agitant 7 g d'iode de potassium dissous dans un peu d'eau; on laisse réagir à froid, puis on chauffe lentement au bain-marie; l'acide iodé précipite. Rendement 2,3 g (77%). On cristallise dans l'eau ou l'alcool dilué, en présence de noir animal.

3,739 mg subst. ont consommé 3,364 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02-n.

$C_7H_3O_6N_2I$  (338,03) Calculé I 37,55% Trouvé I 38,07%

Grandes aiguilles jaunes ou fines aiguilles incolores agglomérées, F. 202°, solubles dans l'eau bouillante, l'éther et l'acide acétique glacial, très solubles dans l'alcool.

*Ester méthylique.* Obtenu d'après la même méthode que le dérivé bromé correspondant (voir ci-dessus). Rendement 88%. On cristallise dans le méthanol dilué.

4,625 mg subst. ont donné 0,323 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 734 mm)

$C_8H_5O_6N_2I$  (352,06) Calculé N 7,96% Trouvé N 7,83%

Paillettes ou aiguilles jaune citron, F. 130°, solubles dans le méthanol et l'éthanol, peu solubles dans l'éther et l'eau chaude.

*Action du chlorure stanneux sur l'acide I.* On dissout 9 g de chlorure stanneux dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et introduit à chaud, par petites portions et en agitant, 1 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque; il se produit une vive effervescence; après refroidissement, on ajoute un peu d'eau, essore le chlorostannate formé, redissout dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante et précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré. On filtre, concentre le filtrat à petit volume sous pression réduite, filtre à nouveau et ajoute une solution saturée d'acétate de sodium qui provoque la cristallisation d'aiguilles incolores. Rendement 0,3 g. On recristallise dans l'eau bouillante. Le produit est identique à la *chloro-4-phénylène-diamine-1,3* (XII) préparée d'après *Morgan*<sup>1)</sup> par réduction du chloro-4-dinitro-1,3-benzène au moyen de poudre de fer et d'acide chlorhydrique (F. des deux échantillons et de leur mélange: 91°).

*N,N'-Diacétyl-chloro-4-phénylène-diamine-1,3.* Pour parfaire l'identification de la chloro-4-phénylène-diamine-1,3 obtenue ci-dessus, nous l'avons transformée en dérivé diacétylé correspondant, d'après le mode opératoire décrit par *Morgan*<sup>1)</sup>. Or, cet auteur indique F. 242—243°, tandis que nous avons obtenu un produit F. 191,5°. Afin d'éclaircir cette discordance, nous avons transformé en dérivé diacétylé la chloro-4-phénylène-diamine-1,3 préparée d'après la méthode de *Morgan*; nous avons obtenu également un

<sup>1)</sup> Soc. 77, 1206 (1900).

produit F. 191,5<sup>o</sup> et le mélange des deux échantillons n'a accusé aucune dépression. Les dosages d'azote effectués sur a) le produit obtenu à partir de l'acide I, b) le produit obtenu d'après la méthode de *Morgan*, confirment qu'il s'agit dans les deux cas du dérivé dia-cétylé.

a) 3,066 mg subst. ont donné 0,344 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 730 mm)

b) 3,230 mg subst. ont donné 0,353 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 732,5 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (226,66) Calculé N 12,36% Trouvé N a) 12,60 b) 12,19%

*Acide nitro-4-amino-6-chloro-3-benzoïque* (XIII) (acide chloro-5-nitro-4-amino-2-benzoïque). Dans une ampoule à hydrogénation d'environ 25 cm<sup>3</sup>, on dissout 0,5 g d'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque dans 2 cm<sup>3</sup> d'alcool, ajoute environ 0,3 g de nickel de *Raney*<sup>1)</sup> imprégné d'alcool, rince le col et les parois du récipient avec 2 cm<sup>3</sup> d'alcool et chasse l'air par un courant d'hydrogène; on met alors l'appareil en relation avec un gazomètre à hydrogène et agite au moyen d'un excentrique. Lorsque le volume d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un groupe nitro a été absorbé, soit environ 137 cm<sup>3</sup> (0°, 760 mm), on filtre, ajoute au filtrat 20 cm<sup>3</sup> d'eau et refroidit au moyen d'un mélange réfrigérant; l'acide nitro-aminé se dépose peu à peu. Rendement 0,22 g (50%). On cristallise dans l'acétone diluée, en présence de noir animal.

2,930 mg subst. ont donné 0,340 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 725,5 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (216,58) Calculé N 12,94% Trouvé N 12,77%

Petites aiguilles jaune d'or, F. 268—270<sup>o</sup> avec déc., solubles dans l'eau bouillante et l'éther, très solubles dans l'acétone et le dioxane.

*Ester méthylique*. Obtenu d'après la même méthode que les esters méthyliques décrits plus haut. Rendement 77%. On cristallise dans le méthanol dilué, en présence de noir animal. Les propriétés correspondent aux données de *Plant & Whitaker*<sup>2)</sup>.

*Désamination de l'acide XIII*. On met en suspension 62 mg d'acide nitro-4-amino-6-chloro-3-benzoïque dans 1,5 cm<sup>3</sup> d'eau et 0,2 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, refroidit avec de la glace et ajoute lentement, en agitant, 20 mg de nitrite de sodium solide; on agite encore pendant 30 min., filtre la solution diazoïque, ajoute 0,35 cm<sup>3</sup> d'alcool et laisse reposer 12 h. à 30°, puis 12 h. à la glacière. Rendement 23 mg (40%). On cristallise dans l'eau bouillante, en présence de noir animal. Le produit est identique à l'acide *nitro-4-chloro-3-benzoïque* (XIV) obtenu par oxydation du nitro-4-chloro-3-toluène<sup>3)</sup> (F. et F. du mélange).

## RÉSUMÉ.

Dans l'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque, l'atome de chlore est mobile et se laisse remplacer facilement par d'autres substituants sous l'action de réactifs nucléophiles. La réduction de l'acide dinitré conduit, suivant les conditions, soit à l'acide nitro-4-amino-6-chloro-3-benzoïque, soit à la chloro-4-phénylène-diamine-1,3.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique  
de l'Université.

<sup>1)</sup> Préparé d'après *Ruggli & Preiswerk*, Helv. **22**, 495 (1939).

<sup>2)</sup> Soc. **1940**, 285.

<sup>3)</sup> Helv. **34**, 1355 (1951).