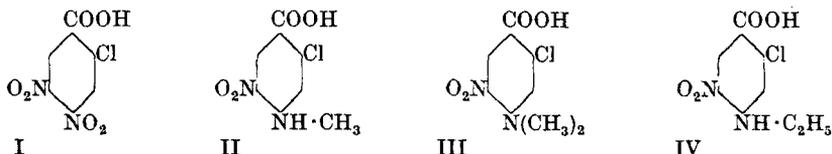


169. Quelques produits de transformation de l'acide
4, 5-dinitro-2-chloro-benzoïque

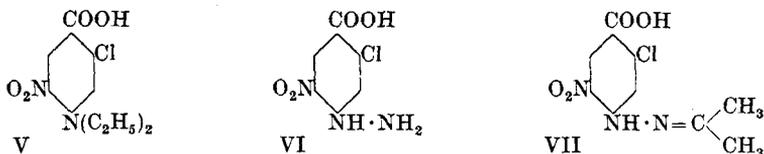
par Henri Goldstein et Walter Glauser.

(10. X. 38.)

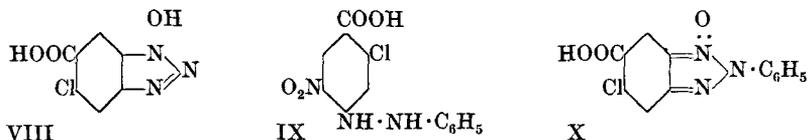
Dans une précédente communication¹⁾, nous avons montré que l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque (I) possède un groupe nitro mobile: le groupe situé en position 4 peut être remplacé facilement par d'autres substituants. Poursuivant cette étude, nous avons examiné l'action des amines aliphatiques, de l'hydrazine, de la phénylhydrazine et du disulfure de sodium sur l'acide dinitré.



En traitant l'acide I par la monométhylamine, on obtient l'acide 5-nitro-4-méthylamino-2-chloro-benzoïque (II); la diméthylamine donne le dérivé diméthylé III; de même, l'action de la mono- et de la diéthylamine conduit respectivement aux dérivés mono- et diéthylés correspondants (IV et V).



Sous l'action de l'hydrazine, l'acide I se transforme en acide 5-nitro-4-hydrazino-2-chloro-benzoïque (VI); ce composé est un dérivé de l'o-nitro-phénylhydrazine et présente les réactions correspondantes: par condensation avec l'acétone, on obtient l'hydrazone VII, tandis que l'action des alcalis conduit à la formation du dérivé triazolique VIII²⁾.



¹⁾ Helv. **20**, 1407 (1937).

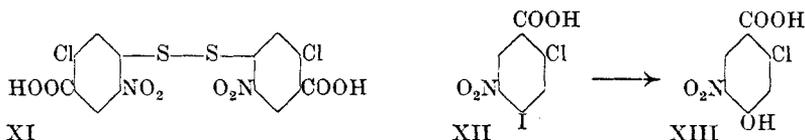
²⁾ Dans le cas de l'o-nitro-phénylhydrazine, la formation d'un dérivé triazolique sous l'action des alcalis a été étudiée par *Nietzki et Braunschweig*, B. **27**, 3381 (1894), et par *Zincke et Schwarz*, A. **311**, 332 (1900).

Nous avons essayé de condenser le composé VI avec une deuxième molécule d'acide I, afin d'obtenir l'acide 2,2'-dinitro-5,5'-dichloro-hydrasobenzène-4,4'-dicarbonique, mais nous n'avons pas réussi à purifier le produit de la réaction. A titre de comparaison, nous avons étudié la condensation du 3,4-dinitro-1-chloro-benzène avec l'hydrazine; ici également, la première molécule de dérivé dinitré réagit très facilement¹⁾, tandis que nous n'avons pas réussi à purifier le produit résultant de l'action de deux molécules de dérivé dinitré sur une molécule d'hydrazine. Ces observations confirment les constatations de *Green et Rowe*²⁾, d'après lesquelles un groupe nitro ou sulfo situé en ortho par rapport au groupe hydrazino entrave les condensations.

En traitant l'acide I par la phénylhydrazine, nous avons obtenu l'acide 5-nitro-4-phénylhydrazino-2-chloro-benzoïque (IX), se transformant en dérivé triazolique correspondant (X) sous l'action de l'acide acétique glacial³⁾.

Le composé IX est un dérivé de l'hydrazobenzène; nous avons cherché à le transformer par oxydation en composé azoïque correspondant; mais nos essais n'ont pas abouti. Ce résultat négatif est en accord avec les constatations de *Green et Rowe*.

Sous l'action du disulfure de sodium, l'acide I se transforme en dérivé du disulfure de phényle (XI)⁴⁾.



Finalement, nous avons préparé l'acide 5-nitro-4-iodo-2-chloro-benzoïque (XII), par voie diazoïque, à partir de l'acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque⁵⁾. Chez le composé XII, l'atome d'iode est relativement peu mobile et n'est pas éliminé par chauffage avec l'ammoniaque ou l'aniline; par ébullition avec la soude caustique diluée, il se transforme en acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque (XIII), identique au composé décrit par *Villiger*⁶⁾.

Partie expérimentale.

Acide 5-nitro-4-méthylamino-2-chloro-benzoïque (II).

On introduit, en agitant, 0,6 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque⁷⁾ dans 1 cm³ de méthylamine à 33 % (solution aqueuse), puis on chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure. Après refroidissement, on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué; l'acide méthylaminé précipite sous forme de flocons jaunes. Rendement: 0,5 gr.

¹⁾ *Mangini et Deliddo*, G. **63**, 626 (1933). ²⁾ Soc. **101**, 2443 (1912).

³⁾ Dans un cas analogue, la formation d'un dérivé triazolique a été étudiée par *Willgerodt*, J. pr. [2] **37**, 356 (1888); **44**, 67 (1891); **55**, 392 (1897).

⁴⁾ Dans le cas du 3,4-dinitro-1-chloro-benzène, la réaction a été étudiée par *Blanksma*, R. **20**, 132 (1901).

⁵⁾ *Helv.* **20**, 1410 (1937).

⁶⁾ B. **61**, 2598 (1928). Voir aussi *Helv.* **20**, 1409 (1937).

⁷⁾ *Helv.* **20**, 1409 (1937).

Par dissolution dans un mélange à volumes égaux d'acétone et d'alcool, puis addition d'eau, on obtient des aiguilles jaunes fondant à 280° (corr.) avec décomposition.

4,974 mgr. subst. ont donné 7,665 mgr. CO₂ et 1,420 mgr. H₂O
 $C_8H_7O_4N_2Cl$ Calculé C 41,64 H 3,06%
 Trouvé „ 42,03 „ 3,19%

Acide 5-nitro-4-diméthylamino-2-chloro-benzoïque (III).

Ce composé a été obtenu d'après la même méthode que le précédent, en utilisant une solution aqueuse de diméthylamine à 33%. Rendement: 0,3 gr.

Par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient des paillettes jaunes fondant à 238—239° (corr.) avec décomposition.

5,021 mgr. subst. ont donné 8,180 mgr. CO₂ et 1,730 mgr. H₂O
 $C_8H_9O_4N_2Cl$ Calculé C 44,16 H 3,70%
 Trouvé „ 44,43 „ 3,86%

Acide 5-nitro-4-éthylamino-2-chloro-benzoïque (IV).

On introduit 0,6 gr. d'acide dinitré dans 2 cm³ d'éthylamine à 33% (solution aqueuse) et chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure. Par refroidissement, le sel d'éthylamine du nouvel acide se dépose; on essore, redissout dans l'eau chaude, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 0,6 gr.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des paillettes jaunes fondant à 242° (corr.).

4,581 mgr. subst. ont donné 7,440 mgr. CO₂ et 1,550 mgr. H₂O
 $C_9H_9O_4N_2Cl$ Calculé C 44,16 H 3,70%
 Trouvé „ 44,29 „ 3,79%

Acide 5-nitro-4-diéthylamino-2-chloro-benzoïque (V).

On introduit 0,6 gr. d'acide dinitré dans 1 cm³ de diéthylamine à 33% (solution aqueuse) et chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. Après refroidissement, on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué; le produit de la réaction se sépare sous la forme d'une masse huileuse rouge orangé; on décante, redissout dans un peu d'alcool chaud, filtre la solution alcoolique et ajoute de l'eau jusqu'à précipitation. Rendement: 0,2 gr.

Par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient de petites aiguilles jaunes fondant à 167° (corr.).

4,571 mgr. subst. ont donné 8,140 mgr. CO₂ et 1,980 mgr. H₂O
 $C_{11}H_{13}O_4N_2Cl$ Calculé C 48,42 H 4,80%
 Trouvé „ 48,57 „ 4,85%

Acide 5-nitro-4-hydrazino-2-chloro-benzoïque (VI).

(Acide 2-nitro-5-chloro-phénylhydrazine-4-carbonique.)

On dissout 1 gr. d'hydrate d'hydrazine dans 20 cm³ d'alcool, introduit en agitant 1,2 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque,

puis chauffe cinq à dix minutes au bain-marie. Le sel d'hydrazine du nouvel acide se dépose par refroidissement; on essore et lave avec un peu d'alcool; rendement: 0,8 à 1 gr.

Ce sel d'hydrazine est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et cristallise difficilement; nous avons obtenu une seule fois des cristaux bien formés, à partir d'une solution alcoolique additionnée d'un peu d'eau: prismes rouge orangé, fondant à 186—187° (corr.).

2,432 mgr. subst. ont donné 0,558 cm³ N₂ (22,5°, 748 mm.)
 C₇H₆O₄N₃Cl · N₂H₄ Calculé N 26,57 Trouvé N 26,08%

Nous n'avons pas réussi à obtenir l'acide libre à l'état pur, car il se décompose lors de la cristallisation.

Acide 5-nitro-4-acétylhydrazino-2-chloro-benzoïque.

On introduit 0,5 gr. d'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-chloro-benzoïque (sel d'hydrazine) dans 2 cm³ d'anhydride acétique, à la température ordinaire; le dérivé acétylé se dépose presque immédiatement; on ajoute de l'eau afin d'éliminer l'anhydride en excès, essore et lave à l'eau. Rendement: 0,5 gr.

Par cristallisation dans l'acide acétique dilué, on obtient de petites aiguilles jaune clair fondant à 265° (corr.). La substance est soluble dans le carbonate de sodium dilué avec une couleur rouge violacé.

1,990 mgr. subst. ont donné 0,266 cm³ N₂ (23,5°, 758 mm.)
 C₉H₈O₅N₃Cl Calculé N 15,36 Trouvé N 15,36%

Acétone-[2-nitro-5-chloro-4-carboxy-phénylhydrazone] (VII).

On chauffe à l'ébullition pendant deux heures 0,5 gr. d'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-chloro-benzoïque (sel d'hydrazine) avec 20 cm³ d'acétone. Après refroidissement, on précipite par l'eau et essore. Rendement: 0,6 gr.

Par cristallisation dans l'acétone, on obtient des aiguilles jaunes fondant à 247° (corr.).

3,191 mgr. subst. ont donné 0,423 cm³ N₂ (24,5°, 761 mm.)
 C₁₀H₁₀O₄N₃Cl Calculé N 15,47 Trouvé N 15,23%

Acide 6-chloro-3-oxy-benzotriazol-5-carbonique (VIII).

On chauffe au bain-marie pendant dix à quinze minutes 0,5 gr. d'acide 5-nitro-4-hydrazino-2-chloro-benzoïque avec 10 cm³ de carbonate de sodium 2-n.; la solution, primitivement rouge, devient brune; après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 0,4 gr. On cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué.

Cristaux jaunes se décomposant avec déflagration à 234,5° (corr.).

5,168 mgr. subst. ont donné 7,390 mgr. CO₂ et 0,960 mgr. H₂O
 2,041 mgr. subst. ont donné 0,358 cm³ N₂ (22°, 754 mm.)
 C₇H₄O₃N₃Cl Calculé C 39,34 H 1,89 N 19,68%
 Trouvé „ 39,00 „ 2,08 „ 20,14%

Acide 5-nitro-4-phénylhydrazino-2-chloro-benzoïque (IX).

(Acide 2-nitro-5-chloro-hydrazobenzène-4-carbonique.)

On dissout 0,5 gr. de phénylhydrazine dans 10 cm³ d'alcool, introduit 1,2 gr. d'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque et chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure; après refroidissement, on précipite par l'eau. Rendement: 0,8 gr.

Par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient de petites aiguilles rouge orangé. Chauffée très rapidement, la substance fond à 190—200°; chauffée, plus lentement, elle subit une transformation à cette température (la couleur passe du rouge au jaune, sans qu'il y ait fusion) et la fusion se produit alors à 246° (corr.).

2,672 mgr. subst. ont donné 0,318 cm³ N₂ (22,5°, 758 mm.)

C₁₃H₁₀O₄N₃Cl Calculé N 13,66 Trouvé N 13,71%

Nous avons essayé d'obtenir l'acide 2-nitro-5-chloro-azobenzène-4-carbonique en oxydant la substance, soit par l'oxyde de mercure en milieu alcoolique, soit par l'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique glacial, soit finalement par l'hypochlorite de sodium en solution aqueuse; mais nous n'avons pas réussi à isoler un produit défini.

Acide 2-phényl-6-chloro-benzotriazol-3-oxyde-5-carbonique (X).

On chauffe à l'ébullition pendant deux heures 0,5 gr. d'acide 5-nitro-4-phénylhydrazino-2-chloro-benzoïque avec 25 cm³ d'acide acétique glacial; après refroidissement, on précipite par l'eau. Rendement: 0,5 gr. On cristallise dans l'alcool dilué.

Petits cristaux jaune pâle fondant à 255,5° (corr.).

1,719 mgr. subst. ont donné 3,425 mgr. CO₂ et 0,450 mgr. H₂O

2,432 mgr. subst. ont donné 0,302 cm³ N₂ (24,5°, 758 mm.)

C₁₃H₈O₃N₃Cl Calculé C 53,88 H 2,78 N 14,51%
Trouvé „ 54,33 „ 2,93 „ 14,22%

Disulfure de bis[2-nitro-4-carboxy-5-chloro-phényle] (XI).

Le disulfure se sépare sous forme d'un précipité jaune lorsqu'on chauffe l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque avec le disulfure de sodium, en solution alcoolique; on prolonge l'ébullition pendant deux heures, puis on essore après refroidissement et cristallise dans l'acide acétique glacial.

Petits cristaux jaune pâle, fondant à 316° (corr.) avec décomposition, très peu solubles dans les dissolvants usuels.

6,202 mgr. subst. ont donné 6,355 mgr. BaSO₄

C₁₄H₈O₈N₂Cl₂S₂ Calculé S 13,79 Trouvé S 14,11%

Acide 5-nitro-4-iodo-2-chloro-benzoïque (XII).

On dissout 1 gr. d'acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque¹⁾ dans 15 cm³ de soude caustique à 2%, ajoute 2,5 cm³ de nitrite de sodium 2-n. et introduit ce mélange dans 15 cm³ d'acide sulfurique

¹⁾ Helv. 20, 1410 (1937).

2-n., en agitant au moyen d'un agitateur mécanique et en maintenant la température à 0°; au bout d'une heure, on laisse la température atteindre 5 à 10°, puis on élimine l'acide azoteux en excès par addition d'urée. Le sulfate diazoïque forme un précipité jaune brun. On refroidit à 0° et ajoute, en agitant, un mélange de 1,5 gr. d'iodure de potassium, 15 cm³ d'eau et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré. Il se produit un vif dégagement d'azote. On agite encore pendant une heure, puis on laisse monter la température jusqu'à 15°; finalement, on chauffe lentement jusqu'à 75°. Après refroidissement, on essore et lave à l'eau. Rendement: 1 gr.

Par cristallisation dans l'alcool dilué, en présence de noir animal, on obtient de belles aiguilles jaune clair, fondant à 210—211° (corr.), peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

14,610 mgr. subst. ont donné 16,740 mgr. AgCl+AgI
C₇H₃O₄NClI Calculé Cl+I 49,59 Trouvé Cl+I 49,21%

Sous l'action de la soude caustique 2-n., à l'ébullition, l'acide 5-nitro-4-iodo-2-chloro-benzoïque se transforme en *acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque* (XIII); après une heure de chauffage, nous avons laissé refroidir, précipité par l'acide chlorhydrique, puis recristallisé dans l'eau bouillante. La substance est identique au produit obtenu par hydrolyse de l'acide 5-nitro-2,4-dichloro-benzoïque¹⁾ ou par hydrolyse de l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque²⁾.

En traitant l'acide 5-nitro-4-iodo-2-chloro-benzoïque par l'ammoniaque concentrée, à froid ou à l'ébullition, nous n'avons constaté aucune réaction: en acidifiant par l'acide chlorhydrique, nous avons récupéré le produit inaltéré.

Il en a été de même lorsque nous avons chauffé l'acide iodé avec de l'aniline, en présence de carbonate de potassium anhydre. Finalement, en effectuant ce dernier essai en présence de cuivre catalytique, nous avons constaté l'élimination des atomes de chlore et d'iode, mais nous n'avons pas réussi à établir la constitution du produit obtenu.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Villiger, B. **61**, 2598 (1928).

²⁾ Helv. **20**, 1409 (1937).