

zoïque cristallise sous forme d'aiguilles jaunes. On essore et introduit le diazoïque dans de l'eau bouillante additionnée d'acide sulfurique dilué; on prolonge le chauffage pendant une demi-heure, puis on filtre à chaud, afin d'éliminer une matière colorante rouge; le 5,8-dichloro-2-naphtol se dépose par refroidissement. Rendement: 25%. On purifie par sublimation. — Aiguilles incolores, fondant à 143°, solubles dans l'eau chaude et dans les alcalis.

3,500; 3,740 mgr. subst. ont donné 7,255; 7,740 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,925; 0,980 mgr. H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub> Calculé C 56,35 H 2,84%  
Trouvé , , 56,53; 56,44 , , 2,96; 2,93%

*5,8-Dichloro-2-méhoxy-naphtalène (XIII).*

On dissout 0,2 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtol dans 15 cm<sup>3</sup> de soude caustique diluée, ajoute 2 cm<sup>3</sup> de sulfate de méthyle et chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition; on essore après refroidissement. Le rendement est quantitatif. On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal. — Aiguilles incolores, fondant à 74°.

4,275; 4,225 mgr. subst. ont donné 5,400; 5,365 mgr. AgCl  
C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub> Calculé Cl 31,24 Trouvé Cl 31,25; 31,41%

*5,8-Dibromo-2-naphtol (XIV).*

Nous avons soumis la 5,8-dibromo-2-naphtylamine<sup>1)</sup> à la réaction diazoïque, en procédant comme il a été indiqué pour le dérivé dichloré correspondant. Rendement: 20%. On purifie par sublimation. — Aiguilles incolores, fondant à 147°, solubles dans l'eau chaude et dans les alcalis.

3,726 mgr. subst. ont donné 5,452 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,690 mgr. H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OBr<sub>2</sub> Calculé C 39,75 H 2,00%  
Trouvé , , 39,91 , , 2,07%

*5,8-Dibromo-2-méhoxy-naphtalène.*

Nous l'avons obtenu, avec un rendement quantitatif, d'après la même méthode que le dérivé dichloré correspondant. — Aiguilles incolores, fondant à 83°.

6,604 mgr. subst. ont donné 7,924 mgr. AgBr  
C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub> Calculé Br 50,73 Trouvé Br 51,05%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

---

102. Contribution à l'étude des dérivés nitro-aminés  
de l'acide o-bromo-benzoïque

par Henri Goldstein et Gaston Preitner.

(25 IV 44)

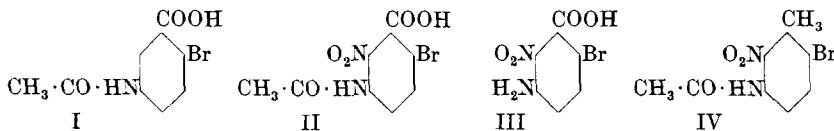
Par nitration de l'acide 5-acétylamino-2-bromo-benzoïque (I)<sup>2)</sup>, nous avons obtenu l'acide 6-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque

---

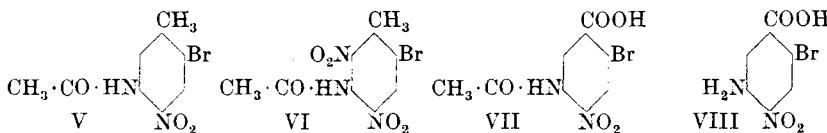
<sup>1)</sup> Helv. 23, 816 (1940).

<sup>2)</sup> Bamberger, B. 57, 2089 (1924).

(II), qui a donné par saponification l'acide 6-nitro-5-amino-2-bromo-benzoïque (III).



Pour prouver que le groupe nitro est entré en position 6, nous avons préparé l'acide II par une méthode différente, qui nous a permis de confirmer la constitution admise. On savait depuis longtemps<sup>1)</sup> que la nitration du 5-acétylamino-2-bromo-toluène donne, comme produit principal, le 4-nitro-5-acétylamino-2-bromo-toluène (V) et qu'il se forme simultanément une certaine quantité de l'isomère 6-nitro (IV); nous avons, en outre, constaté la formation du dérivé dinitré (VI). Or, en oxydant le composé IV, nous avons obtenu l'acide II, identique au dérivé mentionné ci-dessus, ce qui prouve l'exactitude de la formule indiquée.



D'autre part, l'oxydation du composé V a conduit à l'acide 4-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque (VII), qui a donné par saponification l'acide 4-nitro-5-amino-2-bromo-benzoïque (VIII).

### Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

*Acide 5-acétylamino-2-bromo-benzoïque (I)<sup>2)</sup>.*

Nous avons légèrement modifié la méthode décrite par *Bamberger*<sup>3)</sup>.

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 8 gr. de sulfate de magnésium cristallisé dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau, ajoute 4,56 gr. de 5-acétylamino-2-bromo-toluène pulvérisé, chauffe à l'ébullition et introduit peu à peu 11 gr. de permanganate de potassium dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau; l'opération dure environ six heures. On décompose alors le permanganate en excès par addition d'alcool, alcalinise faiblement par l'ammoniaque, filtre à chaud et lave soigneusement le bioxyde de manganèse avec de l'eau bouillante. Par refroidissement de la solution, on récupère 0,2 gr. de produit de départ non transformé; on concentre à petit volume, filtre, puis précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement: 75%. On cristallise dans l'eau, puis dans l'alcool et sèche à 100°. Prismes incolores, fondant à 197—199° (*Bamberger* indique, pour le composé anhydre, 196—197°).

<sup>1)</sup> *Nevile et Winther*, B. 13, 972 (1880); *Cohen et Dutt*, Soc. 105, 513 (1914).

<sup>2)</sup> Autre désignation: *acide 6-bromo-3-acétylamino-benzoïque*.

<sup>3)</sup> B. 57, 2089 (1924).

*Acide 6-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque (II).*

*Première méthode.* On introduit lentement et en agitant 0,52 gr. d'acide 5-acétyl-amino-2-bromo-benzoïque dans 0,8 cm<sup>3</sup> d'acide azotique  $d = 1,50$ ; l'opération dure environ vingt minutes; la substance entre en solution, à froid, puis le dérivé nitré précipite; on complète la précipitation par addition d'eau et essore. Rendement: 0,50 gr. (83%).

*Deuxième méthode.* On introduit 1,08 gr. de 6-nitro-5-acétylamino-2-bromo-toluène (voir plus loin) et 2 gr. de sulfate de magnésium dans 90 cm<sup>3</sup> d'eau, chauffe à reflux et introduit peu à peu 2 gr. de permanganate de potassium dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau; la réaction dure trois à quatre heures. On filtre à chaud et lave soigneusement le bioxyde de manganèse avec de l'eau bouillante; par refroidissement de la solution, on récupère une petite quantité de produit non transformé. On concentre à petit volume, alcalinise par l'ammoniaque, filtre, puis précipite par l'acide chlorhydrique.

On cristallise dans l'acide acétique glacial. Paillettes orangées, fondant vers 250° avec décomposition, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

11,53 mgr. subst. ont donné 0,99 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 717 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br Calculé N 9,25 Trouvé N 9,37%

Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques (p. de f. et mélange); par saponification, les deux échantillons ont donné le même acide 6-nitro-5-amino-2-bromo-benzoïque.

*Acide 6-nitro-5-amino-2-bromo-benzoïque (III).*

On chauffe à reflux pendant une heure 0,6 gr. d'acide 6-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque avec 3 cm<sup>3</sup> de potasse caustique à 10%, puis on précipite par l'acide chlorhydrique concentré. On cristallise dans l'eau bouillante. Aiguilles orangées, fondant à 218°.

10,62 mgr. subst. ont donné 1,06 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (27°, 717 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br Calculé N 10,74 Trouvé N 10,71%

*5-Acétylamino-2-bromo-toluène.*

La bromuration de l'acétyl-m-toluidine a été effectuée par *Wroblewski*<sup>1)</sup>, en solution aqueuse; nous avons travaillé en solution acétique.

On dissout 14,9 gr. d'acétyl-m-toluidine dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et ajoute lentement 5 cm<sup>3</sup> de brome, en agitant et en refroidissant; on précipite par addition d'eau. Rendement: 21,5 gr. (94%). On cristallise dans l'alcool dilué. Cristaux incolores, fondant à 103—104°, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

*Nitration du 5-acétylamino-2-bromo-toluène.*

Cette nitration a déjà été étudiée par *Nevile et Winther*<sup>2)</sup>, puis par *Cohen et Dutt*<sup>3)</sup>. Nous avons procédé de la façon suivante:

On dissout 11,5 gr. de 5-acétylamino-2-bromo-toluène dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, refroidit et introduit la solution, lentement et en agitant, dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide azotique  $d = 1,52$ , en maintenant la température au-dessous de 0°; l'opération dure environ une heure. On verse alors la solution dans un demi-litre d'eau froide; le produit brut, qui précipite, est constitué par un mélange de dérivés nitrés (14 gr.).

<sup>1)</sup> A. 168, 173 (1873).

<sup>2)</sup> B. 13, 972 (1880).

<sup>3)</sup> Soc. 105, 513 (1914).

On peut séparer les constituants de ce mélange en procédant par cristallisation fractionnée dans l'alcool dilué, ce qui permet d'isoler tout d'abord le dérivé 4-nitro; les eaux-mères alcooliques sont utilisées pour la récupération de l'isomère 6-nitro et du dérivé 4,6-dinitro. Mais il est préférable de travailler de la façon suivante:

On soumet le produit brut à la distillation avec de la vapeur d'eau; on isole ainsi le *4-nitro-5-acétylamino-2-bromo-toluène* (V), qui est entraîné lentement; on le purifie ensuite par cristallisation dans l'alcool; rendement: 7 gr.; aiguilles jaunes, fondant à 126—127°.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau est saponifié par chauffage avec de l'acide sulfurique à 70%, au bain-marie, pendant plusieurs heures, puis on ajoute de l'eau, alcalinise par l'ammoniaque et effectue plusieurs cristallisations dans l'alcool; on isole ainsi le *6-nitro-5-amino-2-bromo-toluène*, sous forme de paillettes orangées fondant à 103°. Ce composé est alors réacétylé par chauffage au bain-marie avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium; en ajoutant un grand volume d'eau, on précipite le *6-nitro-5-acétylamino-2-bromo-toluène* (IV); après cristallisation dans l'alcool, il forme des prismes incolores fondant à 112°.

D'autre part, le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, mentionné plus haut, contient aussi une petite quantité de *4,6-dinitro-5-acétylamino-2-bromo-toluène* (VI), que l'on peut isoler par cristallisation fractionnée dans l'alcool dilué, puis dans l'acide acétique glacial; aiguilles incolores, fondant à 224—225°.

7,80 mgr. subst. ont donné 0,965 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 715 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br Calculé N 13,23 Trouvé N 13,38%

*Acide 4-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque* (VII).

On oxyde le *4-nitro-5-acétylamino-2-bromo-toluène* d'après la méthode décrite plus haut pour l'isomère 6-nitro. Rendement: 56%. On cristallise dans l'eau bouillante. Aiguilles jaunes, fondant à 208°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'acide acétique glacial.

10,13 mgr. subst. ont donné 0,855 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 718 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br Calculé N 9,25 Trouvé N 9,16%

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

On saponifie l'acide *4-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque* d'après la méthode décrite plus haut pour l'isomère 6-nitro. Rendement: 77%. On cristallise dans l'eau bouillante ou l'alcool dilué. Aiguilles orangées, fondant à 236,5°.

7,58 mgr. subst. ont donné 0,755 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23,5°, 718 mm.)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br Calculé N 10,74 Trouvé N 10,83%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.