

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. CO₂ et 0,925; 0,980 mgr. H₂O
 $C_{10}H_6OCl_2$ Calculé C 56,35 H 2,84%
 Trouvé „ 56,53; 56,44 „ 2,96; 2,93%

5,8-Dichloro-2-méthoxy-naphtalène (XIII).

On dissout 0,2 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtol dans 15 cm³ de soude caustique diluée, ajoute 2 cm³ 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
 $C_{11}H_8OCl_2$ Calculé Cl 31,24 Trouvé Cl 31,25; 31,41%

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

Nous avons soumis la 5,8-dibromo-2-naphtylamine¹⁾ 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. CO₂ et 0,690 mgr. H₂O
 $C_{10}H_8OBr_2$ Calculé C 39,75 H 2,00%
 Trouvé „ 39,91 „ 2,07%

5,8-Dibromo-2-méthoxy-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
 $C_{11}H_8OBr_2$ 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.

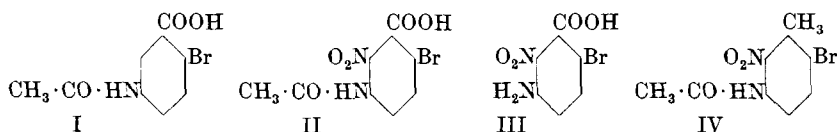
(25 IV 44)

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

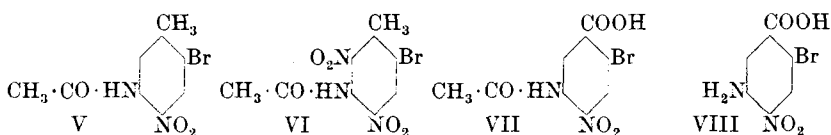
¹⁾ Helv. **23**, 816 (1940).

²⁾ 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 longtemps¹⁾ 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)²⁾.

Nous avons légèrement modifié la méthode décrite par *Bamberger*³⁾.

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 cm³ 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 cm³ 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°).

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

²⁾ Autre désignation: *acide 6-bromo-3-acétylamino-benzoïque*.

³⁾ 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-acétylamino-2-bromo-benzoïque dans 0,8 cm³ 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 cm³ d'eau, chauffe à reflux et introduit peu à peu 2 gr. de permanganate de potassium dissous dans 50 cm³ 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 cm³ N₂ (22°, 717 mm.)

C₉H₇O₅N₂Br 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 cm³ 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 cm³ N₂ (27°, 717 mm.)

C₉H₅O₄N₂Br Calculé N 10,74 Trouvé N 10,71%

5-Acétylamino-2-bromo-toluène.

La bromuration de l'acétyl-m-toluidine a été effectuée par Wroblewski¹⁾, en solution aqueuse; nous avons travaillé en solution acétique.

On dissout 14,9 gr. d'acétyl-m-toluidine dans 100 cm³ d'acide acétique glacial et ajoute lentement 5 cm³ 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 Winther²⁾, puis par Cohen et Dutt³⁾. Nous avons procédé de la façon suivante:

On dissout 11,5 gr. de 5-acétylamino-2-bromo-toluène dans 100 cm³ d'acide acétique glacial, refroidit et introduit la solution, lentement et en agitant, dans 40 cm³ 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.).

¹⁾ A. 168, 173 (1873).

²⁾ B. 13, 972 (1880).

³⁾ 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 cm³ N₂ (24°, 715 mm.)

C₉H₈O₅N₃Br 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 cm³ N₂ (24°, 718 mm.)

C₉H₇O₅N₂Br 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 cm³ N₂ (23,5°, 718 mm.)

C₇H₅O₄N₂Br Calculé N 10,74 Trouvé N 10,83%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.