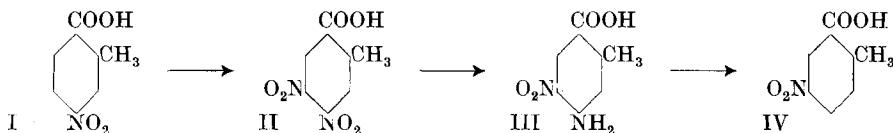


## 17. Sur l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque

par Henri Goldstein et Anne Tardent.

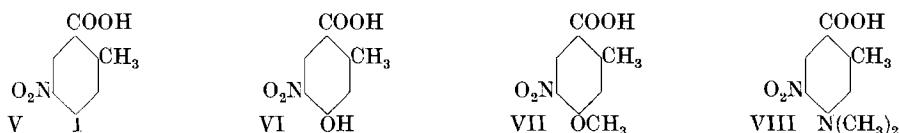
(9 XII 50.)

Par nitration de l'acide nitro-4-méthyl-2-benzoïque (I), nous avons obtenu l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque (II).

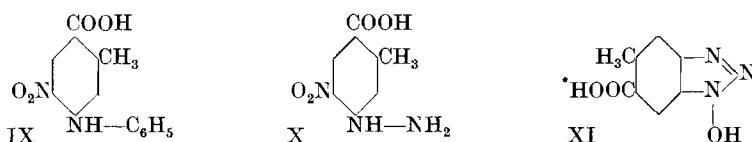


Dans l'acide dinitré, le groupe nitro situé en 4 est mobile et se laisse remplacer par un groupe amino sous l'action de l'ammoniaque; on obtient ainsi l'acide nitro-5-amino-4-méthyl-2-benzoïque (III); l'élimination du groupe amino, par réaction diazoïque, conduit à l'acide nitro-5-méthyl-2-benzoïque (IV); cette transformation confirme la constitution attribuée à l'acide dinitré II.

L'acide aminé III peut être transformé, par voie diazoïque, en acide nitro-5-ido-4-méthyl-2-benzoïque (V).

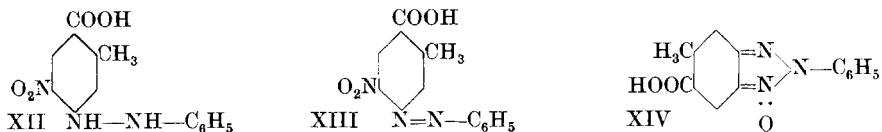


Sous l'action d'un alcali dilué, l'acide dinitré II échange son groupe nitro situé en 4 contre un groupe hydroxyle et se transforme en acide nitro-5-hydroxy-4-méthyl-2-benzoïque (VI); de même, l'action de la potasse dissoute dans l'alcool méthylique conduit au dérivé méthoxylé VII, celle de la diméthylamine au composé VIII et celle de l'aniline au composé IX; avec l'hydrazine, on obtient l'acide nitro-5-hydrazino-4-méthyl-2-benzoïque (X), qui perd une molécule d'eau sous l'action d'un alcali en donnant le dérivé triazolique XI.



Finalement, l'action de la phénylhydrazine sur l'acide dinitré II conduit à l'acide nitro-5-phénylhydrazino-4-méthyl-2-benzoïque (XII);

ce composé se transforme par oxydation en azoïque correspondant XIII et donne le dérivé triazolique XIV par chauffage avec l'acide acétique glacial.



### Partie expérimentale.

Tous les points de fusion ont été corrigés.

*Acide nitro-4-méthyl-2-benzoïque (I)*<sup>1)</sup>. Nous avons apporté quelques améliorations aux modes opératoires décrits dans la littérature.

On introduit<sup>2)</sup>, par petites portions et en agitant, 10 g d'acétyl-o-toluidine dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide azotique ( $d = 1,47$ ), en refroidissant avec un mélange réfrigérant afin de maintenir la température entre 2 et 4°; on laisse reposer deux heures à 0°, puis on verse sur de la glace, essore et lave à l'eau; on obtient ainsi 12 g (92%) d'un mélange de nitro-5- et de nitro-3-acétamino-2-toluène. On saponifie par ébullition de deux heures avec un mélange de 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et de 150 cm<sup>3</sup> d'eau, puis on laisse refroidir. En ajoutant 100 cm<sup>3</sup> d'eau, on précipite la plus grande partie du nitro-3-amino-2-toluène; on complète la précipitation par addition de 50 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 25%. Après filtration, on ajoute encore 70 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 25%; le *nitro-5-amino-2-toluène* se dépose; on recristallise dans l'alcool dilué; rendement: environ 30%.

On chauffe un mélange de 8,5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et de 8,5 cm<sup>3</sup> d'eau, verse sur 5 g de nitro-5-amino-2-toluène, refroidit rapidement à 10° en ajoutant 60 cm<sup>3</sup> d'eau glacée et introduit dans la suspension, en une fois, 2,5 g de nitrite de sodium dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau. La formation de dérivé diazoaminé est ainsi beaucoup moins abondante que dans les conditions décrites par Mayer<sup>3)</sup>. On filtre la solution diazoïque et traite par le cuprocyanure de potassium selon la prescription de cet auteur. On obtient 3,8 g (70%) de *nitro-4-méthyl-2-benzonitrile*. On purifie par chauffage avec de l'alcool à 50%: une impureté huileuse reste insoluble, tandis que le nitrile entre en solution et cristallise par refroidissement.

Pour la saponification<sup>4)</sup>, on chauffe en tube scellé 4,6 g de nitrile avec 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial pendant deux heures à 165°. L'*acide nitro-4-méthyl-2-benzoïque* est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Rendement: 4,25 g (82%).

*Acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque (II)*<sup>5)</sup>. On introduit par petites portions 6,3 g d'acide nitro-4-méthyl-2-benzoïque dans 75 cm<sup>3</sup> d'un mélange à volumes égaux d'acide azotique ( $d = 1,52$ ) et d'acide sulfurique concentré, en maintenant la température à 0°, puis on laisse reposer deux heures à la température ordinaire. On verse sur de la glace, essore et cristallise dans l'eau bouillante. Rendement: 8 g de produit brut; 7 g (89%) après recristallisation.

<sup>1)</sup> Ea collaboration avec M. André Raeber.

<sup>2)</sup> Cf. Beilstein & Kihlberg, A. **158**, 348 et 345 (1871).

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **92**, 142 (1915).

<sup>4)</sup> Cf. Gabriel & Thieme, B. **52**, 1089 (1919).

<sup>5)</sup> La synthèse de cet acide a été réalisée pour la première fois par M. André Raeber dans son travail de diplôme (1948); la méthode a été mise au point en collaboration avec M. Jean-Pierre Merminod.

Aiguilles incolores, F. 186°, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante; la substance sublime facilement.

3,428 mg subst. ont donné 0,367 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 723 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (226,15) Calculé N 12,39% Trouvé N 11,95%

*Ester méthylique.* On chauffe 0,2 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque, 4 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu et 0,2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, à l'ébullition, pendant quatre heures; après refroidissement, on précipite par l'eau et essore. Rendement: 0,19 g (90%). On cristallise dans l'alcool méthylique.

Paillettes incolores, F. 96°.

3,662 mg subst. ont donné 6,00 mg CO<sub>2</sub> et 0,95 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (240,17) Calculé C 45,01 H 3,36% Trouvé C 44,71 H 2,90%

*Ester éthylique.* On remplace, dans la préparation précédente, l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. Rendement: 0,2 g (89%).

Aiguilles incolores, F. 76°.

3,880 mg subst. ont donné 6,75 mg CO<sub>2</sub> et 1,28 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (254,20) Calculé C 47,24 H 3,96% Trouvé C 47,48 H 3,69%

*Chlorure.* On chauffe à l'ébullition, pendant une heure et quart, 0,5 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque et 5 cm<sup>3</sup> de chlorure de thionyle, puis on élimine par distillation le réactif en excès. Rendement: 0,53 g (100%). On purifie par dissolution dans le benzène et addition de ligoïne.

Paillettes nacrées incolores, F. 54°, solubles dans le benzène et l'éther, peu solubles dans la ligoïne.

*Amide.* On dissout 0,14 g de chlorure dans quelques cm<sup>3</sup> d'éther et agite avec 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque diluée; puis on acidifie par l'acide chlorhydrique, chasse l'éther au bain-marie et essore. Rendement: 0,11 g (85%). On cristallise dans l'alcool méthylique.

Petits prismes incolores, F. 211°, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool éthylique à froid et dans l'alcool méthylique à chaud.

2,900 mg subst. ont donné 0,455 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 738 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (225,16) Calculé N 18,66% Trouvé N 18,06%

*Anilide.* On dissout 0,19 g de chlorure dans l'éther, ajoute en agitant 0,15 cm<sup>3</sup> d'aniline dissous dans un peu d'éther et laisse réagir pendant un quart d'heure à la température ordinaire; puis on ajoute de l'eau, acidifie par l'acide chlorhydrique, chasse l'éther au bain-marie et essore. Rendement: 0,19 g (81%). On cristallise dans l'alcool éthylique, en présence de noir animal.

Petites aiguilles aplatis incolores, F. 174—175°.

3,248 mg subst. ont donné 0,390 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 738 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (301,25) Calculé N 13,95% Trouvé N 13,82%

#### *Produits de transformation de l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque.*

*Acide nitro-5-amino-4-méthyl-2-benzoïque (III).* On chauffe au bain-marie pendant une heure, en tube scellé, 0,5 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque avec 8 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée, puis on évapore la solution à sec, au bain-marie; le nitrite d'ammonium, qui s'est formé par suite de l'élimination du groupe nitro, se décompose. On redissout dans l'eau, en présence d'ammoniaque, traite par le noir animal, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement: 0,4 g (92%). On cristallise dans l'acide acétique à 50%.

Paillettes jaune d'or, F. vers 280° avec décomposition.

2,844 mg subst. ont donné 0,348 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 737 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (196,15) Calculé N 14,28% Trouvé N 14,06%

*Acide nitro-5-acétamino-4-méthyl-2-benzoïque.* On chauffe à l'ébullition, pendant une demi-heure 0,15 g d'acide nitro-5-amino-4-méthyl-2-benzoïque, 1 cm<sup>3</sup> d'anhydride

acétique et 0,1 g d'acétate de sodium anhydre. Après refroidissement, on traite par l'eau, chauffe au bain-marie et ajoute un peu d'acide chlorhydrique; le dérivé acétyle précipite. Rendement: 0,16 g (90%). On cristallise dans l'acide acétique à 30%.

Petits cristaux jaune clair, se ramollissant vers 190°, F. 202—204°.

3,031 mg subst. ont donné 0,315 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 729 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (238,20) Calculé N 11,76% Trouvé N 11,69%

*Elimination du groupe amino de l'acide nitro-5-amino-4-méthyl-2-benzoïque.* On dissout 58 mg d'acide nitro-5-amino-4-méthyl-2-benzoïque (III) dans 1 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 6%, ajoute 0,2 cm<sup>3</sup> de nitrite de sodium à 10% et verse la solution, goutte à goutte et en agitant, dans 2 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, à 0°. On filtre rapidement, ajoute 0,5 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique et chauffe légèrement au bain-marie; il se produit un dégagement d'azote avec formation d'un précipité. On essore, dissout dans l'ammoniaque concentrée, traite par le noir animal, filtre et acidifie par l'acide chlorhydrique concentré. Rendement: 20 mg (40%). On cristallise dans l'alcool très dilué. Le produit est identique à l'*acide nitro-5-méthyl-2-benzoïque* (IV) préparé, d'après Jacobsen & Wierss<sup>1</sup>), par nitration de l'acide o-tolue (F. des deux échantillons 179°, de même pour leur mélange).

*Acide nitro-5-iodo-4-méthyl-2-benzoïque* (V). On dissout 0,3 g d'acide nitro-5-amino-4-méthyl-2-benzoïque (III) dans 8 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 2%, ajoute 1 cm<sup>3</sup> de nitrite de sodium à 10% et verse la solution, goutte à goutte et en agitant, dans 8 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 2-n. à 0°. On agite encore pendant trois quarts d'heure, laisse la température atteindre 10° et décompose l'acide azoté en excès par addition d'urée; on refroidit alors à 0° et ajoute 1 g d'iodure de potassium dissous dans 3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique très dilué; il se produit un vif dégagement d'azote. On agite pendant trois quarts d'heure, puis on laisse la température s'élever lentement et on chauffe finalement jusqu'à 50°. On obtient ainsi l'acide iodé sous forme d'un précipité jaune clair. Rendement: 0,34 g (72%). On purifie par sublimation dans le vide, puis cristallisation dans l'alcool à 40%.

Petites aiguilles jaune clair, F. 210°.

4,726 mg subst. ont donné 0,205 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 727 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NI (307,06) Calculé N 4,56% Trouvé N 4,84%

*Ester méthylique.* On chauffe à l'ébullition, pendant quatre heures, 0,25 g d'acide nitro-5-iodo-4-méthyl-2-benzoïque, 4 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu et 0,25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré; l'ester cristallise par refroidissement; en traitant l'eau-mère par l'eau, on récupère encore une certaine quantité de produit. Rendement: 0,25 g (96%). On recristallise dans l'alcool méthylique.

Prismes jaunes, F. 139°.

4,660 mg subst. ont consommé 4,382 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n/50

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NI (321,08) Calculé I 39,53% Trouvé I 39,79%

*Acide nitro-5-hydroxy-4-méthyl-2-benzoïque* (VI). On introduit 0,2 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque dans 3 à 4 cm<sup>3</sup> de soude caustique 2-n., plonge le récipient pendant une minute dans un bain-marie chauffé à 80°, refroidit et précipite par l'acide chlorhydrique concentré. On purifie par sublimation dans le vide, puis cristallisation dans l'eau bouillante. Rendement: 0,1 g de produit brut; 0,08 g (46%) après purification.

Petites aiguilles incolores, F. 213—214°.

4,653 mg subst. ont donné 0,298 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 736 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N (197,15) Calculé N 7,11% Trouvé N 7,23%

*Acide nitro-5-méthoxy-4-méthyl-2-benzoïque* (VII). On dissout 0,25 g de potasse caustique dans 5 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique absolu, ajoute 0,2 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque et chauffe à l'ébullition pendant quarante minutes. On précipite par addition d'eau et acidification par l'acide chlorhydrique. Rendement: 0,14 g (79%). On cristallise dans l'alcool méthylique.

<sup>1</sup>) B. 16, 1958 (1883); la constitution exacte a été établie par Jacobsen, B. 17, 163 (1884).

Petits prismes et aiguilles jaune clair, F. 251°.

4,886 mg subst. ont donné 0,294 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 728 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N (211,16) Calculé N 6,63% Trouvé N 6,76%

*Acide nitro-5-diméthylamino-4-méthyl-2-benzoïque* (VIII). On chauffe à l'ébullition pendant dix minutes 0,2 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque et 2 cm<sup>3</sup> de diméthylamine à 33%. On précipite par addition d'eau et acidification. Rendement: 0,16 g (80%). On cristallise dans l'alcool.

Aiguilles jaunes, F. 243°.

3,929 mg subst. ont donné 7,81 mg CO<sub>2</sub> et 1,99 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (224,21) Calculé C 53,56 H 5,39% Trouvé C 54,25 H 5,68%

*Acide nitro-5-anilino-4-méthyl-2-benzoïque* (IX) (Acide nitro-6-méthyl-3-diphénylamine-carboxylique-4). On dissout 0,4 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque dans 4 cm<sup>3</sup> d'aniline chaude, ajoute 0,2 g de carbonate de potassium anhydre et chauffe jusqu'à l'ébullition; on laisse refroidir, dilue avec de l'éther, essore et lave à l'éther. On met l'acide en liberté par broyage avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 0,3 g (62%). On cristallise dans l'alcool (noir animal).

Aiguilles jaune d'or, F. 280°.

3,462 mg subst. ont donné 0,320 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 728 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (272,26) Calculé N 10,29% Trouvé N 10,32%

*Acide nitro-5-hydrazino-4-méthyl-2-benzoïque* (X) (Acide nitro-6-méthyl-3-phénylhydrazinc-carboxylique-4). On chauffe au bain-marie pendant une dizaine de minutes 1 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque, 5 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 1 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine; le sel d'hydrazine du nouvel acide cristallise par refroidissement en petites aiguilles rouges. On met l'acide en liberté par dissolution dans une faible quantité d'eau et addition d'acide acétique. Rendement: 0,73 g (78%). On cristallise dans l'alcool.

Paillettes jaune d'or, F. 248° avec décomposition.

2,878 mg subst. ont donné 0,504 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 721 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (211,17) Calculé N 19,90% Trouvé N 19,49%

*Nitro-6-méthyl-3-carboxy-4-phénylhydrazone de l'acétone*. On chauffe à l'ébullition pendant deux heures 0,06 g d'acide nitro-5-hydrazino-4-méthyl-2-benzoïque et 4 cm<sup>3</sup> d'acétone; la substance cristallise par refroidissement. On recristallise dans l'acétone. Rendement: 0,05 g.

Petites aiguilles jaune orangé, F. 280°.

4,171 mg subst. ont donné 0,621 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 727 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (251,23) Calculé N 16,73% Trouvé N 16,50%

*Nitro-6-méthyl-3-carboxy-4-phénylhydrazone du benzaldéhyde*. On chauffe quelques minutes à l'ébullition 0,3 g d'acide nitro-5-hydrazino-4-méthyl-2-benzoïque, 5 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 3 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde benzoïque. On essore après refroidissement. Rendement: 50%. On purifie par cristallisation dans le nitrobenzène ou, de préférence, par l'intermédiaire du sel d'ammonium correspondant; celui-ci, recristallisé à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, se présente sous forme de belles aiguilles rouges, d'où on isole l'acide pur par acidification.

Produit orangé, se décomposant par chauffage au-dessus de 330° (décoloration, puis apparition d'une couleur jaune brunâtre).

3,017 mg subst. ont donné 0,382 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 729 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (299,27) Calculé N 14,07% Trouvé N 14,24%

*Nitro-6-méthyl-3-carboxy-4-phénylhydrazone de l'acétophénone*. On chauffe jusqu'à l'ébullition 0,12 g d'acide nitro-5-hydrazino-4-méthyl-2-benzoïque et 3 cm<sup>3</sup> d'acétophénone; la substance cristallise par refroidissement. On dilue avec de l'alcool méthylique et essore. Rendement: 0,1 g (56%). On recristallise dans l'acide acétique glacial.

Prismes rouge orangé, F. 305°.

3,200 mg subst. ont donné 0,401 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 721 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (313,30) Calculé N 13,41% Trouvé N 13,95%

*Acide hydroxy-1-méthyl-5-benzotriazole-carboxylique-6* (XI). On chauffe au bain-marie pendant une demi-heure 0,8 g d'acide nitro-5-hydrazino-4-méthyl-2-benzoïque et 25 cm<sup>3</sup> de carbonate de sodium 2-n.; après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement: 0,6 g (82%). On redissout dans la soude caustique ou l'ammoniaque, traite par le noir animal, précipite par l'acide chlorhydrique, essore, puis chauffe avec de l'eau à l'ébullition; la substance entre très lentement en solution et cristallise sous l'action d'une amorce.

Fines aiguilles incolores, se carbonisant sous l'action d'un chauffage progressif; au bloc Maquenne, la substance déflagre vers 295°.

2,840 mg subst. ont donné 0,529 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 730 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (193,16) Calculé N 21,75% Trouvé N 20,84%

*Acide nitro-5-phénylhydrazino-4-méthyl-2-benzoïque* (XII) (Acide nitro-6-méthyl-3-hydrazobenzène-carboxylique-4). On chauffe à l'ébullition pendant dix minutes 1 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque, 8 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 0,4 cm<sup>3</sup> de phénylhydrazine; après refroidissement, on précipite par l'eau. Rendement: 0,63 g (49%). On cristallise dans l'alcool.

Fines aiguilles aplatis rouge orangé, F. 214—215°.

2,894 mg subst. ont donné 0,372 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 725 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (287,26) Calculé N 14,63% Trouvé N 14,33%

*Acide nitro-6-méthyl-3-azobenzène-carboxylique-4* (XIII). On chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure 0,19 g d'acide nitro-5-phénylhydrazino-4-méthyl-2-benzoïque, 15 cm<sup>3</sup> d'acétone et 0,4 g de oxyde de plomb, puis on filtre, chasse l'acétone par évaporation, redissout dans l'ammoniaque concentrée, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement: 0,11 g (58%). On cristallise dans l'alcool.

Petites aiguilles agglomérées rouge orangé, F. 256°.

2,962 mg subst. ont donné 0,385 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 730 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (285,24) Calculé N 14,73% Trouvé N 14,65%

*Acide méthyl-5-phénol-2-benzotriazole-oxyde-1-carboxylique-6* (XIV). On chauffe 0,2 g d'acide nitro-5-phénylhydrazino-4-méthyl-2-benzoïque avec 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, à l'ébullition, pendant une heure et demie, puis on précipite par l'eau. Rendement: 0,17 g (90%). On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal, et recristallise finalement dans l'alcool à 30%.

Petites aiguilles et tablettes incolores, F. 233°.

3,175 mg subst. ont donné 0,437 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 727 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (269,25) Calculé N 15,61% Trouvé N 15,55%

#### RÉSUMÉ.

La nitration de l'acide nitro-4-méthyl-2-benzoïque conduit à l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque; dans ce composé, le groupe nitro situé en 4 est mobile et se laisse remplacer directement par d'autres substituants.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.