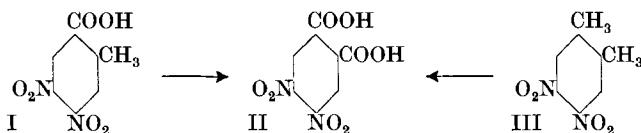


## 185. Sur l'acide dinitro-4,5-phtalique

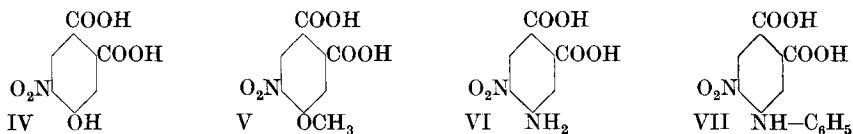
par Henri Goldstein et Jean-Pierre Merminod.

(12 V 52)

Nous décrivons deux méthodes de préparation de l'acide dinitro-4,5-phtalique (II): l'oxydation de l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque (I)<sup>1)</sup> et celle du dinitro-4,5-xylène-1,2 (III)<sup>2)</sup>.



L'acide II contient deux groupes nitro en position ortho l'un par rapport à l'autre; il en résulte que l'un de ces groupes est mobile et se laisse remplacer facilement par un autre substituant sous l'action d'un réactif nucléophile; comme, par suite de la symétrie de la molécule, les deux groupes nitro sont équivalents, la constitution des composés obtenus ne laisse place à aucune ambiguïté; sous l'action de la soude caustique diluée, de la potasse caustique en solution méthanolique, de l'ammoniaque concentrée et de l'aniline, nous avons obtenu respectivement les composés IV—VII.



## Partie expérimentale.

Tous les F. ont été corrigés.

1. *Acide dinitro-4,5-phtalique (II).* 1<sup>re</sup> méthode. On chauffe 1 g d'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque (I)<sup>3)</sup> avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide azotique d = 1,15, 5 h. en tube scellé, à 150°<sup>4)</sup>; après refroidissement, on ouvre avec précaution le tube dans lequel règne une forte pression. On élimine par filtration le produit de départ inaltéré (0,22 g, soit 22%), lave à l'eau, puis évapore le filtrat à sec, au bain-marie. Le produit obtenu est pulvérisé et chauffé 30 min. à reflux avec 8 cm<sup>3</sup> de benzène, afin d'extraire l'acide picrique formé pendant l'oxydation; on essore après refroidissement. Rendement 0,55 g, soit 49%; si l'on tient compte du produit de départ récupéré, le rendement est de 63%. La solution benzénique évaporée à sec abandonne un résidu composé principalement d'acide picrique.

<sup>1)</sup> Helv. **34**, 149 (1951).<sup>2)</sup> Noeling & Thesmar, B. **35**, 631 (1902).<sup>3)</sup> Loc. cit.<sup>4)</sup> Nous avons utilisé un four électrique *Rotax* (Bâle) avec régulateur automatique de température.

L'oxydation de l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque par le permanganate de potassium, en présence de sulfate de magnésium, en vase ouvert, a donné un résultat peu encourageant: plus de la moitié du produit de départ reste inaltérée, tandis que la fraction qui réagit est en grande partie détruite, et le rendement est d'environ 10%.

Pour purifier l'acide dinitro-4,5-phtalique, on le transforme en anhydride correspondant (voir ci-dessous), cristallise celui-ci dans le benzène anhydre, puis régénère l'acide par chauffage avec de l'eau jusqu'à dissolution complète et évaporation à sec.

3,825 mg subst. ont donné 5,310 mg  $\text{CO}_2$  et 0,580 mg  $\text{H}_2\text{O}$

4,010 mg subst. ont donné 0,400  $\text{cm}^3 \text{N}_2$  (28°, 733,5 mm)

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2$  Calculé C 37,51 H 1,57 N 10,94%

(256,13) Trouvé ,, 37,88 ,, 1,70 ,, 10,92%

Cristaux microscopiques incolores, F. 215—217° avec déc. (en tube capillaire), très solubles dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'éther, l'acétone et le dioxane, insolubles dans le benzène bouillant et la ligoïne. Le pH de la solution aqueuse concentrée (25%) est d'environ 1. Le *sel de baryum* peu soluble précipite lorsqu'on traite la solution aqueuse concentrée par le chlorure de baryum, en présence d'acétate de sodium; par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient de petits prismes incolores.

2e méthode. Le nitro-4-xylène-1,<sup>2</sup>) a été nitré d'après *Noelting & Thesmar*<sup>2)</sup>; la séparation et la purification du dérivé dinitré III ont été effectuées d'après *Crossley & Renouf*<sup>3)</sup>. On chauffe 5 h. à 140°, en tube scellé, 2 g de dinitro-4,5-xylène-1,2 avec 25  $\text{cm}^3$  d'acide azotique d = 1,15, puis on isole l'acide dinitro-4,5-phtalique d'après le mode opératoire décrit ci-dessus (voir 1re méthode). Rendement 0,85 g, soit 32%; si l'on tient compte du produit de départ récupéré et de l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque formé (voir ci-dessous), le rendement est de 62%. Le produit solide éliminé par filtration au début de la séparation est traité à froid par le carbonate de sodium dilué; la partie insoluble est constituée par du dinitro-4,5-xylène-1,2 inaltéré (0,09 g, soit 4,5%), tandis que la solution alcaline abandonne par acidification 1 g (rendement 44%) d'*acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque* (I). Comme dans la 1re méthode décrite ci-dessus, l'extrait benzénique contient principalement de l'acide picrique.

Anhydride. On chauffe 2 h. à reflux 0,5 g d'acide dinitro-4,5-phtalique avec 5  $\text{cm}^3$  de chlorure d'acétyle, chasse par distillation le réactif en excès, évapore à sec sous pression réduite et cristallise dans un peu de benzène anhydre. Rendement 94%. On recristallise dans le benzène anhydre.

3,920; 3,480 mg subst. ont donné 0,418; 0,377  $\text{cm}^3 \text{N}_2$  (26,5°, 733 mm; 28°, 731,5 mm)

$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_2$  (238,11) Calculé N 11,77% Trouvé N 11,72; 11,81%

Prismes allongés incolores, F. 158—159° (sublimation partielle dès 120°), difficilement solubles dans le tétrachlorure de carbone, plus facilement dans le benzène bouillant, très facilement dans l'acétone. La substance se dissout dans l'eau, très lentement à froid, rapidement à chaud, en régénérant l'acide correspondant; avec le méthanol et l'éthanol, on obtient les esters acides (voir plus loin).

Chlorure. On chauffe 4 h. à 160°, en tube scellé, un mélange de 0,2 g d'anhydride dinitro-4,5-phtalique et de 0,2 g de pentachlorure de phosphore, puis traite le liquide par 1  $\text{cm}^3$  d'un mélange à volumes égaux de benzène et de ligoïne; le chlorure se dépose. Rendement 94%. On recristallise dans le benzène anhydre.

4,470 mg subst. ont donné 0,383  $\text{cm}^3 \text{N}_2$  (22°, 731 mm)

$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$  (293,03) Calculé N 9,56% Trouvé N 9,54%

Aiguilles incolores, F. 100—101° (en capillaire scellé) avec ramollissement préalable, solubles dans le benzène bouillant et le tétrachlorure de carbone, très solubles dans l'éther. Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient les esters neutres correspondants (voir plus loin).

<sup>1)</sup> Préparé d'après *Karrer* et collab., *Helv.* **18**, 1446 (1935).

<sup>2)</sup> Loc. cit.

<sup>3)</sup> *Soc.* **95**, 212 (1909).

*Ester monométhylque.* On chauffe 30 min. à reflux 0,2 g d'anhydride dinitro-4,5-phtalique avec 10 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu, concentre fortement au bain-marie, puis ajoute quelques gouttes d'eau; l'ester précipite. Rendement 91%. On cristallise dans le méthanol dilué.

4,229 mg subst. ont donné 0,401 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 733 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (270,15) Calculé N 10,37% Trouvé N 10,55%

Prisines allongés incolores, F. 185—187°, solubles dans l'éther, très solubles dans le méthanol, l'acétone et l'éther acétique; la substance est soluble à froid dans le carbonate de sodium dilué.

*Ester diméthylque.* On verse 0,5 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu sur 0,05 g de chlorure de dinitro-4,5-phtalyle; la substance entre rapidement en solution et l'ester cristallise. Rendement 76%. La liqueur-mère méthanolique contient encore une petite quantité de produit, qui peut être isolée par concentration ou par addition d'eau. On recristallise dans le méthanol.

4,013 mg subst. ont donné 0,346 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 737 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (284,18) Calculé N 9,86% Trouvé N 9,67%

Aiguilles aplatis incolores, F. 139°, très solubles dans le méthanol bouillant, insolubles à froid dans le carbonate de sodium dilué.

On obtient un produit identique en traitant l'acide dinitro-4,5-phtalique par le diazométhane, en solution éthérée. D'autre part, l'estéification de l'acide par chauffage à reflux avec le méthanol et l'acide sulfurique concentré conduit à un mélange des esters mono- et diméthylques.

*Ester monoéthylque.* On remplace, dans la préparation de l'ester monométhylque, le méthanol par l'éthanol. Rendement 84%. On recristallise dans l'éthanol.

4,605 mg subst. ont donné 0,425 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 733 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (284,18) Calculé N 9,86% Trouvé N 10,26%

Paillettes incolores, F. 181—183° (sublimation partielle dès 165°), solubles à chaud dans l'eau, l'éthanol, le benzène et l'éther, très solubles dans l'acétone et l'éther acétique; la substance est soluble à froid dans le carbonate de sodium dilué.

*Ester diéthylque.* On remplace, dans la préparation de l'ester diméthylque, le méthanol par l'éthanol. Rendement 77%. On recristallise dans l'éthanol.

3,860 mg subst. ont donné 6,520 mg CO<sub>2</sub> et 1,200 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (312,23) Calculé C 46,16 H 3,87% Trouvé C 46,09 H 3,48%

Paillettes incolores, F. 109°, solubles dans l'éthanol et l'éther, très solubles dans l'acétone, l'éther acétique et le benzène, insolubles à froid dans le carbonate de sodium dilué.

On obtient un produit identique en traitant l'acide dinitro-4,5-phtalique par le diazoéthane, en solution éthérée. D'autre part, l'estéification de l'acide par chauffage à reflux avec l'éthanol et l'acide sulfurique concentré conduit à un mélange des esters mono- et diéthylques.

2. *Acide nitro-5-hydroxy-4-phtalique* (IV). On chauffe 2 h. à 65° 0,5 g d'acide dinitro-4,5-phtalique avec 10 cm<sup>3</sup> de soude caustique n.; après refroidissement, on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré, extrait par l'éther et évapore le solvant à sec. Rendement 0,4 g (90%). On purifie par l'intermédiaire de l'anhydride (voir ci-dessous).

4,271 mg subst. ont donné 6,60 mg CO<sub>2</sub> et 0,92 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N (227,13) Calculé C 42,30 H 2,22% Trouvé C 42,17 H 2,41%

Cristaux microscopiques légèrement jaunâtres, F. 180—182° avec déc., très solubles dans l'eau, l'éthanol, l'éther et l'acétone; la solution éthanolique jaune pâle donne avec le chlorure ferrique une coloration orangée.

*Anhydride.* La déshydratation de l'acide nitro-5-hydroxy-4-phtalique est réalisée soit par sublimation sous 12 mm (bain d'huile 190°), soit par chauffage à reflux pendant

2 h. avec le chlorure d'acétyle et distillation du réactif en excès; on cristallise dans le benzène anhydre.

5,070 mg subst. ont donné 0,320 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (28° 731 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N (209,11) Calculé N 6,70% Trouvé N 6,87%

Prismes incolores, F. 146—147° (forte sublimation dès 120°), solubles dans le benzène, l'éther, l'acétone et l'éther acétique. Par chauffage avec un peu d'eau et évaporation à sec, on régénère l'acide correspondant.

3. *Acide nitro-5-méthoxy-4-phthalique* (V). Une solution de 0,2 g d'acide dinitro-4,5-phthalique dans 1 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu est introduite dans 0,4 g de potasse caustique dissous dans 8 cm<sup>3</sup> du même solvant; on chauffe 1 h. à reflux et, après refroidissement, on essore le sel de potassium de l'acide V, de couleur orangée. Rendement 91%. On met l'acide en liberté par dissolution dans un peu d'eau et précipitation par l'acide chlorhydrique concentré. On purifie soit par cristallisation dans un mélange de benzène et d'acétone (1:2), soit par l'intermédiaire de l'anhydride correspondant (voir ci-dessous). Aiguilles aplatis incolores, F. 197—198° avec déc. (d'après la littérature, F. 201° avec déc.<sup>1</sup>, 202°<sup>2</sup>). Sous l'action du diazométhane, en solution éthérrée, on obtient l'*ester diméthylique* correspondant, fines aiguilles, F. 118° (d'après la littérature, F. 115°<sup>1</sup>, 118°<sup>2</sup>).

*Anhydride*. On chauffe 1 h. à reflux 0,1 g d'acide nitro-5-méthoxy-4-phthalique avec 1,5 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle, distille le réactif en excès et évapore à sec sous pression réduite. Rendement 93%. On cristallise dans le benzène anhydre.

3,508 mg subst. ont donné 0,198 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 736 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N (223,14) Calculé N 6,28% Trouvé N 6,35%

Cristaux jaunâtres à faces de losange, F. 181—182°, solubles dans le benzène bouillant, très solubles dans l'acétone; par ébullition avec un peu d'eau, on régénère l'acide correspondant.

4. *Acide nitro-5-amino-4-phthalique* (VI). On introduit 0,2 g d'acide dinitro-4,5-phthalique dans 3 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée, laisse reposer 24 h. à la température ordinaire, puis évapore à sec au bain-marie; afin de décomposer complètement le nitrite d'ammonium formé, on reprend par l'ammoniaque diluée et évapore de nouveau à sec; on obtient ainsi le sel d'ammonium de l'acide VI, sous forme de cristaux microscopiques bruns. Rendement 98%. On dissout dans 1 cm<sup>3</sup> d'eau, acidifie par l'acide chlorhydrique concentré, extrait par l'éther et évapore le solvant à sec. On purifie par sublimation sous 12 mm (bain d'huile 210—220°), puis cristallisation dans l'eau bouillante et finalement dans l'acide acétique à 20%.

5,046 mg subst. ont donné 0,541 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 739 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (226,14) Calculé N 12,39% Trouvé N 12,10%

Prismes jaunes, F. 205—208° avec déc., solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'acide acétique glacial. Par diazotation, puis copulation avec la résorcine en présence de carbonate de sodium, on obtient un colorant rouge foncé.

*Acide nitro-5-acétamino-4-phthalique*. On chauffe 10 min. au bain-marie 0,1 g d'acide nitro-5-amino-4-phthalique avec 0,5 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et 0,04 g de chlorure de zinc anhydre, puis on ajoute de la soude caustique diluée jusqu'à réaction faiblement alcaline et filtre. On acidifie le filtrat par l'acide chlorhydrique concentré, extrait par l'éther et évapore le solvant à sec. Rendement théorique. On purifie soit par cristallisation dans le méthanol, soit par l'intermédiaire de l'anhydride correspondant (voir ci-dessous).

5,263 mg subst. ont donné 0,482 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 732 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (268,18) Calculé N 10,45% Trouvé N 10,24%

Prismes allongés jaunes, F. 186—188° avec décomposition, solubles dans l'eau, le méthanol et l'éther, très solubles dans l'acétone.

<sup>1)</sup> Cain & Simonsen, Soc. 105, 162 (1914).

<sup>2)</sup> Neunhoeffer, B. 68, 1780 (1935).

*Anhydride.* On chauffe 2 h. à reflux 0,3 g d'acide nitro-5-acétamino-4-phthalique avec 3 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle, puis distille le réactif en excès. Rendement 90%. On purifie soit par cristallisation dans le benzène anhydre, soit par sublimation sous 12 mm (bain d'huile 170°).

4,825 mg subst. ont donné 0,495 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 723 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (250,16) Calculé N 11,20% Trouvé N 11,33%

Aiguilles jaune pâle, F. 166—167°, solubles dans le benzène, l'acétone et l'éther acétique, peu solubles dans l'éther; par ébullition pendant quelques minutes avec un peu d'eau, on régénère l'acide correspondant.

5. *Acide nitro-5-anilino-4-phthalique* (VII) (acide nitro-6-diphénylamine-dicarboxylique-3,4). On chauffe 1 h. au bain-marie un mélange intime de 0,4 g d'acide dinitro-4,5-phthalique, 0,5 g de carbonate de potassium anhydre et 4 cm<sup>3</sup> d'aniline; on dilue avec de l'éther, essore, puis broie avec de l'acide chlorhydrique dilué, en excès; on extrait l'acide VII par l'éther et évapore le solvant à sec. Rendement 94%. On cristallise dans le méthanol ou l'éthanol.

5,016 mg subst. ont donné 0,396 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 733 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (302,24) Calculé N 9,27% Trouvé N 8,87%

Prismes allongés orangés, F. 186—188° avec déc., solubles à chaud dans le méthanol et l'éthanol, très solubles dans l'éther, l'acétone, l'éther acétique et le dioxane.

#### RÉSUMÉ.

L'oxydation de l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque et celle du dinitro-4,5-xylène-1,2 conduisent à l'acide dinitro-4,5-phthalique; ce composé possède un groupe nitro mobile, qui se laisse remplacer facilement par d'autres substituants sous l'action de réactifs nucléophiles.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

---

## 186. Der Mechanismus der Atomisomerentrennung im elektrischen Feld beim <sup>114</sup>In

von E. Jacobi.

(3. V. 52.)

### Einleitung.

Ein radioaktiver Prozess hinterlässt das Atom meist in einem Zustand, der sich abgesehen von der kernphysikalischen Veränderung noch durch grosse kinetische Energie und auch durch Fehlen einer oder mehrerer Hüllelektronen auszeichnet (hot atoms). Diese Veränderungen genügen zur chemischen Abtrennung (Szillard-Chalmers-Prozess), wobei es sich um eine Isotopentrennung handelt; denn die „heissen“ Atome entstehen durch Bestrahlung (meist n,  $\gamma$ -Prozess), d. h. sie unterscheiden sich vom Ausgangsatom um das eingefangene Teilchen. Das „heisse“ Atom wird beim Einfangprozess aus seinem