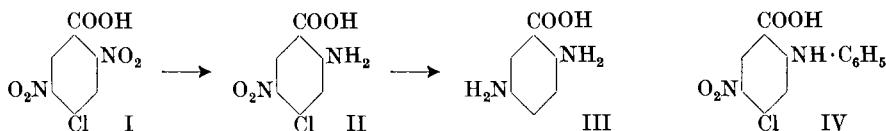


## 45. Nitration de l'acide nitro-2-chloro-4-benzoïque

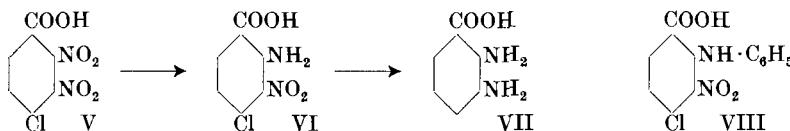
par Henri Goldstein et Eugène Schaaf.

(24 I 57)

Par nitration de l'acide nitro-2-chloro-4-benzoïque, nous avons obtenu un mélange des acides dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque (I) (produit principal) et dinitro-2,3-chloro-4-benzoïque (V).

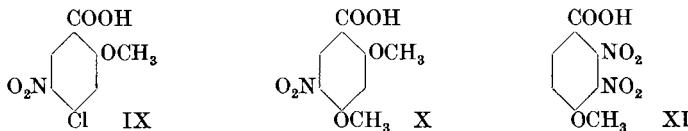


Pour déterminer la position du second groupe nitro dans les acides dinitrés, nous avons procédé comme suit: par chauffage sous pression avec l'ammoniaque concentrée, nous avons obtenu respectivement les acides II et VI, qui ont donné les acides III et VII par hydrogénéation catalytique; après décarboxylation, nous avons isolé respectivement la p- et l'o-phénylène-diamine.



Dans les acides I et V, le groupe nitro-2 est mobile; nous venons de mentionner son remplacement par un groupe amino sous l'action de l'ammoniaque; de même, l'action de l'aniline conduit respectivement aux acides IV et VIII.

Traité par une solution méthanolique de potasse caustique, l'acide I donne l'acide IX; il se forme simultanément une petite quantité d'acide X, par suite du remplacement de l'atome de chlore. Dans les mêmes conditions, l'acide V donne une petite quantité d'acide XI.



### Partie expérimentale.

Tous les F. ont été déterminés avec la platine chauffante de *Kofler* et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées dans les laboratoires *Peisker-Ritter* à Brugg et *Dietrich* à Zurich.

1. *Acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque* (I). On introduit 55 g d'acide nitro-2-chloro-4-benzoïque<sup>1)</sup> dans un mélange de 44 cm<sup>3</sup> d'acide azotique à 99% ( $d = 1,52$ ) et de 220 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, en agitant avec un agitateur mécanique, puis on chauffe à 130° au bain d'huile; il se produit une vive réaction et la température s'élève; lorsque le dégagement de chaleur a cessé, on chauffe encore 40 min à 130°; après refroidissement on verse sur de la glace pilée et essore. Le produit obtenu (64,5 g) est traité par le carbonate de sodium très dilué, jusqu'à réaction neutre: les acides I et V passent en solution sous forme de sels de sodium, tandis que le résidu insoluble contient une petite quantité de dinitro-3,4-chlorobenzène et de trinitro-2,4,5-chlorobenzène. La solution aqueuse est concentrée au bain-marie: le mélange des sels de sodium (A) se dépose; l'eau-mère donne par acidification un précipité (B).

Le produit A est recristallisé dans un mélange d'alcools éthylique et isopropylique (1:3); la majeure partie du sel de sodium de l'acide I se dépose par refroidissement; on essore, redissout dans l'eau et précipite par l'acide chlorhydrique concentré; on obtient ainsi 40 g d'acide I. L'eau-mère alcoolique est évaporée à sec au bain-marie; le résidu est dissous dans l'eau et donne par acidification un précipité (C). Les produits B et C sont des mélanges, d'où nous avons isolé l'acide V (voir plus loin, sous chiffre 5).

Pour l'analyse, l'acide I a été cristallisé dans le benzène. Paillettes incolores, F. 176—177°.

$C_7H_3O_6N_2Cl$  (246,57) Calculé N 11,36% Trouvé N 11,50%

*Ester méthylique.* On chauffe 6 h à reflux 0,5 g d'acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque, 10 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu et 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, puis on concentre la solution; l'ester se dépose. On recristallise dans le méthanol dilué. Paillettes incolores, F. 77°.

$C_8H_5O_6N_2Cl$  (260,59) Calculé C 36,87 H 1,93% Trouvé C 36,83 H 1,51%

*Ester éthylique.* On remplace, dans la préparation précédente, le méthanol par l'éthanol. Paillettes incolores, F. 80°.

$C_9H_7O_6N_2Cl$  (274,62) Calculé C 39,36 H 2,57% Trouvé C 39,93 H 2,54%

*Chlorure.* On chauffe 1 h à reflux 1 g d'acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque et 5 cm<sup>3</sup> de chlorure de thionyle, puis on élimine le réactif en excès par distillation (finalement dans le vide).

*Amide.* Le chlorure est délayé dans l'éther et traité par l'ammoniaque diluée, en excès; on acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique et évapore l'éther. Rdt. 79%. On cristallise dans l'éthanol. Paillettes incolores, F. 215°.

$C_7H_4O_5N_3Cl$  (245,58) Calculé N 17,11% Trouvé N 17,14%

*Anilide.* Le chlorure obtenu à partir de 1 g d'acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque est délayé dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et traité par une solution de 0,8 cm<sup>3</sup> d'aniline dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre; on acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique dilué et évapore l'éther. Rdt. 76%. On cristallise dans l'éthanol. Paillettes incolores, F. 230°.

$C_{13}H_8O_5N_3Cl$  (321,68) Calculé N 13,06% Trouvé N 12,92%

2. *Acide nitro-5-chloro-4-amino-2-benzoïque* (II). On chauffe 3 h à 100°, en tube scellé, 1 g d'acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque et 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 34%; la solution obtenue est abandonnée quelques h à la glacière; le sel d'ammonium de l'acide II cristallise; on essore, dissout dans l'eau et précipite à chaud par l'acide chlorhydrique. Rdt. 0,43 g. On cristallise dans l'acide acétique dilué. Aiguilles orange brunâtre, F. vers 235° déc.

$C_7H_5O_4N_2Cl$  (216,58) Calculé N 12,94% Trouvé N 12,88%

<sup>1)</sup> La nitro-2-chloro-4-aniline, aimablement mise à notre disposition par la *CIBA S.A.*, à Bâle, a été transformée en nitro-2-chloro-4-benzonitrile d'après *C. M. Atkinson & J. C. E. Simpson*, J. chem. Soc. 1947, 235; la saponification du nitrile a été effectuée d'après le mode opératoire décrit pour le dérivé bromé correspondant par *J. L. E. Erickson, J. M. Dechary & T. R. Pullig*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5622 (1952).

3. *Acide diamino-2,5-benzoïque (III) et p-phénylène-diamine.* Dans une ampoule à hydrogénérer, on introduit 0,2 g d'acide nitro-5-chloro-4-amino-2-benzoïque, 25 cm<sup>3</sup> de méthanol, 10 cm<sup>3</sup> d'une solution méthanolique de potasse caustique à 10% et 1 g de carbonate de calcium palladié<sup>2)</sup>; l'hydrogénéation, effectuée à la température ordinaire, s'arrête après consommation de 4 H<sub>2</sub> (quantité théorique). On filtre, chasse le méthanol au bain-marie, reprend le résidu par l'eau et acidifie par l'acide sulfurique; le sulfate de l'acide III précipite; on isole le produit par centrifugation, chauffe à l'ébullition avec de l'acétate de sodium 2-n., en présence de noir animal, et filtre; l'acide III cristallise; Rdt. 0,09 g. Par chauffage dans un petit tube à essais, on obtient de la p-phénylène-diamine, qui distille et se solidifie au haut du tube (F. et F. du mélange).

4. *Acide nitro-5-chloro-4-anilino-2-benzoïque (IV) (acide nitro-4-chloro-5-diphénylamine-carboxylique-2).* On chauffe 2 h au bain-marie 1 g d'acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque, 0,5 g de carbonate de potassium anhydre et 8 cm<sup>3</sup> d'aniline, en agitant; on ajoute ensuite de l'eau, élimine l'aniline en excès par entraînement à la vapeur et filtre; le sel de potassium de l'acide IV cristallise par refroidissement; on essore, délaye dans l'eau et traite par l'acide chlorhydrique. Rdt. 1,47 g. On cristallise dans l'éthanol dilué, puis dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'alcool amylique. Aiguilles jaunes, F. 228—232° déc., peu solubles dans le tétrachlorure de carbone, très solubles dans l'éthanol et l'alcool amylique.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (292,68) Calculé N 9,57 Cl 12,12% Trouvé N 9,77 Cl 11,88%

5. *Acide dinitro-2,3-chloro-4-benzoïque (V).* Les produits B et C (voir plus haut, sous chiffre 1) sont réunis (12 g au total) et extraits à plusieurs reprises par le benzène (300 cm<sup>3</sup> au total), à avec agitation énergique (Vibro-Mischer); l'acide I entre en solution et est éliminé, tandis que l'acide V est pratiquement insoluble; on purifie par cristallisation dans l'éthanol dilué. Rdt. 6,5 g. Aiguilles aplatis presque incolores, F. 212,5°.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (246,57) Calculé N 11,36% Trouvé N 11,17%

*Ester méthylique.* Obtenu d'après la même méthode que l'isomère dinitro-2,5; on élimine l'acide non transformé en traitant le produit brut par le carbonate de sodium très dilué, puis recristallise dans le méthanol dilué. Paillettes incolores, F. 100°.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (260,59) Calculé C 36,87 H 1,93% Trouvé C 37,03 H 1,95%

*Ester éthylique.* On remplace, dans la préparation précédente, le méthanol par l'éthanol. Paillettes incolores, F. 104°.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl (274,62) Calculé C 39,36 H 2,57% Trouvé C 39,79 H 2,47%

*Chlorure.* Obtenu d'après la même méthode que l'isomère dinitro-2,5.

*Amide.* Obtenu d'après la même méthode que l'isomère dinitro-2,5. Rdt. 98%. On cristallise dans l'éthanol dilué. Aiguilles presque incolores, F. 201°.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl (245,58) Calculé N 17,11% Trouvé N 16,71%

*Anilide.* Obtenu d'après la même méthode que l'isomère dinitro-2,5. Rdt. 91%. On cristallise dans l'éthanol. Paillettes incolores, F. 231°.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl (321,68) Calculé N 13,06% Trouvé N 12,92%

6. *Acide nitro-3-chloro-4-amino-2-benzoïque (VI).* On chauffe 4 h à 100°, en tube scellé, 2 g d'acide dinitro-2,3-chloro-4-benzoïque et 30 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 34%, puis on concentre à demi-volume sous pression réduite; une partie du sel d'ammonium de l'acide VI cristallise; on essore, dissout dans l'eau et précipite par l'acide chlorhydrique. L'eau-mère du sel d'ammonium, traitée par 0,8 g d'acide sulfamique et de l'acide chlorhydrique, donne encore une certaine quantité de produit. On extrait par le benzène bouillant, élimine par filtration une impureté insoluble et concentre la solution; les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'acide acétique dilué. Aiguilles orangées, F. 201—202°.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (216,58) Calculé N 12,94% Trouvé N 12,66%

<sup>2)</sup> Cf. M. Busch & H. Stöve, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 1064 (1916).

7. *Acide diamino-2,3-benzoïque* (VII) et *o-phénylène-diamine*. L'acide nitro-3-chloro-4-amino-2-benzoïque, traité par la méthode décrite pour l'isomère nitro-5 (voir plus haut, sous chiffre 3), a donné finalement de l'*o*-phénylène-diamine (F. et F. du mélange).

8. *Acide nitro-3-chloro-4-anilino-2-benzoïque* (VIII) (acide nitro-6-chloro-5-diphénylamine-carboxylique-2). L'acide dinitro-2,3-chloro-4-benzoïque a été traité par l'aniline, d'après la méthode décrite pour l'isomère dinitro-2,5 (voir plus haut, sous chiffre 4). On recristallise dans le benzène. Aiguilles jaunes, F. 189—190° déc.

$C_{13}H_9O_4N_2Cl$  (292,68) Calculé N 9,57 Cl 12,12% Trouvé N 9,55 Cl 12,05%

9. *Acide nitro-5-chloro-4-méthoxy-2-benzoïque* (IX). On chauffe 1 h à reflux 10 g d'acide dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque et 140 cm<sup>3</sup> d'une solution méthanolique de potasse caustique à 5%, puis on concentre la solution; le sel de potassium de l'acide IX se dépose; on essore, dissout dans l'eau, chauffe à l'ébullition avec du noir animal, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique; on cristallise dans l'eau bouillante. Rdt, 4,5 g. Aiguilles incolores, F. 160°.

$C_8H_6O_5NCl$  (231,59) Calculé C 41,49 H 2,61% Trouvé C 41,96 H 2,87%

*Ester méthylique*. Obtenu d'après la méthode décrite plus haut (chiffres 1 et 5). Aiguilles incolores, F. 107,5°.

$C_9H_8O_5NCl$  (245,62) Calculé C 44,01 H 3,28% Trouvé C 44,38 H 3,39%

10. *Acide nitro-5-diméthoxy-2,4-benzoïque* (X). Après avoir essoré le sel de potassium de l'acide IX (voir ci-dessus, sous chiffre 9), on évapore la liqueur-mère méthanolique; on obtient ainsi un mélange des sels de potassium des acides IX et X. On dissout dans l'eau et ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 4; l'acide X précipite; rdt 0,9 g; en acidifiant plus fortement, on isole encore 0,6 g d'acide IX. L'acide X a été purifié par cristallisation dans le méthanol et identifié avec un échantillon authentique d'acide nitro-5-diméthoxy-2,4-benzoïque<sup>3)</sup> (F. et F. du mélange).

11. *Acide dinitro-2,3-méthoxy-4-benzoïque* (XI). On chauffe 1 h à reflux 0,5 g d'acide dinitro-2,3-chloro-4-benzoïque et 10 cm<sup>3</sup> d'une solution méthanolique de potasse caustique à 5%; le sel de potassium se dépose par refroidissement; on essore, dissout dans l'eau et précipite par l'acide chlorhydrique. On purifie par dissolution dans l'eau bouillante en présence de carbonate de baryum en excès, traitement par le noir animal et filtration; le sel de baryum cristallise en aiguilles incolores; on essore, recristallise dans l'eau bouillante et précipite finalement par l'acide chlorhydrique. Le produit a été identifié avec un échantillon authentique d'acide dinitro-2,3-méthoxy-4-benzoïque<sup>4)</sup> (F. et F. du mélange).

$C_8H_6O_7N_2$  (194,14) Calculé N 11,57% Trouvé N 11,37%

#### RÉSUMÉ.

La nitration de l'acide nitro-2-chloro-4-benzoïque conduit à un mélange des acides dinitro-2,5-chloro-4-benzoïque (produit principal) et dinitro-2,3-chloro-4-benzoïque.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 34 (1941); **34**, 1354 (1951).

<sup>4)</sup> Préparé d'après H. E. Dadswell & J. Kenner, J. chem. Soc. **1927**, 587.