

Melinonin F ist mit Harman-N(b)-methylsalz identisch, Melinonin G mit dem Alkaloid Flavopereirin. Für die Melinonine B (Indol-Alkaloid) und E konnten wahrscheinliche Formeln angegeben werden.

Im Melinonin H liegt ein neues Chinolin-Alkaloid vor. Bei den Melinoninen E, M, G sowie der Base aus Harman-N(b)-methylchlorid handelt es sich um Anhydroniumbasen.

Alle Alkaloide wurden durch Schmelzpunkte, Farbreaktionen, R_B -Werte und Spektren charakterisiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

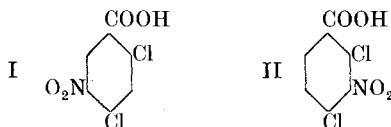
133. Sur les acides nitro-5- et nitro-3-dichloro-2,4-benzoïques

par **Henri Goldstein** et **Eugène Schaaf**.

En hommage au Prof. *T. Reichstein* à l'occasion de son 60^e anniversaire.

(23 V 57)

V. Villiger¹⁾ a constaté que la nitration de l'acide dichloro-2,4-benzoïque conduit à l'acide nitro-5-dichloro-2,4-benzoïque (I); nous avons isolé, comme produit secondaire, une petite quantité d'acide nitro-3-dichloro-2,4-benzoïque (II) et avons préparé quelques dérivés des acides I et II.



Partie expérimentale.

Tous les F. ont été déterminés avec la platine chauffante de *Kofler* et sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées dans le laboratoire *Dietrich* à Zurich.

1. *Acide nitro-5-dichloro-2,4-benzoïque* (I). On introduit 30 g d'acide dichloro-2,4-benzoïque dans un mélange de 7 cm³ d'acide azotique à 99% (d = 1,52) et de 150 cm³ d'acide sulfurique concentré, agite 2 h à la température ordinaire, puis verse sur de la glace et essore; le produit obtenu est un mélange des acides I (produit principal) et II. On dissout dans le carbonate de sodium très dilué, filtre la solution et concentre au bain-marie; 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. Rdt. 24,6 g. L'acide II est contenu dans l'eau-mère du sel de sodium (voir plus loin, sous chiffre 2).

Chlorure. On chauffe 1 h à reflux 0,5 g d'acide nitro-5-dichloro-2,4-benzoïque et 2 cm³ de chlorure de thionyle, puis on élimine le réactif en excès par distillation (finalement dans le vide).

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 2598 (1928).

Ester méthylique. On traite le chlorure par le méthanol, agite 30 min à la température ordinaire et précipite par l'eau. Rdt. 96%. On cristallise dans le méthanol. Prismes incolores, F. 62°.

$C_8H_5O_4NCl_2$ (250,05) Calculé C 38,42 H 2,02% Trouvé C 38,76 H 2,07%

Ester éthylique. On remplace, dans la préparation précédente, le méthanol par l'éthanol. Rdt. 97%. Paillettes incolores, F. 57°.

$C_8H_7O_4NCl_2$ (264,08) Calculé C 40,94 H 2,67% Trouvé C 41,19 H 2,68%

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. 94%. On cristallise dans l'éthanol dilué. Aiguilles incolores, F. 163°.

$C_7H_4O_3N_2Cl_2$ (235,04) Calculé N 11,92% Trouvé N 12,27%

Anilide. Le chlorure est délayé dans l'éther et traité par une solution éthérée d'aniline, en excès; on acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique dilué et évapore l'éther. Rdt. 98%. On cristallise dans l'éthanol dilué. Aiguilles incolores, F. 175°.

$C_{13}H_8O_3N_2Cl_2$ (311,14) Calculé N 9,00% Trouvé N 9,18%

2. *Acide nitro-3-dichloro-2,4-benzoïque* (II). L'eau-mère du sel de sodium de l'acide I (voir plus haut, sous chiffre 1) est concentrée au bain-marie et acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré; le produit obtenu est un mélange des acides I et II. On extrait à plusieurs reprises par le benzène, à froid, en agitant énergiquement (Vibro-Mischer); l'acide I entre en solution et est éliminé, tandis que l'acide II est pratiquement insoluble. On purifie par dissolution dans l'eau bouillante en présence de carbonate de baryum en excès, filtration, puis précipitation par l'acide chlorhydrique. Rdt. 1,4 g. Cristaux incolores, F. 215°.

$C_7H_3O_4NCl_2$ (236,02) Calculé N 5,94 Cl 30,01% Trouvé N 5,86 Cl 29,35%

Par hydrogénation catalytique à la température ordinaire, en solution méthanolique, en présence de potasse caustique et de carbonate de calcium palladié²⁾, on obtient l'acide m-amino-benzoïque (F. et F. du mélange).

Les dérivés de l'acide nitro-3-dichloro-2,4-benzoïque ont été obtenus d'après les mêmes méthodes que ceux de l'isomère nitro-5 (voir plus haut).

Ester méthylique. Rdt. 90%. Paillettes incolores, F. 96°.

$C_8H_5O_4NCl_2$ (250,05) Calculé C 38,42 H 2,02% Trouvé C 38,24 H 1,93%

Ester éthylique. Rdt. 86%. Cristaux incolores, F. 84°.

$C_8H_7O_4NCl_2$ (264,08) Calculé C 40,94 H 2,67% Trouvé C 40,99 H 2,88%

Amide. Rdt. 95%. Aiguilles incolores, F. 172°.

$C_7H_4O_3N_2Cl_2$ (235,04) Calculé N 11,92% Trouvé N 12,24%

Anilide. Rdt. 73%. Aiguilles incolores, F. 175°.

$C_{13}H_8O_3N_2Cl_2$ (311,14) Calculé N 9,00% Trouvé N 9,17%

RÉSUMÉ.

Par nitration de l'acide dichloro-2,4-benzoïque, nous avons isolé à côté de l'acide nitro-5-dichloro-2,4-benzoïque une petite quantité d'acide nitro-3-dichloro-2,4-benzoïque.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

²⁾ Cf. Helv. 40, 371 (1957).