

poudre de cuivre est chauffé pendant quatre heures à l'ébullition. L'iodobenzène en excès et le toluène sont éliminés par entraînement à la vapeur. On dissout le produit dans la soude caustique diluée, à froid, filtre et traite par l'acide chlorhydrique en excès: le 3-anilino-2-naphtol précipite, tandis que le 3-amino-2-naphtol non transformé est soluble dans l'acide en excès (il peut être récupéré, après filtration, par neutralisation de la solution acide au moyen de carbonate de sodium).

Le 3-anilino-2-naphtol est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué; il fond à 131° (corr.).

3,121 mgr. subst. ont donné 0,167 cm³ N₂ (25°, 757 mm.)

C₁₆H₁₃ON Calculé N 5,96 Trouvé N 6,10%

Le produit est identique au composé obtenu par chauffage du 2,3-dioxynaphtalène avec l'aniline¹⁾; toutefois cette dernière méthode donne un rendement nettement supérieur, surtout si l'on ajoute un peu d'iode comme catalyseur.

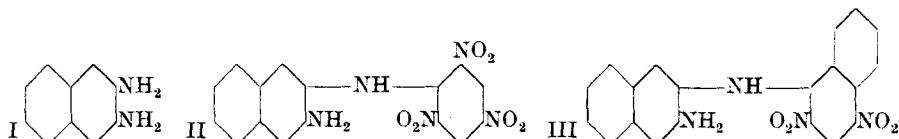
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

70. Contribution à l'étude de la 2,3-naphtylène-diamine

par Henri Goldstein et Max Streuli²⁾.

(3. IV. 37.)

D'après Friedländer et Zakrzewski³⁾, la 2,3-naphtylène-diamine (I) prend naissance par chauffage du 2,3-dioxynaphtalène avec l'ammoniaque concentrée, à 240°; il y a formation intermédiaire de 3-amino-2-naphtol. La méthode étant peu pratique, nous avons cherché à l'améliorer et nous avons constaté qu'il est beaucoup plus commode de soumettre le 3-amino-2-naphtol à la réaction de Bucherer.



Afin de caractériser la diamine, nous avons préparé le picrate et le dérivé dibenzoylé correspondants.

On sait que la N-picryl-o-phénylène-diamine peut être transformée, par élimination d'acide azoteux, en 1,3-dinitro-dihydro-

¹⁾ I.G. Farbenindustrie A.G., l.c.

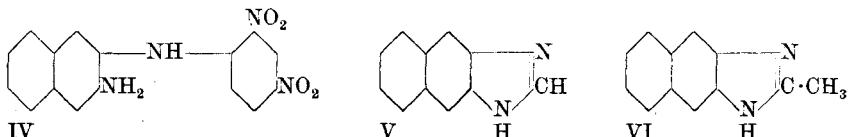
²⁾ Quelques essais complémentaires et vérifications ont été effectués en collaboration avec MM. Philippe Gardiol, Rolf Mohr et Hans Fischer.

³⁾ B. 27, 764 (1894).

phénazine¹⁾. Nous avons essayé de préparer, d'après la même méthode, la 1,3-dinitro-dihydro-benzophénazine linéaire; en condensant la 2,3-naphtylène-diamine avec le chlorure de picryle, nous avons obtenu la N-picryl-2,3-naphtylène-diamine (II); mais nous n'avons pas réussi à réaliser la cyclisation avec élimination d'acide azoteux.

Dans le cas de l'o-aminophénol, on peut effectuer une réaction analogue en remplaçant le chlorure de picryle par le p-toluènesulfonate de 2,4-dinitro-1-naphtyle²⁾; c'est pourquoi nous avons étudié aussi l'action de ce réactif sur la 2,3-naphtylène-diamine. Le produit intermédiaire (III) a pu être isolé sans difficulté; mais, ici encore, nous n'avons pas réussi à provoquer l'élimination d'acide azoteux avec formation du dérivé azinique correspondant.

A titre de comparaison, nous avons préparé la 2',4'-dinitrophényl-2,3-naphtylène-diamine (IV), en condensant la 2,3-naphtylène-diamine avec le 2,4-dinitro-1-chloro-benzène.



Sous l'action de l'acide formique, à l'ébullition, la 2,3-naphtylène-diamine se transforme en lin-naphtimidazol (V); de même, avec l'acide acétique on obtient le dérivé méthylé correspondant (VI). A l'époque où nous avons effectué leur synthèse, ces deux composés étaient inconnus³⁾; dans un mémoire récent, Fries, Walter et Schilling⁴⁾ ont décrit leur préparation.

La 2,3-naphtylène-diamine peut donner, par copulation avec les diazoïques, des colorants mono- et disazoïques; par exemple, en faisant agir deux molécules d'aniline diazotée, nous avons obtenu le 1,4-bis(benzène-azo)-2,3-diamino-naphtalène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2,3-Naphtylène-diamine (I).

La méthode de préparation décrite par Friedländer et Zakrzewski⁵⁾ — chauffage du 2,3-dioxynaphtalène avec de l'ammoniaque concentrée, à 240°, en tube scellé — est malcommode; la pression est, en effet, considérable et il est difficile de trouver une qualité de verre suffisamment résistante. Morgan et Godden⁶⁾ ont déjà signalé cet inconvénient et ont cherché à y remédier en opérant dans un tube en acier; mais le procédé n'a pas donné le résultat désiré, car le produit ainsi obtenu est très impur. Récemment, Fries, Walter et Schilling⁷⁾ ont cherché à améliorer la méthode de synthèse de la diamine, mais sans succès.

¹⁾ Leemann et Grandmougin, B. **41**, 1309 (1908).

²⁾ Ullmann et Brück, B. **41**, 3938 (1908); Kehrmann et van Baerle, B. **56**, 2387 (1923).

³⁾ La thèse de M. Streuli, „Beiträge zur Kenntnis des 2,3-Naphtylendiamins“, a paru en février 1934; voir Helv. **18**, 456 (1935).

⁴⁾ A. **516**, 273 et 275 (1935).

⁵⁾ L. c.; d'après le D. R. P. 73076 (1893), Meister, Lucius & Brüning, Frdl. **3**, 496, on travaille à 250° avec de l'ammoniaque à 30%.

⁶⁾ Soc. **97**, 1718 (1910). ⁷⁾ A. **516**, 278 (1935).

Nous avons préparé la diamine en soumettant le 3-amino-2-naphtol¹⁾ à la réaction de *Bucherer*²⁾; de cette façon la pression ne dépasse pas une quinzaine d'atmosphères et on peut utiliser un tube scellé ou un autoclave émaillé; comme dans les essais de *Morgan* et *Godden*, il faut éviter que le mélange ne vienne en contact avec le fer, autrement le rendement est à peu près nul.

On prépare une solution de sulfite d'ammonium en saturant une solution d'ammoniaque à 20% par l'anhydride sulfureux et en ajoutant ensuite un volume égal d'ammoniaque à 20%. Dans un autoclave émaillé on introduit 20 gr. de 3-amino-2-naphtol, 200 cm³ de solution de sulfite d'ammonium et 80 cm³ d'ammoniaque à 20%, puis on chauffe pendant neuf heures à 170° (la température du bain d'huile ne doit pas dépasser 200°). On obtient des paillettes jaunes, que l'on isole par filtration et traite par la soude caustique diluée, à chaud, afin d'éliminer l'aminonaphtol non transformé (en neutralisant la solution alcaline par l'acide acétique, on récupère 8 gr. d'aminonaphtol). La diamine est alors dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué, à chaud; après filtration, on précipite par le carbonate de sodium et recristallise dans l'alcool. Rendement: 8 gr., soit 40% par rapport au poids d'aminonaphtol soumis à la réaction (67% si l'on tient compte de l'aminonaphtol récupéré).

Paillettes légèrement brunâtres, fondant à 199° (corr.).

3,303 mgr. subst. ont donné 0,527 cm³ N₂ (21°, 728 mm.)

C₁₀H₁₀N₂ Calculé N 17,72 Trouvé N 17,74%

Picrate de 2,3-naphtylène-diamine.

0,1 gr. de diamine et 0,35 gr. d'acide picrique sont dissous, séparément, dans quelques cm³ d'alcool chaud; en mélangeant les solutions, on obtient une cristallisation immédiate du picrate. On essore après refroidissement et recristallise dans l'alcool.

Paillettes jaunes, fondant à 210° (corr.). Il s'agit du *monopicrate*:

4,003 mgr. subst. ont donné 7,265 mgr. CO₂ et 1,300 mgr. H₂O

C₁₀H₁₀N₂·C₆H₃O₇N₃ Calculé C 49,59 H 3,38%
Trouvé „, 49,50 „, 3,63%

Dibenzoyl-2,3-naphtylène-diamine.

A une suspension de 0,16 gr. de diamine dans 3 cm³ de soude caustique à 10% on ajoute, en agitant énergiquement, 0,3 cm³ de chlorure de benzoyle; pour terminer la réaction, on chauffe doucement; on essore, lave à l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de fines aiguilles incolores, fondant avec décomposition à 271° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial.

2,874 mgr. subst. ont donné 0,194 cm³ N₂ (22,5°, 763 mm.)

C₂₄H₁₈O₂N₂ Calculé N 7,65 Trouvé N 7,83%

¹⁾ Aimablement mis à notre disposition par l'*I.G. Farbenindustrie A.-G., Filmfabrik*, à Wolfen.

²⁾ Le D.R.P. 117471 (1900), *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Frdl. 6, 190, mentionne la formation de 2,3-naphtylène-diamine par chauffage du 2,3-dioxynaphtalène avec le sulfite d'ammonium, mais il ne décrit pas la méthode de préparation.

2', 4'-Dinitrophényl-2,3-naphtylène-diamine (IV).

On chauffe au reflux, pendant une heure, 0,08 gr. de diamine, 0,1 gr. de 2,4-dinitro-1-chloro-benzène, 1 cm³ d'alcool et 0,1 gr. d'acétate de sodium cristallisé. Par refroidissement, le produit de condensation cristallise; on peut en récupérer encore une petite quantité en traitant la solution alcoolique par l'eau. On recristallise dans l'alcool à 70 % ou dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Paillettes orangées, fondant avec décomposition à 200° (corr.), solubles dans l'alcool et le benzène, peu solubles dans la ligroïne.

2,389 mgr. subst. ont donné 0,351 cm³ N₂ (22°, 763 mm.)

C₁₆H₁₂O₄N₄ Calculé N 17,29 Trouvé N 17,07%

2', 4', 6'-Trinitrophényl-2,3-naphtylène-diamine (II).

On dissout 0,16 gr. de diamine et 0,1 gr. d'acétate de sodium dans 5 cm³ d'alcool et ajoute une solution de 0,25 gr. de chlorure de picryle dans 3 cm³ d'alcool; on maintient la température à 60° pendant cinq minutes; la cristallisation commence déjà à chaud. Après refroidissement, on essore et lave, d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool. Par cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, on obtient de belles paillettes rouge brique, fondant avec décomposition à 202° (corr.), solubles dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique glacial, peu solubles dans la ligroïne; la substance donne avec la soude caustique diluée une solution orange et avec l'acide chlorhydrique dilué, à chaud, une solution jaune.

2,761 mgr. subst. ont donné 0,431 cm³ N₂ (22,5°, 763 mm.)

C₁₆H₁₁O₆N₅ Calculé N 18,97 Trouvé N 18,10%

Nous avons cherché à transformer la substance en 1,3-dinitro-dihydro-benzophénazine, par élimination d'une molécule d'acide azoteux. Dans ce but, nous avons mélangé la substance avec du naphtalène et nous avons chauffé rapidement le mélange jusqu'à 200—205°, d'après la méthode utilisée par *Leemann* et *Grandmougin*¹⁾ dans le cas de la picryl-o-phénylène-diamine; mais la plus grande partie du produit s'est décomposée, sans que nous ayons pu constater la cyclisation désirée. Nous n'avons pas obtenu de meilleur résultat en remplaçant le naphtalène par la quinoléine et chauffant jusqu'à l'ébullition, d'après le mode opératoire adopté par *Kehrmann*, *Ramm* et *Schmajewski*²⁾ dans un cas analogue.

2', 4'-Dinitro-1'-naphtyl-2,3-naphtylène-diamine (III).

On chauffe au bain-marie, pendant dix minutes, 0,16 gr. de diamine, 0,19 gr. de p-toluenesulfonate de 2,4-dinitro-1-naphtyle³⁾ et 4 cm³ d'alcool. Le produit de condensation commence à se déposer déjà à chaud; on essore après refroidissement et lave avec un peu d'alcool dilué.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des paillettes brun clair, à reflets de bronze; en employant un mélange de benzène et

¹⁾ L. c.

²⁾ *Helv.* **4**, 542 (1921).

³⁾ *Ullmann* et *Brück*, l. c.

de ligroïne, on obtient de petites aiguilles rouges. La substance fond, en se décomposant, à 213° (corr.).

2,658 mgr. subst. ont donné 0,341 cm³ N₂ (25°, 760 mm.)

C₂₀H₁₄O₄N₄ Calculé N 14,98 Trouvé N 14,69%

Nous avons essayé, par chauffage avec du naphtalène ou de la quinoléine, d'éliminer une molécule d'acide azoteux, afin d'obtenir la nitro-dihydro-lin, ang.-dinaphthazine; mais, comme dans le cas de la substance précédente, nos essais de cyclisation n'ont pas abouti.

lin.-Naphtimidazol (V)¹⁾.

On chauffe 0,1 gr. de 2,3-naphtylène-diamine avec 4 cm³ d'acide formique anhydre (d = 1,22) pendant deux heures, à l'ébullition, puis on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on dissout dans l'eau chaude, filtre la solution, neutralise par l'ammoniaque et laisse refroidir.

La substance est relativement soluble dans l'eau bouillante; par refroidissement, elle cristallise en aiguilles incolores, fondant à 218° (corr.).

3,313 mgr. subst. ont donné 0,473 cm³ N₂ (25°, 758 mm.)

C₁₁H₈N₂ Calculé N 16,67 Trouvé N 16,31%

2-Méthyl-lin.-naphtimidazol (VI)¹⁾.

On remplace, dans la synthèse précédente, l'acide formique par l'acide acétique glacial. On recristallise dans l'alcool dilué. Petites paillettes incolores, fondant à 285° (corr.).

3,212 mgr. subst. ont donné 0,432 cm³ N₂ (22,5°, 761 mm.)

C₁₂H₁₀N₂ Calculé N 15,39 Trouvé N 15,56%

1,4-Bis(benzène-azo)-2,3-diamino-napthalène.

On dissout 0,4 gr. de 2,3-naphtylène-diamine dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique 0,5-n. et ajoute, à 0°, 11 cm³ d'une solution de chlorure de diazobenzène 0,5-n., en agitant énergiquement; on introduit goutte à goutte une solution concentrée d'acétate de sodium, en léger excès, puis on continue à agiter pendant quatre heures, en laissant la température s'élever lentement jusqu'à 40°. Le lendemain, on essore et lave à l'eau.

Colorant violet, soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther avec une nuance rouge et dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance verte.

2,279 mgr. subst. ont donné 0,449 cm³ N₂ (24°, 770 mm.)

C₂₂H₁₈N₆ Calculé N 22,95 Trouvé N 22,94%

Nous avons cherché, par réduction de la matière colorante, à obtenir le 1,2,3,4-tétramino-napthalène; mais, vraisemblablement par suite de l'oxydabilité de la tétramine, nos essais n'ont pas donné de résultats définitifs. Il en a été de même de nos tentatives d'obtention du 1,2,3-triamino-napthalène à partir du colorant monoazoïque résultant de la copulation d'une molécule de 2,3-naphtylène-diamine avec une molécule de chlorure de diazobenzène ou d'acide sulfanilique diazoté.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

¹⁾ Voir aussi: Fries, Walter et Schilling, I. c.