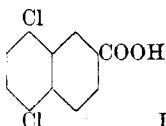


101. Contribution à l'étude de l'acide 5,8-dichloro-2-naphtoïque
et de la 5,8-dichloro-2-naphtylamine

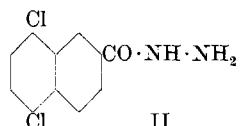
par Henri Goldstein et Pierre Viaud.

(25 IV 44)

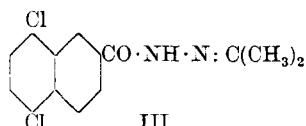
La synthèse de l'acide 5,8-dichloro-2-naphtoïque (I) a été effectuée par *Ekstrand*¹). Nous décrivons la préparation de quelques nouveaux dérivés de cet acide.



I



II



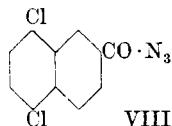
III

En traitant le 5,8-dichloro-2-naphtoate de méthyle par l'hydrate d'hydrazine, nous avons obtenu l'hydrazide II; par condensation avec l'acétone, l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde p-nitro-benzoïque et l'acétophénone, cette hydrazide a donné respectivement les hydrazones III, IV, V et VI.

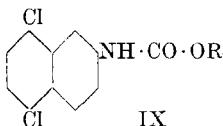


Sous l'action de l'iode, en solution alcoolique, l'hydrazide II se transforme par oxydation en bis(5,8-dichloro-2-naphtoyl)-hydrazine (VII).

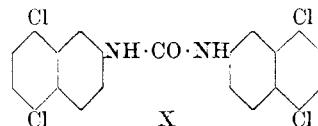
En traitant l'hydrazide II par l'acide azoteux, nous avons obtenu la 5,8-dichloro-2-naphtazide (VIII). Chauffée avec les alcools méthylique et éthylique, cette azide a donné les uréthanes correspondants (IX).



VIII



IX



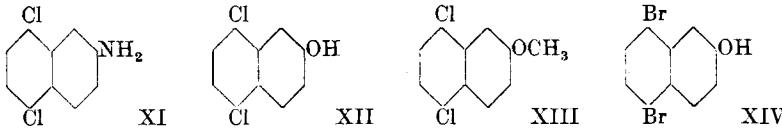
X

Par chauffage avec le benzène anhydre, l'azide VIII se transforme en isocyanate correspondant; toutefois, nous n'avons pas réussi à isoler ce composé, car il réagit peu à peu avec l'humidité de l'air en donnant la bis(5,8-dichloro-2-naphthyl)-urée (X). La même substance a été obtenue par chauffage de l'azide VIII avec de l'acide acétique glacial.

En chauffant l'azide VIII avec l'anhydride acétique, puis en saponifiant le produit obtenu, nous avons isolé la 5,8-dichloro-

¹) B. 17, 1605 (1884); J. pr. [2] 43, 419 (1891).

2-naphtylamine (XI)¹⁾, identique au composé préparé d'après *Claus* et *Philipson*²⁾ par chloruration de la β -naphtylamine en milieu sulfurique.



Par réaction diazoïque, l'amine XI a été transformée en 5,8-dichloro-2-naphthol (XII)³⁾, qui a donné par méthylation l'éther méthylique XIII.

D'autre part, à partir de la 5,8-dibromo-2-naphtylamine⁴⁾, nous avons obtenu de la même façon le 5,8-dibromo-2-naphthol (XIV) et l'éther méthylique correspondant.

Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

Acide 5,8-dichloro-2-naphtoïque (I).

Nous avons légèrement modifié le mode opératoire décrit par *Ekstrand*⁵⁾, en procédant de la façon suivante:

On dissout 3 gr. de β -naphtonitrile⁶⁾ dans 7 cm³ d'acide acétique glacial, ajoute un peu d'iode et fait passer un courant de chlore sec pendant sept à huit heures, en maintenant la température entre 110 et 120°; pendant toute la durée de l'opération, le mélange est exposé à la lumière d'une forte lampe à incandescence. Le 5,8-dichloro-2-naphtonitrile cristallise par refroidissement; rendement: 45%. On purifie par recristallisation dans l'alcool dilué.

Le 5,8-dichloro-2-naphtonitrile a été saponifié par chauffage à reflux pendant trois heures avec une grande quantité d'un mélange à volumes égaux d'acide acétique glacial, d'acide sulfurique concentré et d'eau⁷⁾. On ajoute ensuite de l'eau pour compléter la précipitation de l'acide; le rendement de la saponification est quantitatif. Après recristallisation dans l'alcool et sublimation, on obtient l'acide 5,8-dichloro-2-naphtoïque sous la forme de fines aiguilles incolores fondant à 301°.

Ether méthylique.

On chauffe à reflux pendant trois heures 2 gr. d'acide 5,8-dichloro-2-naphtoïque, 50 cm³ d'alcool méthylique et 3 cm³ d'acide sulfurique concentré; l'acide entre en solution, tandis que l'éther-sel se dépose. On essore après refroidissement, lave avec du carbonate de sodium très dilué, puis avec de l'eau. Rendement: 85%. On cristallise dans l'alcool méthylique. — Aiguilles jaunâtres, fondant à 145,5°.

8,679 ingr. subst. ont donné 9,730 mgr. AgCl

C₁₂H₈O₂Cl₂ Calculé Cl 27,81 Trouvé Cl 27,73%.

¹⁾ Le mécanisme probable de la réaction a été indiqué précédemment dans le cas du dérivé dibromé correspondant; voir *Helv.* **23**, 811 (1940).

²⁾ J. pr. [2] **43**, 59 (1891).

³⁾ Cette transformation a été réalisée récemment, par une méthode différente, par la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, brevet suisse 202 854 (1939).

⁴⁾ *Helv.* **23**, 816 (1940).

⁵⁾ J. pr. [2] **43**, 419 (1891).

⁶⁾ Cf. *Helv.* **17**, 1483 (1934).

⁷⁾ Cette méthode de saponification a été décrite, dans un cas analogue, par *Friedlaender* et *Weisberg*, *B.* **28**, 1843 (1895).

Chlorure.

On chauffe à reflux pendant une heure 0,2 gr. d'acide 5,8-dichloro-2-naphtoïque avec 5 cm³ de chlorure de thionyle, puis on élimine l'excès de réactif par évaporation.

On obtient le même composé en mélangeant intimement 0,2 gr. d'acide avec 0,5 gr. de pentachlorure de phosphore et chauffant au bain d'huile jusqu'à fusion; après refroidissement, on broie avec de la glace, essore et lave à l'eau glacée.

On purifie par dissolution dans le benzène, traitement au noir animal, évaporation du dissolvant et adjonction d'éther de pétrole. Rendement: 90%.

Petits cristaux jaunâtres, fondant à 102°, facilement solubles dans le benzène, plus difficilement dans l'éther de pétrole; la substance n'est décomposée que très lentement par l'eau, même à chaud.

12,191 mgr. subst. ont donné 19,790 mgr. AgCl
C₁₁H₅OCl₃ Calculé Cl 41,00 Trouvé Cl 40,16%

Amide.

On broie 0,3 gr. de chlorure de 5,8-dichloro-2-naphtoyle avec 5 cm³ d'ammoniaque concentrée, laisse réagir deux heures à la température ordinaire, puis chauffe encore deux heures au bain-marie en remplaçant l'ammoniaque qui s'évapore; après refroidissement, on ajoute de l'eau, essore et cristallise dans l'alcool. — Aiguilles incolores, fondant à 224°.

Le produit est identique à l'amide préparée, d'après *Ekstrand*¹⁾, par saponification partielle du 5,8-dichloro-2-naphtonitrile; en effet, les deux échantillons fondent à la même température et leur mélange ne présente aucune dépression.

Anilide.

On traite 0,3 gr. de chlorure de 5,8-dichloro-2-naphtoyle par 2,5 cm³ d'aniline; la masse s'échauffe; on complète la réaction par chauffage au bain d'huile jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on élimine l'aniline en excès par addition d'acide chlorhydrique dilué et essore. Rendement: 90%. On cristallise dans l'alcool. — Aiguilles incolores, fondant à 226°.

3,531 mgr. subst. ont donné 0,128 cm³ N₂ (26°, 750 mm.)
C₁₇H₁₁ONCl₂ Calculé N 4,43 Trouvé N 4,08%

5,8-Dichloro-2-naphtoyl-hydrazine (II).

On mélange 2,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoate de méthyle avec 5 cm³ d'hydrate d'hydrazine et chauffe pendant deux heures à l'ébullition, à reflux, au bain d'huile. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et essore. Rendement: 85%. On purifie par dissolution dans l'alcool chaud, filtration et précipitation par l'eau.

Produit incolore, fondant à 212°, soluble à chaud dans la plupart des dissolvants organiques; la substance se dépose facilement à l'état amorphe et nous n'avons pas réussi à l'obtenir sous forme cristalline; elle réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal.

2,792 mgr. subst. ont donné 0,263 cm³ N₂ (25,5°, 743 mm.)
C₁₁H₈ON₂Cl₂ Calculé N 10,87 Trouvé N 10,53%

5,8-Dichloro-2-naphtoyl-hydrazone de l'acétone (III).

On chauffe 0,25 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoyl-hydrazine avec 20 cm³ d'acétone, à reflux, pendant une heure, puis on ajoute de l'eau chaude jusqu'à début de précipitation; la substance cristallise par refroidissement. Rendement: 90%. On recristallise dans l'acétone. — Aiguilles incolores, fondant à 192°.

2,953 mgr. subst. ont donné 0,249 cm³ N₂ (23,5°, 745 mm.)
C₁₄H₁₂ON₂Cl₂ Calculé N 9,49 Trouvé N 9,51%

¹⁾ J. pr. [2] 43, 419 (1891).

5,8-Dichloro-2-naphtoyl-hydrazone de l'aldéhyde benzoïque (IV).

On chauffe à reflux pendant trois heures 0,25 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoyl-hydrazine, 30 cm³ d'alcool et 3 cm³ d'aldéhyde benzoïque, puis on ajoute de l'eau chaude jusqu'à début de précipitation; la substance cristallise par refroidissement. Rendement: 70%. On recristallise dans l'alcool. — Aiguilles incolores, fondant à 239°.

3,193 mgr. subst. ont donné 0,236 cm³ N₂ (17°, 722 mm.)
 $C_{18}H_{12}ON_2Cl_2$ Calculé N 8,17 Trouvé N 8,26%

5,8-Dichloro-2-naphtoyl-hydrazone de l'aldéhyde p-nitro-benzoïque (V).

On chauffe à reflux pendant deux heures et demie 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoyl-hydrazine, 60 cm³ d'alcool et 0,3 gr. d'aldéhyde p-nitro-benzoïque; après refroidissement, on ajoute de l'eau pour compléter la précipitation et essore. Rendement: 85%. On recristallise dans un grand volume d'alcool. — Aiguilles légèrement jaunâtres, fondant à 284°.

2,739 mgr. subst. ont donné 0,260 cm³ N₂ (26°, 750 mm.)
 $C_{18}H_{11}O_3N_2Cl_2$ Calculé N 10,83 Trouvé N 10,70%

5,8-Dichloro-2-naphtoyl-hydrazone de l'acétophénone (VI).

On chauffe à reflux pendant trois heures 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoyl-hydrazine, 50 cm³ d'alcool et 2 cm³ d'acétophénone; la substance cristallise par refroidissement. Rendement: 55%. On recristallise dans l'alcool. — Aiguilles incolores, fondant à 204°.

3,153 mgr. subst. ont donné 0,211 cm³ N₂ (25,5°, 759 mm.)
 $C_{19}H_{14}ON_2Cl_2$ Calculé N 7,85 Trouvé N 7,64%

N, N'-Bis(5,8-dichloro-2-naphtoyl)-hydrazine (VII).

On dissout 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoyl-hydrazine dans 50 cm³ d'alcool, ajoute à chaud, par petites portions, 0,25 gr. d'iode en solution alcoolique et chauffe à reflux pendant une heure. Il se produit un dégagement d'azote et la substance se dépose. On ajoute un peu de sulfite acide de sodium, afin d'éliminer l'iode en excès, et essore. Rendement: 53%. On cristallise dans l'acide acétique glacial. — Aiguilles incolores, fondant à 342°, très peu solubles dans les dissolvants usuels.

4,140 mgr. subst. ont donné 0,223 cm³ N₂ (16°, 720 mm.)
 $C_{22}H_{12}O_2N_2Cl_4$ Calculé N 5,86 Trouvé N 6,03%

5,8-Dichloro-2-naphtazide (VIII).

On dissout 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtoyl-hydrazine dans 40 cm³ d'acide acétique glacial et ajoute, en agitant énergiquement, 5 gr. de glace, puis 0,2 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse; l'azide précipite immédiatement. On ajoute encore un peu d'eau, essore et sèche sur de la porcelaine poreuse à l'abri de la lumière. Rendement: 98%. — Produit incolore, fondant vers 108° avec décomposition.

N-(5,8-Dichloro-2-naphtyl)-méthyl-uréthane (IX: R = CH₃).

On chauffe à reflux pendant quatre heures 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtazide avec 10 cm³ d'alcool méthylique, puis on distille une partie de l'alcool et ajoute de l'eau jusqu'à début de précipitation; la substance cristallise par refroidissement. Rendement: 80%. On recristallise dans l'alcool méthylique dilué. — Petits cristaux légèrement brunâtres fondant à 161°.

3,063; 3,489 mgr. subst. ont donné 0,145; 0,165 cm³ N₂ (18°, 719 mm.; 16°, 711 mm.)
 $C_{12}H_9O_2NCl_2$ Calculé N 5,19 Trouvé N 5,25; 5,22%

N-(5,8-Dichloro-2-naphtyl)-éthyl-uréthane (IX: R = C₂H₅).

On remplace dans la préparation précédente l'alcool méthylique par de l'alcool éthylique absolu. Rendement: 80%. On recristallise dans l'alcool éthylique, en présence de noir animal. — Aiguilles incolores, fondant à 141°.

4,142 mgr. subst. ont donné 0,180 cm³ N₂ (16°, 711 mm.).
C₁₃H₁₁O₂NCl₂ Calculé N 4,93 Trouvé N 4,80%

N,N'-Bis(5,8-dichloro-2-naphtyl)-urée (X).

On dissout 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtazide dans 30 cm³ d'acide acétique glacial, filtre la solution et chauffe; il se produit un dégagement d'azote et le dérivé de l'urée cristallise; on prolonge le chauffage pendant une demi-heure, puis essore et lave avec de l'acide acétique glacial. Rendement: 72%. — Petits cristaux incolores, fondant vers 327°, insolubles dans les dissolvants usuels.

3,283 mgr. subst. ont donné 0,190 cm³ N₂ (16°, 724 mm.).
C₂₁H₁₂ON₂Cl₄ Calculé N 6,22 Trouvé N 6,51%

5,8-Dichloro-2-naphtylamine (XI).

On chauffe à reflux pendant trois heures 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtazide avec 25 cm³ d'anhydride acétique; après refroidissement, on ajoute un grand volume d'eau et chauffe avec précaution, afin de décomposer l'anhydride en excès; le dérivé acétylé, qui précipite, est essoré. Pour saponifier ce dérivé, on chauffe à reflux avec 20 cm³ d'alcool et ajoute peu à peu 12 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; après deux heures de chauffage, on ajoute de l'eau, afin de précipiter le chlorhydrate de l'amine. On essore, redissout dans l'eau chaude et met l'amino en liberté par addition de soude caustique ou d'ammoniaque. On cristallise dans l'éther de pétrole.

Nous avons, d'autre part, préparé la 5,8-dichloro-2-naphtylamine d'après *Claus et Philipson*¹⁾, en chlorant le sulfate de β-naphtylamine en suspension dans l'acide sulfurique à 80%, et nous avons constaté l'identité des deux produits.

Pour parfaire l'identification, nous avons transformé l'amino en dérivés acétylé²⁾ et benzoylé correspondants; les dérivés obtenus à partir des deux préparations d'amino sont respectivement identiques (p. de f. et mélange).

N-Benzoyl-5,8-dichloro-2-naphtylamine.

On dissout 0,2 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtylamine dans 5 cm³ de pyridine, ajoute 1 cm³ de chlorure de benzoyle et chauffe à l'ébullition pendant dix minutes. On ajoute alors de l'eau et de la soude caustique, puis on chauffe, afin de décomposer le chlorure de benzoyle en excès. On essore, lave à l'eau et cristallise dans l'alcool en présence de noir animal. Le rendement est presque quantitatif. — Aiguilles incolores, fondant à 203°.

3,197 mgr. subst. ont donné 0,135 cm³ N₂ (17°, 720 mm.).
C₁₇H₁₁ONCl₂ Calculé N 4,43 Trouvé N 4,71%

5,8-Dichloro-2-naphthol (XII).

On dissout 0,5 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtylamine dans 3 cm³ d'acide acétique glacial, ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique concentré et 30 cm³ d'eau en refroidissant, afin d'obtenir une fine suspension du sulfate de l'amino, puis on introduit goutte à goutte une solution aqueuse de 0,2 gr. de nitrite de sodium, en maintenant la température au voisinage de 10°; la marche de la diazotation est suivie au moyen de papier amido-ioduré; le dia-

¹⁾ J. pr. [2] 43, 59 (1891). Nous avons ajouté au mélange un peu d'iode dissous dans quelques gouttes d'acide acétique glacial, ce qui facilite beaucoup la chloruration.

²⁾ *Claus et Philipson*, loc. cit.

zoïque cristallise sous forme d'aiguilles jaunes. On essore et introduit le diazoïque dans de l'eau bouillante additionnée d'acide sulfurique dilué; on prolonge le chauffage pendant une demi-heure, puis on filtre à chaud, afin d'éliminer une matière colorante rouge; le 5,8-dichloro-2-naphtol se dépose par refroidissement. Rendement: 25%. On purifie par sublimation. — Aiguilles incolores, fondant à 143°, solubles dans l'eau chaude et dans les alcalis.

3,500; 3,740 mgr. subst. ont donné 7,255; 7,740 mgr. CO₂ et 0,925; 0,980 mgr. H₂O
C₁₀H₆OCl₂ Calculé C 56,35 H 2,84%
Trouvé , , 56,53; 56,44 , , 2,96; 2,93%

5,8-Dichloro-2-méhoxy-naphtalène (XIII).

On dissout 0,2 gr. de 5,8-dichloro-2-naphtol dans 15 cm³ de soude caustique diluée, ajoute 2 cm³ de sulfate de méthyle et chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition; on essore après refroidissement. Le rendement est quantitatif. On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal. — Aiguilles incolores, fondant à 74°.

4,275; 4,225 mgr. subst. ont donné 5,400; 5,365 mgr. AgCl
C₁₁H₈OCl₂ Calculé Cl 31,24 Trouvé Cl 31,25; 31,41%

5,8-Dibromo-2-naphtol (XIV).

Nous avons soumis la 5,8-dibromo-2-naphtylamine¹⁾ à la réaction diazoïque, en procédant comme il a été indiqué pour le dérivé dichloré correspondant. Rendement: 20%. On purifie par sublimation. — Aiguilles incolores, fondant à 147°, solubles dans l'eau chaude et dans les alcalis.

3,726 mgr. subst. ont donné 5,452 mgr. CO₂ et 0,690 mgr. H₂O
C₁₀H₆OBr₂ Calculé C 39,75 H 2,00%
Trouvé , , 39,91 , , 2,07%

5,8-Dibromo-2-méhoxy-naphtalène.

Nous l'avons obtenu, avec un rendement quantitatif, d'après la même méthode que le dérivé dichloré correspondant. — Aiguilles incolores, fondant à 83°.

6,604 mgr. subst. ont donné 7,924 mgr. AgBr
C₁₁H₈OBr₂ Calculé Br 50,73 Trouvé Br 51,05%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

102. Contribution à l'étude des dérivés nitro-aminés
de l'acide o-bromo-benzoïque
par Henri Goldstein et Gaston Preitner.

(25 IV 44)

Par nitration de l'acide 5-acétylamino-2-bromo-benzoïque (I)²⁾, nous avons obtenu l'acide 6-nitro-5-acétylamino-2-bromo-benzoïque

¹⁾ Helv. 23, 816 (1940).

²⁾ Bamberger, B. 57, 2089 (1924).