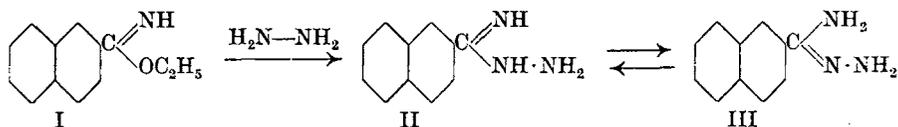


164. Action de l'anhydride acétique sur la β -naphthamidrazone

par Henri Goldstein et Frédéric Chastellain.

(6. X. 34.)

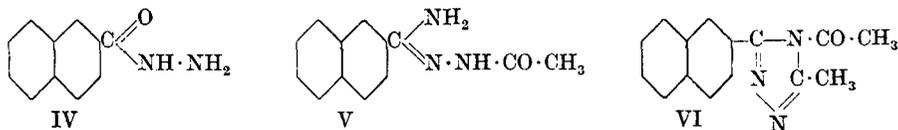
En traitant l'imino- β -naphthoate d'éthyle (I) par l'hydrazine, *Pinner*¹⁾ a obtenu un composé auquel il a donné le nom de « β -naph-ténylhydrazidine » (formules tautomères II et III); on peut consi-dérer cette substance comme l'imide de la β -naphthoyl-hydrazine ou comme l'hydrazone de la β -naphthamide; nous utiliserons la dénomination « β -naphthamidrazone », conforme à la nomenclature proposée par *Bamberger*²⁾.



D'après *Pinner*, la β -naphthamidrazone peut réagir avec l'an-hydride acétique de deux façons différentes, suivant les conditions:

A. Par chauffage avec l'anhydride acétique seul, le composé se transforme en β -naphthoyl-hydrazine (IV), fondant à 186°.

B. Si l'on opère en présence d'acétate de sodium anhydre, on obtient l'acétyl- β -naphthyl-méthyl-triazol (VI), fondant à 135°. Le mécanisme admis par *Pinner* est le suivant: l'amidrazone (III) se transforme tout d'abord en dérivé monoacétylé (V); ce composé perd une molécule d'eau en donnant le β -naphthyl-méthyl-triazol; finalement, l'acétylation de ce dernier conduit au dérivé VI. Ce mécanisme est d'ailleurs purement hypothétique, les produits inter-médiaires n'ayant pas été isolés.



Or, dans une précédente communication³⁾ nous avons signalé que les données de *Pinner* relatives à la β -naphthoyl-hydrazine (IV) sont erronées. En effet, ayant préparé cette substance par deux méthodes sûres, nous avons constaté qu'elle fond à 147,5° (au lieu de 186°); d'autre part, elle se transforme facilement en dérivé acétylé (p. de f. 138°) sous l'action de l'anhydride acétique: il est donc peu vraisemblable qu'elle ait été isolée en présence de ce réactif.

¹⁾ B. 30, 1879 (1897); A. 298, 34 (1897).

²⁾ B. 26, 2387 (1893).

³⁾ Helv. 15, 939 (1932).

Remarquons encore que la formation de l'hydrazide IV aux dépens de l'amidrazone II correspondrait à une hydrolyse (avec élimination d'ammoniac); il serait étonnant que l'anhydride acétique puisse provoquer une telle réaction. D'ailleurs, les deux réactions désignées ci-dessus par A et B nous paraissent contradictoires. Quel est, en effet, le premier stade de l'action de l'anhydride acétique sur l'amidrazone? Si c'est le dérivé monoacétylé V, la transformation ultérieure de ce composé en β -naphtoyl-hydrazine (IV) est inexplicable; si, au contraire, c'est l'hydrazide IV, la formation du dérivé triazolique VI devient impossible.

Ces considérations nous ont engagés à reprendre l'étude des réactions en question. Nous avons donc chauffé la β -naphtamidrazone avec l'anhydride acétique, soit seule, soit en présence d'acétate de sodium. Dans les deux cas, nous avons obtenu l'acétyl- β -naphtyl-méthyl-triazol (réaction B) et nous n'avons pas constaté la formation de β -naphtoyl-hydrazine (réaction A). Nous en concluons que les données de *Pinner* relatives à la réaction A sont erronées, tandis que la transformation désignée par B est exacte.

En ce qui concerne la réaction B, nous estimons toutefois que le mécanisme proposé par *Pinner* ne correspond pas aux faits. En effet, cet auteur admet la formation intermédiaire d'un dérivé *monoacétylé* de l'amidrazone, sans d'ailleurs avoir isolé le composé en question; or, nous avons réussi à isoler un produit intermédiaire, en effectuant l'acétylation à la température ordinaire; l'analyse a montré qu'il s'agit d'un dérivé *triacétylé* de l'amidrazone. Sous l'action de la chaleur, ce dérivé se transforme en acétyl- β -naphtyl-méthyl-triazol, avec élimination d'acide acétique:



Nous admettons, en conséquence, que la formation du dérivé triazolique VI repose sur les deux réactions suivantes: transformation de l'amidrazone en dérivé triacétylé, puis cyclisation avec départ d'une molécule d'acide acétique.

Nous n'avons pas déterminé la position exacte des groupes acétyles dans la molécule du dérivé triacétylé de l'amidrazone; en se basant sur les formules II et III, on peut concevoir plusieurs possibilités. De même, la constitution attribuée par *Pinner* au dérivé triazolique VI n'est pas élucidée d'une façon complète: on peut aussi admettre que le groupe acétyle est fixé à l'un des deux autres atomes d'azote et modifier la répartition des simples et doubles liaisons.

Le point de fusion du dérivé triacétylé de l'amidrazone est situé à 186°; or, *Pinner* indique la même température pour le produit formé dans la réaction A; il est donc probable que cet auteur a déjà obtenu le dérivé triacétylé, mais que, par suite d'une confusion

d'échantillons, il lui a attribué par erreur la formule de β -naphthoyl-hydrazine. D'autre part, il est possible que *Pinner* ait obtenu involontairement une certaine quantité de β -naphthoyl-hydrazine lors de la préparation de l'amidrazone, par suite de l'action de l'hydrazine sur le β -naphthoate d'éthyle formé par décomposition du chlorhydrate de l'imino-éther au contact de l'eau.

En résumé:

Contrairement aux données de *Pinner*, l'action de l'anhydride acétique sur la β -naphthamidrazone ne fournit pas de β -naphthoyl-hydrazine. A la température ordinaire, on obtient la triacétyl- β -naphthamidrazone; sous l'action de la chaleur, ce composé se transforme en acétyl- β -naphthyl-méthyl-triazol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

β -Naphtonitrile.

D'après *Bamberger* et *Boekmann*¹⁾, le β -naphtonitrile peut être obtenu en soumettant la β -naphthylamine à la réaction de *Sandmeyer*; toutefois le rendement ne dépasse pas 30 à 35 %²⁾. *Korczynski* et ses collaborateurs³⁾ ont montré que, pour la préparation des nitriles par voie diazoïque, le cuprocyanure de potassium pouvait être remplacé avantageusement par le nickelocyanure. En se basant sur ces observations, *McRae*⁴⁾ a mis au point une méthode pratique de préparation de l' α -naphtonitrile.

Nous avons préparé le β -naphtonitrile d'après le mode opératoire décrit par *McRae* pour l'isomère α . La substance a été isolée par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée. Une seule distillation sous pression réduite est suffisante: la fraction qui passe entre 160 et 170°, sous 20 mm., est fusible à 60—62° et est utilisable sans purification ultérieure. Rendement: environ 60 %.

Imino- β -naphthoate d'éthyle (I).

Ce composé s'obtient, sous forme de chlorhydrate, en introduisant un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique de β -naphtonitrile, d'après *Pinner* et *Klein*⁵⁾. Il est préférable d'utiliser une proportion d'alcool absolu double ou triple de celle indiquée par ces auteurs. La masse cristalline est lavée sur le filtre avec quelques cm³ d'alcool absolu, puis avec de l'éther sec et séchée à l'air à la température ordinaire. Rendement: 85 %. En laissant reposer le mélange d'eau-mère et de liquide de lavage, on obtient encore une petite quantité du produit.

¹⁾ B. 20, 1116 (1887).

²⁾ *Richter*, B. 22, 2449 (1889).

³⁾ C. r. 171, 182 (1920); 183, 421 (1926).

⁴⁾ Am. Soc. 52, 4550 (1930).

⁵⁾ B. 11, 1485 (1878).

β-Naphtamidrazone (II ou III).

D'après *Pinner*¹⁾, le chlorhydrate de l'imino-éther est traité par le sulfate d'hydrazine et la potasse, en présence d'alcool. Ce mode opératoire ne permet pas d'obtenir un rendement supérieur à 35 %; il se forme plusieurs produits accessoires, en particulier le composé dénommé par l'auteur « dinaphténylhydrazidine »; d'autre part, une certaine proportion de *β*-naphtonitrile est régénérée.

Nous avons obtenu un bien meilleur résultat en isolant tout d'abord l'imino-éther libre; toutefois, la méthode est délicate à cause de l'instabilité du composé: il faut éviter tout échauffement et travailler rapidement. Dans ces conditions, le rendement en amidrazone atteint 80 % et le dérivé dinaphtoylé ne se forme pas en quantité appréciable.

On introduit le chlorhydrate d'imino-*β*-naphtoate d'éthyle, par petites portions et en agitant, dans une ampoule à décanter contenant de la soude caustique à 5 % en léger excès, de la glace et de l'éther. L'extrait éthéré est lavé soigneusement au moyen d'eau glacée et séché sur du sulfate de sodium anhydre; après filtration, on chasse l'éther au bain-marie, dissout le résidu huileux dans l'alcool absolu et introduit lentement et en agitant 1½ molécules d'hydrate d'hydrazine, en rajoutant de l'alcool absolu si la solution se trouble. Après quelques minutes, l'amidrazone commence à cristalliser, sous forme d'aiguilles jaune pâle; on essore après un repos de 24 heures, dissout le produit brut dans l'acide chlorhydrique dilué et reprécipite par la soude.

Soumise à l'action de la chaleur, la substance se décompose avec dégagement d'ammoniac; la décomposition commence vers 120° déjà: en opérant avec 1 gr. de substance, on perçoit nettement l'odeur d'ammoniac; vers 248°, la masse fond et il se produit une décomposition complète.

Par chauffage avec les acides dilués, l'amidrazone subit une décomposition compliquée; sous l'action de l'anhydride acétique, à chaud, on obtient l'acétyl-*β*-naphtyl-méthyl-triazol. Dans aucun cas nous n'avons constaté la formation de *β*-naphtoyl-hydrazine ou de son dérivé acétylé.

Triacétyl-β-naphtamidrazone.

On broie la *β*-naphtamidrazone avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium et laisse reposer trois à quatre heures à la température ordinaire. Par addition d'eau, on précipite le dérivé triacétylé et décompose l'anhydride en excès. Après filtration, on lave avec de l'acétone et recristallise deux fois dans l'alcool.

¹⁾ B. 30, 1879 (1897); A. 298, 34 (1897).

Cristaux incolores, fusibles à 186°.

5,361 mgr. subst. ont donné 12,900 mgr. CO₂ et 2,590 mgr. H₂O
 3,500 mgr. subst. ont donné 0,410 cm³ N₂ (25°, 756 mm.)
 C₁₇H₁₇O₃N₃ Calculé C 65,54 H 5,50 N 13,50%
 Trouvé „ 65,64 „ 5,41 „ 13,39%

Chauffé au-dessus de son point de fusion, le composé se transforme en acétyl-β-naphtyl-méthyl-triazol, avec dégagement d'acide acétique; cette transformation est particulièrement facile sous l'action de l'anhydride acétique, à l'ébullition. Le dérivé triazolique a été purifié par cristallisation dans l'alcool et identifié.

Acétyl-β-naphtyl-méthyl-triazol (VI)¹⁾.

La substance s'obtient, d'après *Pinner*²⁾, en chauffant pendant deux heures la β-naphtamidrazone avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sec; après précipitation par l'eau et cristallisation dans l'alcool, elle forme des aiguilles incolores fusibles à 135°.

Nos essais ont confirmé les observations de *Pinner* sur ce point; d'autre part, en opérant sans acétate de sodium, nous avons obtenu le même produit. Une analyse de contrôle a fourni les résultats suivants:

4,803 mgr. subst. ont donné 12,600 mgr. CO₂ et 2,230 mgr. H₂O
 2,476 mgr. subst. ont donné 0,359 cm³ N₂ (23°, 775 mm.)
 C₁₅H₁₃ON₃ Calculé C 71,68 H 5,22 N 16,73%
 Trouvé „ 71,55 „ 5,20 „ 17,05%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

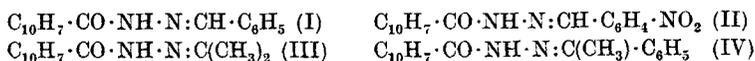
165. Quelques dérivés de la β-naphtoyl-hydrazine

par Henri Goldstein et André Studer.

(6. X. 34.)

Dans une précédente communication³⁾, nous avons décrit la synthèse de la β-naphtoyl-hydrazine, C₁₀H₇ · CO · NH · NH₂. Afin de mieux caractériser ce composé, nous en avons préparé quelques dérivés.

Par condensation avec l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde p-nitrobenzoïque, l'acétone et l'acétophénone, nous avons obtenu les hydrazones correspondantes:



¹⁾ Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans la partie théorique, la position du groupe acétyle est incertaine.

²⁾ B. **30**, 1881 (1897); A. **298**, 37 (1897).

³⁾ Helv. **15**, 941 (1932).