

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA RÉACTION DE VON RICHTER

III. SUR LA RÉACTION AVEC DIVERS NITRONAPHTALÈNES¹

E. CULLEN² ET PH. L'ÉCUYER

RÉSUMÉ

Dans la réaction de von Richter avec les dérivés du naphthalène, le rendement des acides naphthoïques formés est nettement inférieur à celui des acides benzoïques obtenus dans la série du benzène. Par contre, des aminoamides se trouvent parmi les produits de la réaction et, lorsque celle-ci est exécutée dans des conditions bien définies avec le 1-nitronaphtalène ou le 1-chloro-4-nitronaphtalène, deux substances, $C_{22}H_{16}O_3N_4$ et $C_{22}H_{14}O_3N_4Cl_2$, peuvent être isolées. Ces dernières pourraient être des intermédiaires de la réaction, puisqu'elles se transforment respectivement en acides 2-naphthoïque et 4-chloro-2-naphthoïque, lorsqu'elles sont traitées selon les conditions de la réaction de von Richter.

Au cours de travaux précédents (1, 2) nous avons établi la structure de quelques composés neutres et acides qui sont isolés parmi les produits de la réaction de von Richter avec le nitrobenzène ou le *p*-chloronitrobenzène. Lorsque cette réaction est exécutée à partir de dérivés nitrés du naphthalène, l'acide naphthoïque qui se forme est difficile à purifier directement (3). Nous y sommes aisément parvenus, en extrayant au benzène les produits acides dans un Soxhlet, en évaporant l'extrait à siccité et en cristallisant ensuite l'acide dans le xylène.

En variant les conditions expérimentales de la réaction avec le 1-chloro- ou le 1-bromo-4-nitronaphtalène, nous avons vérifié que les meilleurs résultats s'obtiennent dans l'alcool à 75 au lieu de 48% et avec le cyanure de sodium plutôt qu'avec le cyanure de potassium (Tableau I). La réaction est plus rapide avec les nitronaphtalènes qu'avec les nitrobenzènes.

Après la réaction avec le 1-chloro-4-nitronaphtalène, outre l'acide 4-chloro-2-naphthoïque de p.f. 241° (4), nous avons recueilli une substance fondant à 235-236°, qui, d'après son analyse élémentaire et son poids moléculaire, possède la formule empirique $C_{11}H_9ON_2Cl$. Cette substance traitée à l'ébullition par la potasse dans le glycol dégage de l'ammoniac et forme un sel. L'acide $C_{11}H_9O_2NCl$, qui en est obtenu par neutralisation de ce sel, cristallise dans le xylène et fond à 252°. Cet acide contient une fonction amine primaire qui peut être éliminée par diazotation pour donner naissance à l'acide 4-chloro-2-naphthoïque. La substance de p.f. 235-236° est donc la 4-chloro-1-amino-2-naphtamide (a).

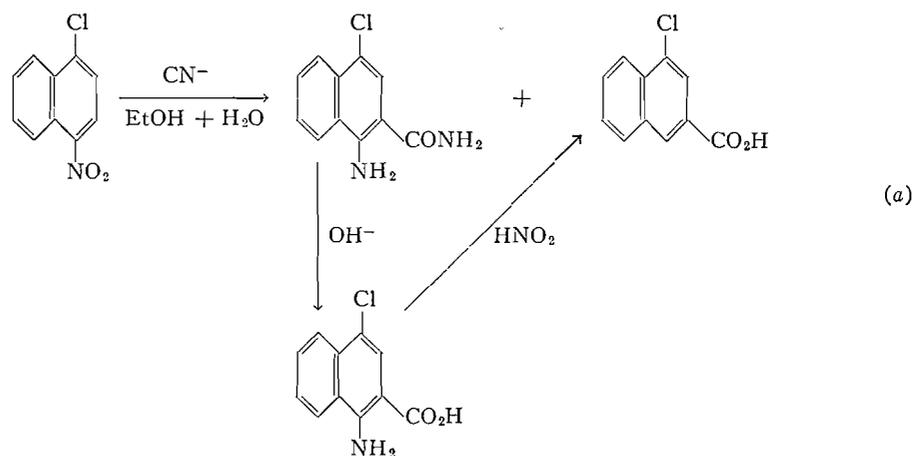
Nous avons obtenu de la même façon, à partir du 1-bromo-4-nitronaphtalène, la 4-bromo-1-amino-2-naphtamide de p.f. 226°, et l'acide 4-bromo-2-naphthoïque fondant à 245-246°.

Avec le 1-nitronaphtalène nous avons isolé l'acide 2-naphthoïque et une amide de formule brute $C_{11}H_{10}ON_2$, fondant à 192-193°. Celle-ci est la 1-amino-2-naphtamide, puisque par hydrolyse nous en avons obtenu l'acide 1-amino-2-naphthoïque de p.f. 202-205° (5). Avec le 5-bromo-1-nitronaphtalène nous avons recueilli un peu d'acide 5-bromo-2-naphthoïque de p.f. 249-250° (6), et une amide, $C_{11}H_9ON_2Br$, de p.f. 246°, qui ne peut être que la 1-amino-5-bromo-2-naphtamide.

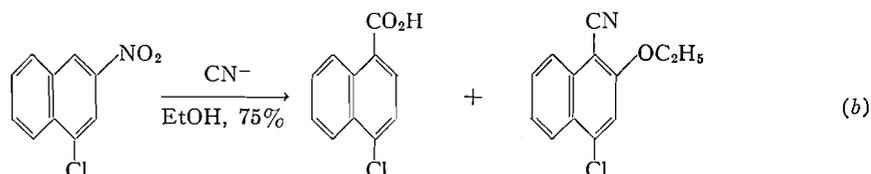
¹Manuscrit reçu le 11 octobre 1960.

Contribution du Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Qué.

²Bénéficiaire de bourses d'études accordées par le Conseil national de Recherches du Canada, les firmes C.I.L. et Shell Oil et l'Office de Recherches scientifiques de la Province de Québec.



Après la réaction avec le 1-chloro-3-nitronaphtalène, nous n'avons pas décelé la présence d'acide 1-chloro-2-naphtoïque dans le mélange de produits obtenus. Nous n'avons recueilli qu'un peu d'acide 4-chloro-1-naphtoïque et une substance, $C_{13}H_{10}ONCl$, fondant à $103-104^\circ$ (33% de la théorie). Ce composé doit être le 2-éthoxy-4-chloro-1-naphtonitrile (b); car il est reconnu que, au cours de la réduction de dérivés nitrés du benzène en milieu alcoolique, le groupement alcoyle peut occasionnellement (7) substituer un groupe nitré. D'autre part, le groupe nitrile doit entrer en position 4 du 1-chloro-3-nitronaphtalène plutôt qu'au sommet 2, parce que la localisation de la double liaison aux positions 2,3 exige 15 kcal/mole de plus qu'en 1,2 (8) et que l'acide 1-chloro-2-naphtoïque ne se forme pas au cours de la réaction.



La réaction du 1-chloro- ou du 1-bromo-2-nitronaphtalène avec les cyanures alcalins dans l'éthanol aqueux n'a fourni que 14% de produits acides et aucun produit neutre. Même après avoir été bouilli à reflux pendant 48 heures, 50% du matériel de départ n'a pas encore réagi. Quant au produit acide obtenu, il s'agit du 2-nitronaphtol.

Durant l'ébullition à reflux d'une solution de 1-chloro-4-nitronaphtalène et de cyanure de potassium dans l'éthanol à 48%, il se forme un précipité verdâtre (r) (environ 10% du produit de départ). Celui-ci n'apparaît pas lorsque la réaction est exécutée dans l'alcool à 75%, et le rendement de l'acide 4-chloro-2-naphtoïque est alors deux fois plus élevé (Tableau I).

Une substance non-chlorée analogue (r') prend aussi naissance, lorsqu'une solution de 1-nitronaphtalène et de cyanure de potassium dans l'éthanol à 75% est gardée pendant un mois à une température variant de 5 à 25°. Il semble que l'emploi d'éthanol dont la concentration est supérieure à 50% ou une élévation de la température de réaction favorise la transformation de ces substances et empêche de les isoler.

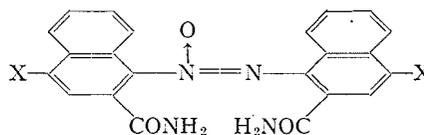
TABLEAU I

Réaction de 1-halo-4-nitronaphtalènes avec le cyanure de potassium ou de sodium dans divers solvants

4-Nitronaphtalène	Solvant	Cyanure	Temps (heures)	Neutres	Produits %	
					Bruts	Acides 4-Halo-2-naphtoïque
1-Chloro-	Éthanol 48%	KCN	48	50	31	3.5
"	Éthanol 48%	KCN	2	50	34	3.5
"	Éthanol 99%	KCN	4	—	9	Traces
"	Éthanol 75%	KCN	4	66	35	6.0
"	Éthanol 75%	NaCN	4	64	42	7.6
"	Éthanol 48%	NaCN	4	—	31	5.7
"	Glycol 70%	KCN	5	—	20	Traces
"	Glycol 90%	KCN	4	—	50	0.0
"	Dioxane 50%	KCN	4	—	31	4.0
1-Bromo-	Éthanol 48%	KCN	4	63	26	3.4
"	Éthanol 75%	KCN	4	—	33	5.0
"	Éthanol 75%	NaCN	4	73	27	7.0

Ces composés *r* et *r'* sont insolubles dans les bases et les acides dilués, presque insolubles dans les solvants organiques usuels, mais solubles à chaud dans la potasse alcoolique. En solution dans l'acide sulfurique concentré ils donnent une forte coloration bleue. L'analyse centésimale du premier (*r*), p.f. 308°, correspond à la formule empirique $C_{22}H_{14}O_3N_4Cl_2$; celle du second (*r'*), p.f. 266°, à la formule brute $C_{22}H_{16}O_3N_4$.

Le spectre infrarouge de la substance *r* suggère qu'elle possède une fonction amide primaire (bandes d'absorption à 3410, 3220 et 1655 cm^{-1}). Ces substances pourraient être respectivement le 4,4'-dichloro-2,2'-dicarbamylazoxynaphtalène (I) et le 2,2'-dicarbamylazoxynaphtalène (II). Elles sont probablement des intermédiaires de la réaction. En effet, en solution dans le glycol, elles sont saponifiées par l'hydroxyde de potassium en dégageant de l'ammoniac, et se transforment respectivement en l'acide 4-chloro-2-naphtoïque et l'acide 2-naphtoïque. Nous tentons présentement d'éclaircir ce point.



- I X = Cl
II X = H

DISCUSSION DES RÉSULTATS

De tous les dérivés nitrés du naphtalène qui ont été essayés, le 2-nitronaphtalène est celui qui, dans les conditions de la réaction de von Richter, donne le plus fort pourcentage d'acide, soit 14% (3) et, dans ce cas, seul l'acide 1-naphtoïque est obtenu. Il y a deux positions ortho libres auxquelles l'ion cyanure peut se fixer, mais la localisation d'une double liaison en position 2,3 du naphtalène exige 15 kcal/mole de plus qu'en 1,2 (8).

Pour le 1-nitro- et le 2-nitro-naphtalène, on peut présumer que la réactivité ne dépend que de la polarisabilité du sommet attaqué. Avec le 1-nitronaphtalène, l'activation par le groupe nitré est utilisée, en partie du moins, pour neutraliser le supplément d'énergie de polarisation que requiert le sommet 2 par rapport au sommet 1, soit environ 3 kcal/mole (9). L'effet ortho, dû au voisinage de l'hydrogène péri et du groupement nitré,

empêche, sans doute par défaut de coplanéité, la transmission totale des effets électroniques du noyau vers la position 2 (10).

Il est à noter que, grâce à l'activation d'un atome d'halogène en position para du groupe nitré, le rendement de l'acide naphthoïque augmente considérablement. Il est de 8% dans le cas de l'acide 4-chloro-2-nitronaphtoïque obtenu à partir du 4-chloro-1-nitronaphtalène, alors qu'il n'est que de 1% pour l'acide 5-bromo-2-naphtoïque produit par le 5-bromo-1-nitronaphtalène dans lequel l'effet de l'atome de brome ne peut se faire sentir en position 2.

La réaction avec le 2-nitro-1-chloronaphtalène confirme la résistance du sommet 3 à l'attaque des réactifs et il est à propos de faire ici un rapprochement avec le 2-naphtol. On sait, en effet, que les réactions de ce dernier (par exemple, le couplage avec les diazoïques) intéressent toujours le sommet 1 et non la position 3 et que, parallèlement au cas précédent, l'occupation de la position 1 conduit, s'il y a réaction, à l'élimination du groupe substituant à ce sommet.

Enfin, en ce qui concerne la réaction avec le 1-chloro-3-nitronaphtalène, on constate une désactivation importante par l'atome de chlore, son effet électromère neutralisant celui du groupe nitré. Pour les mêmes raisons que précédemment, il faut rejeter la possibilité que l'ion cyanure se fixe en position 2 et, par conséquent, que se forment le 1-chloro-3-éthoxy-2-naphtonitrile et l'acide 1-chloro-2-naphtoïque.

Dans les réactions avec les nitronaphtalènes, les faibles rendements en acides naphthoïques ne semblent pas attribuables à la difficulté que l'ion cyanure éprouve à se fixer au noyau du naphtalène, mais plutôt à une modification des étapes subséquentes. En effet, nous avons observé que même si l'on abaisse le pH de la solution en y faisant passer un courant d'anhydride carbonique durant la réaction du 1-chloro-4-nitronaphtalène, le groupe nitrile se fixe quand même; mais, alors que le rendement de la 4-chloro-1-amino-2-naphtamide s'accroît du double (14%), celui de l'acide naphthoïque devient nul.

PARTIE EXPÉRIMENTALE³

Le 1-chloro- et le 1-bromo-4-nitronaphtalène, le 1-chloro- et le 1-bromo-2-nitronaphtalène ainsi que le 2-chloro-1-nitronaphtalène ont été préparés selon Hodgson et Walker (11). Ces composés cristallisent beaucoup mieux dans la ligroïne ($E_b = 65-110^\circ$) que dans l'éthanol tel que suggéré.

Le 1,8-dinitro-4-chloronaphtalène a été préparé selon Bassilios (12), le 1-nitro-5-bromonaphtalène selon McLeish et Campbell (13), le 1-chloro-3-nitronaphtalène, selon Hodgson et Elliott (14), la 8-nitro-1-naphtylamine selon Hodgson et Davey (15), la 1-nitro-2-naphtylamine selon Saunders et Hamilton (16), la 4- et la 2-nitro-1-naphtylamine selon Hodgson et Walker (17), le 1-nitronaphtalène selon Berkebile et Fries (18) et, finalement, le 2-nitronaphtalène par désamination de la 2-nitro-1-naphtylamine d'après la méthode générale de Hodgson et Walker (11).

AVEC LE 1-CHLORO-4-NITRONAPHTALÈNE

Un mélange de 1-chloro-4-nitronaphtalène (2.0 g), de cyanure de sodium (8.0 g) et d'éthanol à 75% (100 ml) est chauffé à reflux durant 4 heures et ensuite versé dans 300 ml d'eau. On essore la suspension et recueille 0.98 g d'un produit neutre brun-verdâtre et

³Les points de fusion (*p.f.*) ont été pris en tubes capillaires et ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouges ont été déterminés au moyen d'un spectromètre Beckman IR-4; le solide était mélangé à du bromure de potassium et pressé; seules les bandes servant à l'identification du composé sont indiquées; les valeurs en cm^{-1} correspondent au maximum d'absorption. Les microanalyses ont été effectuées par M. W. Manser, Zürich, Suisse.

un filtrat. En épuisant le filtrat à l'éther, on peut obtenir une quantité additionnelle (0.30 g) du produit neutre, ce qui donne en tout 1.28 g.

Acide 4-chloro-2-naphtoïque

Le filtrat est d'abord chauffé pour en chasser les dernières traces d'éther, puis refroidi et acidifié par addition d'acide chlorhydrique. Les acides précipités (0.837 g) sont essorés et extraits au benzène dans un Soxhlet. L'extrait est traité avec un peu de noir animal, filtré et évaporé à siccité. Le résidu, cristallisé dans le xylène, fournit 0.152 g (7.6% de la théorie) d'acide 4-chloro-2-naphtoïque de p.f. 241°. Recristallisé dans l'acide acétique et ensuite le xylène, l'acide fond à 244° (p.f. lit. 241° (14)).

4-Chloro-1-amino-2-naphtamide

Le produit neutre (1.28 g) est extrait au benzène dans un Soxhlet et l'extrait évaporé à siccité. Cristallisé successivement dans le xylène et l'acide acétique à 95% (noir animal), le résidu donne la 4-chloro-1-amino-2-naphtamide (0.12 g) sous forme d'aiguilles crèmes de p.f. 235–236°. Recristallisée dans le xylène, elle fond à 236–237°. Calculé pour $C_{11}H_9ON_2Cl$: C, 60.32%; H, 4.32%; N, 12.67%. Trouvé: C, 59.87%; H, 4.11%; N, 12.70%.

Acide 4-chloro-1-amino-2-naphtoïque

De la 4-chloro-1-amino-2-naphtamide (0.227 g) et de l'hydroxyde de potassium (1.0 g) sont dissous dans le glycol (20 ml) et chauffés à reflux pendant 2½ heures. La solution jaune pâle est ensuite refroidie, diluée par l'eau et acidifiée. L'acide 4-chloro-1-amino-2-naphtoïque filtré et séché cristallise dans le xylène en aiguilles crèmes de p.f. 250°. Calculé pour $C_{11}H_8O_2NCl$: C, 59.60%; H, 3.64%; N, 6.32%. Trouvé: C, 59.45%; H, 3.60%; N, 6.12%.

Cet acide (0.290 g) donne, par désamination suivant la méthode générale de Hodgson (11), l'acide 4-chloro-2-naphtoïque (0.113 g) qui cristallise dans le xylène en aiguilles de p.f. 242°. Le point de fusion mixte de cet acide et de l'acide isolé après la réaction de von Richter avec le 1-chloro-4-nitronaphtalène n'est pas abaissé et les spectres infrarouges des deux échantillons sont superposables.

Composé $C_{22}H_{14}O_3N_4Cl_2$ (r)

Lorsque la réaction de von Richter avec le 1-chloro-4-nitronaphtalène (2.0 g) est effectuée dans l'alcool à 48 au lieu de 75%, il se forme durant l'ébullition à reflux un précipité vert (r) (0.20 g) qui est recueilli en filtrant à chaud. Le filtrat, traité comme précédemment, donne 5% de 4-chloro-1-amino-2-naphtamide mais seulement 3% d'acide 4-chloro-2-naphtoïque.

Le produit vert (r) est insoluble dans les bases et les acides dilués et la plupart des solvants organiques. Il cristallise dans un mélange de N,N-diméthylformamide et de xylène (4:1) (noir animal) en minuscules aiguilles jaune-verdâtre de p.f. 308°. Calculé pour $C_{22}H_{14}O_3N_4Cl_2$: C, 58.29%; H, 3.11%; N, 12.36%. Trouvé: C, 58.34%; H, 3.19%; N, 12.33%. Les résultats de cette analyse correspondent exactement à la formule du 4,4'-dichloro-2,2'-dicarbamylazoxynaphtalène, mais les tests ne confirment ni la présence du groupe azoïque, ni celle du groupement azoxyque. Spectre infrarouge: 1655, 3220 et 3410 cm^{-1} ($-CONH_2$).

Ce composé (0.50 g) en solution dans le glycol est saponifié par l'hydroxyde de potassium (1.5 g) en faisant bouillir à reflux pendant 3 heures. Le dégagement d'ammoniac terminé, le produit de la réaction est refroidi et acidifié et l'acide (0.20 g) essoré. Celui-ci cristallise dans le xylène (noir animal) en aiguilles crèmes fondant à 241°. Un point de fusion mixte de cet acide avec l'acide 4-chloro-2-naphtoïque authentique n'est pas abaissé. Les spectres infrarouges des deux sont identiques.

AVEC LE 1-BROMO-4-NITRONAPHTALÈNE OU LE 5-BROMO-1-NITRONAPHTALÈNE

En opérant dans l'alcool à 75%, comme il est décrit précédemment pour le 1-chloro-4-nitronaphtalène, on obtient avec le 1-bromo-4-nitronaphtalène un acide A et une amide B, et avec le 5-bromo-1-nitronaphtalène, un acide 1A et une amide 1B.

Acide 4-bromo-2-naphtoïque

L'acide A est extrait au benzène dans un Soxhlet, l'extrait évaporé à siccité et le résidu sublimé à 250° sous 12 mm de mercure. L'acide 4-bromo-2-naphtoïque (0.142 g) (7.1% de la théorie) ainsi obtenu, cristallise dans le benzène en aiguilles crèmes de p.f. 245–246°. Calculé pour $C_{11}H_7O_2Br$: C, 52.62%; H, 2.81%; Br, 31.83%. Trouvé: C, 52.74%; H, 2.81%; Br, 30.95%.

4-Bromo-1-amino-2-naphtamide

L'amide B (1.20 g) est extraite au xylène dans un Soxhlet, l'extrait évaporé à siccité et le résidu cristallisé successivement dans l'acide acétique et le toluène. La 4-bromo-1-amino-2-naphtamide (environ 6% de la théorie) cristallise en aiguilles de p.f. 226°. Calculé pour $C_{11}H_9ON_2Br$: C, 49.80%; H, 3.40%; N, 10.60%. Trouvé: C, 49.67%; H, 3.55%; N, 10.48%.

Acide 5-bromo-2-naphtoïque

L'acide 1A est extrait au tétrachlorure de carbone dans un Soxhlet et l'extrait évaporé à siccité. Le résidu cristallisé dans le toluène (noir animal) fournit l'acide 5-bromo-2-naphtoïque en aiguilles jaunes pâles, de p.f. 249–250° (p.f. lit. 248–250° (10)).

1-Amino-5-bromo-2-naphtamide

L'amide 1B est extraite au xylène dans un Soxhlet et l'extrait est traité au noir animal, concentré et refroidi. La 1-amino-5-bromo-2-naphtamide précipitée, est filtrée et cristallisée dans l'acide acétique. On en obtient 0.234 g (7.0% de la théorie) sous forme d'aillures jaunes pâles de p.f. 246°. Calculé pour $C_{11}H_9ON_2Br$: C, 49.80%; H, 3.40%; N, 10.60%. Trouvé: C, 49.92%; H, 3.49%; N, 11.55%.

AVEC LE 1-CHLORO-3-NITRONAPHTALÈNE

La réaction est effectuée comme précédemment dans 20 ml d'éthanol à 75% à partir de 0.512 g de 1-chloro-3-nitronaphtalène et 2.0 g de cyanure de sodium. La solution est ensuite diluée par l'eau à 100 ml. Il précipite alors un produit neutre jaune-orangé qui est essoré (0.44 g). Le filtrat est acidifié et fournit 0.050 g d'acide.

2-Éthoxy-4-chloro-1-naphtonitrile

Le produit neutre se sublime entre 90 et 200° sous 12 mm de mercure. Le sublimé cristallise dans l'éthanol en aiguilles de couleur jaune-orangé de p.f. 103–104°. C'est le 2-éthoxy-4-chloro-1-naphtonitrile (0.103 g; 18% de la théorie). Calculé pour $C_{13}H_{10}ONCl$: C, 67.39%; H, 4.35%; N, 6.05%. Trouvé: C, 67.30%; H, 4.50%; N, 6.12%.

Acide 4-chloro-1-naphtoïque

Le produit acide est sublimé sous 12 mm de mercure entre 120 et 160°. On recueille l'acide 1-chloro-4-naphtoïque qui, cristallisé dans l'acide acétique, puis dans le benzène, fond à 224° (p.f. lit. 223–224° (19)).

AVEC LE 1-NITRONAPHTALÈNE

Après avoir fait bouillir à reflux une solution de 1-nitronaphtalène (5.0 g) et de cyanure de sodium (15 g) dans de l'éthanol à 50% (200 ml), on obtient, en extrayant à l'éther

le mélange de la réaction dans un extracteur liquide-liquide, une amide dans la phase étherée et un produit acide dans la phase aqueuse. En acidifiant cette dernière, la majeure partie des acides (2.05 g) précipite. Une quantité supplémentaire d'acide (0.167 g) peut être obtenue en procédant comme il a déjà été décrit précédemment pour la réaction avec le *p*-chloronitrobenzène (1).

Acide 2-naphtoïque

Le produit acide (2.24 g) est extrait à la ligroïne (Eb = 65–110°) et l'extrait bouilli avec un peu de noir animal, filtré et concentré. L'acide 2-naphtoïque (0.108 g) cristallise en aiguilles de p.f. 184–185° (p.f. lit. 185° (20)).

1-Amino-2-naphtamide

L'extrait étheré est évaporé au bain-marie et le résidu dilué par l'eau et acidifié par l'acide acétique. Le précipité est essoré, séché, extrait au benzène et traité au noir animal. Après deux cristallisations dans le benzène, la 1-amino-2-naphtamide (0.124 g; 2.3% de la théorie) apparaît sous forme d'aiguilles lustrées de teinte jaune pâle, fondant à 193–194°. Calculé pour $C_{11}H_{10}ON_2$: C, 70.96%; H, 5.41%; N, 15.05%. Trouvé: C, 71.08%; H, 5.29%; N, 14.96%.

Acide 1-amino-2-naphtoïque

La 1-amino-2-naphtamide (0.097 g) est hydrolysée par l'hydroxyde de potassium (0.50 g) dans le glycol (5 ml) en acide 1-amino-2-naphtoïque qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles crèmes de p.f. 205° (p.f. lit. 202–205° (5)).

Composé $C_{22}H_{16}O_3N_4$ (r')

Lorsqu'une solution de 1-nitronaphtalène (10.0 g) et de cyanure de potassium dans l'éthanol à 75% (100 ml) séjourne alternativement à la température ambiante pendant 24 heures et au réfrigérateur à 5° pendant une semaine durant une période d'un mois, il se forme un solide qui cristallise dans un mélange de N,N-diméthylformamide et de xylène (3:1) en aiguilles jaune-verdâtre de p.f. 266°. Calculé pour $C_{22}H_{16}O_3N_4$: C, 68.74%; H, 4.20%; N, 14.58%. Trouvé: C, 68.88%; H, 4.24%; N, 14.61%. Les résultats de l'analyse centésimale correspondant à la formule du 2,2'-dicarbamylazoxynaphtalène; mais ni la présence du groupe azoïque, ni celle du groupement azoxyque, n'a pu être vérifiée.

Cette substance saponifiée par l'hydroxyde de potassium dans le glycol perd de l'ammoniac et donne l'acide 2-naphtoïque dont le point de fusion (185°), après deux cristallisations dans la ligroïne (Eb = 65–110°), n'est pas abaissé lorsque l'acide est mélangé à un échantillon d'acide 2-naphtoïque authentique.

AVEC LE 2-NITRO-1-BROMONAPHTALÈNE OU LE 2-NITRO-1-CHLORONAPHTALÈNE

2-Nitro-1-naphtol

Le produit qui est obtenu en faisant bouillir (24 heures) du 2-nitro-1-bromonaphtalène (4.7 g) et du cyanure de sodium (15 g) dans l'éthanol à 50% est versé dans 500 ml d'eau. Le solide est essoré et cristallisé dans le 1,1-diméthyléthanol; c'est du 2-nitro-1-bromonaphtalène (60%) qui n'a pas réagi. En acidifiant le filtrat, le 2-nitro-1-naphtol est isolé. Cristallisé successivement dans la ligroïne (Eb = 65–110°) et l'alcool, il forme des lamelles jaunes de p.f. 129° (p.f. lit. 128° (21)). Calculé pour $C_{10}H_7O_3N$: C, 63.49%; H, 3.73%; N, 7.41%. Trouvé: C, 63.64%; H, 3.89%; N, 7.58%.

Le 2-nitro-1-chloronaphtalène fournit aussi le même naphtol.

AVEC LE CHLORO-4-NITRONAPHTALÈNE DANS UNE ATMOSPHÈRE D'ANHYDRIDE CARBONIQUE

La réaction de von Richter avec le 1-chloro-4-nitronaphtalène (1.0 g) en solution dans l'alcool à 75% (50 ml) dont le pH est maintenu constant par un courant d'anhydride carbonique, ne donne pas de produit acide. Quant au produit neutre, sublimé entre 150 et 250° sous 12 mm de mercure, il donne 0.15 g d'une substance jaune, qui cristallise dans le xylène en aiguilles de p.f. 235° et est identique à la 4-chloro-1-amino-2-naphtamide, comme le montre le point de fusion mixte avec un échantillon de l'amide authentique.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Conseil national de Recherches du Canada, les firmes C.I.L. et Shell Oil et l'Office de Recherches scientifiques de la Province de Québec pour des bourses d'études accordées à l'un de nous (EC).

BIBLIOGRAPHIE

1. E. CULLEN et PH. L'ÉCUYER. *Can. J. Chem.* **39**, 144 (1961).
2. E. CULLEN et PH. L'ÉCUYER. *Can. J. Chem.* **39**, 155 (1961).
3. J. F. BUNNETT et M. M. RAUHUT. *J. Org. Chem.* **21**, 934 (1956).
4. B. E. CROSS et H. P. K. DREW. *J. Chem. Soc.* 1532 (1949).
5. P. FRIEDLAENDER et S. LITNER. *Ber.* **48**, 331 (1915).
6. F. C. WHITMORE et A. L. FOX. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3363 (1929).
7. P. T. IZZO. *J. Org. Chem.* **24**, 2026 (1959).
8. R. D. BROWN. *Australian J. Sci. Research, Ser. A*, **2**, 564 (1949); *J. Chem. Soc.* 3249 (1950).
9. F. L. J. SIXMA. *Rev. trav. chim.* **68**, 915 (1949).
10. E. BERLINER, M. J. QUINN et P. J. EDGERTON. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5305 (1950).
11. H. H. HODGSON et J. J. WALKER. *J. Chem. Soc.* 1620 (1933).
12. H. F. BASSILIOS. *Bull. soc. chim. France*, 1022 (1952).
13. M. MCLEISH et N. CAMPBELL. *J. Chem. Soc.* 1103 (1937).
14. H. H. HODGSON et R. L. ELLIOTT. *J. Chem. Soc.* 1850 (1935).
15. H. H. HODGSON et W. DAVEY. *J. Chem. Soc.* 348 (1939).
16. C. R. SAUNDERS et C. S. HAMILTON. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 636 (1932).
17. H. H. HODGSON et J. J. WALKER. *J. Chem. Soc.* 1205 (1933).
18. J. M. BERKEBILE et A. H. FRIES. *J. Chem. Educ.* **25**, 617 (1948).
19. T. L. JACOBS, S. WINSTEIN, J. W. RALLS et J. H. ROBSON. *J. Org. Chem.* **11**, 27 (1946).
20. C. G. DERICK et O. KAMN. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 400 (1916).
21. C. LIEBERMANN. *Ann.* **183**, 246 (1876).