

Hydrocotoin und Isohydrocotoin (Formel X).

In eine mit 2 g Zinkchlorid versetzte absolut ätherische Lösung von 10 g Phloroglucin-dimethyläther und 10 g Benzonnitril wurde vier Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das über Nacht stehen gelassene Reaktionsprodukt nahm man in Wasser auf und verkochte die Lösung nach zweimaligem Ausschütteln mit Äther. Beim Abkühlen fiel die Substanz z. T. krystallin, z. T. als Öl aus. Letzteres wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus den heissen wässerigen Auszügen fiel nach dem Erkalten ein Produkt in kleinen gelben Nadeln aus. In ihm liegt ein Gemisch von Hydrocotoin und Isohydrocotoin vor (insgesamt 4 g). Die beiden Isomeren werden durch Verreiben mit wenig Benzol voneinander getrennt. Hierbei geht das Hydrocotoin in Lösung. Aus der benzolischen Lösung wurden nach Eindampfen und zweimaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 0,5 g Hydrocotoin gewonnen. Smp. 97°. Die Analyse ergibt einen Methoxygehalt von 24,6%. Ber. für Hydrocotoin: 24,02%. (4,98 mg Substanz ergaben 9,32 mg AgJ).

Der beim Verreiben mit Benzol ungelöst gebliebene Teil des Reaktionsproduktes — das Isohydrocotoin — wurde zweimal aus heissem Benzol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 177° und zeigt keine Eisen(III)-chloridreaktion. Ausbeute 2,4 g.

9,68 mg Subst. gaben 24,63 mg CO₂ und 4,63 mg H₂O

5,8 mg Subst. gaben 10,66 mg AgJ (Methoxybest. nach der Methylimidmeth.)

C ₁₅ H ₁₄ O ₄	Ber. C 69,7	H 5,5	OCH ₃ 24,01%
(258,1)	Gef. „ 69,4	„ 5,4	„ 24,25%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Recherches sur l' α -chloronaphtalène II. Etude de la nitration

par **P. Fergaro** et **C. Caffisch**.

(4. VII. 28.)

La difficulté d'obtenir l' α -chloronaphtalène, à l'état suffisamment pur, et avec un rendement satisfaisant, explique dans une certaine mesure l'abandon des premières recherches concernant sa substitution.

Aussi a-t-on essayé d'obtenir par voie indirecte ses produits substitués, par chloruration subséquente de naphtalènes déjà substitués. Résumons rapidement les principaux travaux concernant les dérivés nitrés:

L'A.-G. für Anilinfabrikation à Berlin¹⁾ chlore l' α -nitro-naphtalène à 40—60°, en présence de chlorure ferrique, et obtient les 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes. Les deux isomères sont séparés par cristallisation fractionnée dans du xylène, le dérivé 1,8 étant le moins soluble. Elle brevète ensuite²⁾ une séparation de ces isomères par sulfonation avec de l'acide sulfurique 100%, à 80°, pendant 12 heures; seul le dérivé 1,8 est sulfoné. F. Pollak³⁾ chlore un mélange de 1,5- et 1,8-dinitro-naphtalènes, avec ou sans chlorure ferrique, et à des températures croissantes. Bayer⁴⁾ chlore l' α -nitro-naphtalène à 40—60° en présence de chlorure ferrique anhydre et obtient l' α -nitro-5,8-dichloronaphtalène.

O. Matter⁵⁾ nitre les chlorures de naphtalène (produits d'addition entre le chlore et le naphtalène qui se forment à froid) à une température inférieure à 40°. Les nitrochlorures obtenus sont ensuite hydrolysés en présence de divers sels, dans l'autoclave ou à pression normale, et conduisent aux chloro-nitro-naphtalènes. Le D. R. P. 348069 précise qu'il faut opérer cette hydrolyse au sein d'un dissolvant neutre avec un courant d'ammoniac sec.

Kalle⁶⁾ chlore en milieu aqueux les acides nitro-naphtalène- α -sulfoniques, à 90—100°, au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorate de sodium. Le groupe sulfonique est substitué par le chlore, les chloro-nitro-naphtalènes obtenus donnent, par réduction, des chloro-naphtylamines intéressantes pour de nouveaux colorants.

Ces méthodes indirectes ne semblent cependant pas avoir conduit aux résultats espérés, les rendements sont souvent médiocres. Consulter à ce sujet l'article de Friedländer, Karamessinis et Schenk⁷⁾.

Les données de la littérature sur la nitration directe du chloro-naphtalène ne sont, elles, ni abondantes, ni précises, et se trouvent souvent même contradictoires. Aucun travail d'ordre systématique n'a été publié sur cette question.

L'obtention de l' α -chloronaphtalène ayant fait l'objet d'une mise au point dans nos laboratoires, en collaboration avec MM. Wunenburger⁸⁾ et Fehlmann⁹⁾, et les résultats de ces recherches, de la dernière surtout, ayant été très encourageants, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de la substitution de cet α -chloronaphtalène et de voir jusqu'à quel point les dérivés obtenus sont susceptibles de présenter un intérêt technique, en ce qui concerne la mobilité de leur halogène notamment.

Le présent travail est consacré à la nitration, plus particulièrement à la mononitration de l' α -chloronaphtalène.

Les premières recherches sur cette nitration sont dues à Faust et Saame et datent de 1871¹⁰⁾. Ces auteurs, en coulant dans l' α -chloro-

1) D. R. P. 99758.

2) D. R. P. 103980.

3) D. R. P. 134306.

4) D. R. P. 293318.

5) D. R. P. 317755.

6) D. R. P. 343147.

7) B. 55, 45 (1922).

8) Helv. 11, 416 (1928).

9) Ce travail ne sera publié que plus tard.

10) A. 160, 65 (1871).

naphtalène de l'acide nitrique fumant, ont obtenu deux dérivés dinitrés fondant à 180° et 104—106°.

*Atterberg*¹⁾ obtient les mêmes résultats avec de l'acide fumant ou en présence d'acide nitrique de densité 1,4, mais en opérant à chaud. A froid, par contre, avec le même acide, on ne constaterait qu'une mononitration en position 4. Le dérivé chloronitro 1,4 peut être isolé par recristallisation dans de l'alcool.

Dans le D. R. P. 120585 de *Griesheim* l' α -chloronaphtalène est nitré à 35°, avec de l'acide nitrique de densité 1,4 et conduit aux trois isomères 1,4, 1,5, et 1,8. La seule donnée sur leurs proportions est l'indication qu'il ne se forme que très peu du dérivé 1,8-chloro-nitro-naphtalène.

Ullmann et *Consonno*²⁾ ont repris la nitration d'après le brevet de *Griesheim* et en ont confirmé les résultats. En nitrant plus énergiquement l' α -chloronaphtalène, ils ont obtenu, par contre, un mélange de deux isomères dinitrés, l'un en 4,8 (P. F. 138°), l'autre en 4,5 (P. F. 180°), fait ne concordant pas avec les indications de *Faust* et *Saame* et *Atterberg*. Ces auteurs décrivent également la préparation de l' α -chloro-4,8-dinitronaphtalène par nitration du 1,8-chloronitro-, obtenu lui, d'après le D. R. P. 99758 qui, ainsi que nous l'avons vu, chlore l' α -nitronaphtalène.

Mentionnons encore une étude de *Phyllis V. Mc. Kie*³⁾ sur l'influence du nitrate de mercure dans diverses nitrations.

Si l'on paraît d'accord sur la nature des isomères obtenus lors de la nitration du chloronaphtalène, on ne trouve, ainsi que nous venons de le constater, que des indications très fragmentaires sur leurs proportions relatives. Des données exactes, concernant soit les facteurs intervenant dans cette nitration, soit l'influence de ces facteurs sur la proportion des isomères, font défaut.

Nous indiquerons la littérature concernant les isomères chloronitrés, leur mode de séparation, les méthodes indirectes d'obtention, dans les chapitres consacrés à l'analyse des produits de la nitration et à la préparation des divers dérivés.

L' α -chloronaphtalène dont nous nous sommes servi a été rectifié à 12 mm., au moyen d'une colonne à distiller, entre 118 et 125°. Le produit obtenu est incolore, son titre en chlore, déterminé par la méthode à la chaux de *Liebig*, est théorique, son indice de réfraction ($N_D^{20,4} = 1,6330$) est conforme à celui de l' α -chloronaphtalène puriss. de la maison *Kahlbaum*.

¹⁾ B. 9, 927 (1876).

²⁾ B. 35, 2802 (1902).

³⁾ Soc. 1927, 962.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I) SÉPARATION DES ISOMÈRES.

La nitration de l' α -chloronaphtalène, dans les conditions que nous allons indiquer, conduit au mélange des trois isomères mononitrés, 1,4 (P. de f. 85°), 1,5 (P. de f. 111°) et 1,8 (P. de f. 94°), ainsi que l'indique la littérature et que nous l'avons constaté.

Couler goutte à goutte 1 molécule d'acide nitrique de densité 1,4 (plus 1% d'excès) et 2 molécules d'acide sulfurique concentré dans 1 molécule d' α -chloronaphtalène maintenu à 0°. Il faut remuer énergiquement afin d'éviter, vers la fin de la réaction surtout, que l'agitateur ne s'immobilise. La coulée du mélange des acides dure 1 heure et demie, on laisse ensuite la température s'élever et chauffe finalement à 30—35°, pendant 6 heures. Le produit de la réaction est de couleur orangée, son point de fusion est de 30—35°.

Les corps nitrés sont traités plusieurs fois par de l'eau chaude et finalement neutralisés par du bicarbonate de sodium. La masse est alors filtrée et séchée à 80°.

Il s'agissait de séparer dans ce mélange les divers isomères nitrés.

Nous avons essayé les méthodes physico-chimiques suivantes¹⁾:

a) Les solubilités.

Nous avons essayé toute une série de solvants organiques, mais les différences de solubilité des divers isomères sont beaucoup trop peu marquées pour conduire à un résultat.

b) Recristallisations.

En recristallisant le produit nitré cinq à dix fois dans un dissolvant tel que l'alcool éthylique ou méthylique, le benzène ou le xylène, il n'est possible d'isoler qu'une petite quantité de 1,4-chloro-nitro-naphtalène, sous forme de petites aiguilles, très fines, presque incolores et de point de fusion correct de 85°.

c) Distillation fractionnée.

A pression ordinaire on constate une décomposition progressive des dérivés nitrés, nous avons donc opéré à la pression réduite de 12 mm. Les résultats ne permettent pas non plus de retenir ce procédé.

d) Distillation à la vapeur.

Que l'on opère avec de la vapeur ordinaire, ou de la vapeur surchauffée, on ne peut entraîner qu'un mélange d'isomères. Signalons que l' α -chloronaphtalène est facilement distillé à la vapeur.

Les différentes méthodes de séparation des isomères par voie physico-chimique s'étant révélées inefficaces, il nous restait à tenter les méthodes purement chimiques, par substitution fractionnée des isomères, basées notamment sur la différence de mobilité de l'halogène.

¹⁾ Pour les détails d'ordre expérimental se référer à la thèse de M. *Caflisch*, Genève 1928.

Séparation du 1,4-chloro-nitro-naphtalène par amination.

La *Griesheim Electron* la première, en cherchant à séparer les isomères obtenus par nitration de l' α -chloronaphtalène, a été amenée à constater la mobilité particulière du chlore du dérivé 1,4-chloronitré.

Mais la labilité de l'halogène dans d'autres dérivés naphtaléniques avait déjà été signalée dans des recherches antérieures. C'est ainsi que *Labhardt*¹⁾ décrit une amination du trinitro-bromo-naphtalène; le brome y est facilement substitué par un groupe amine en présence d'ammoniaque à chaud. *Allen*²⁾ a aminé un dinitro-dichloro-naphtalène, mais ici seul l'un des chlores est substitué. *Merz et Weith*³⁾ d'une part, *Cleve*⁴⁾ d'autre part, ont observé le même phénomène sur des dérivés pentasubstitués. Ces études ont été reprises dernièrement par *Van der Kam*⁵⁾ et *H. W. Talen*⁶⁾, en vue d'une comparaison avec les dérivés similaires benzéniques. La mobilité de l'halogène dans les dérivés de l' α -chloronaphtalène a fait l'objet de recherches et d'applications techniques. Voir notamment à ce sujet les brevets de *Oehler* (1893) et *Rudolph* (1898).

Nous signalions plus haut que la *Griesheim Electron*, étudiant la séparation des isomères chloro-nitro-naphtalènes, avait constaté la mobilité particulière de l'halogène du dérivé 1,4, ce dernier, par contre, étant beaucoup plus stable dans les dérivés 1,5 et 1,8. Dans le D. R. P. 117731 cette Société décrit un procédé de substitution du chlore par les radicaux OH, OCH₃, OC₂H₅.

Le D. R. P. 117006 revendique l'amination du 1,4-chloro-nitro-naphtalène en nitro-naphtylamine au moyen d'une solution alcoolique d'ammoniaque à 8%, à chaud et sous pression. Le D. R. P. 120585 préconise une solution aqueuse d'ammoniaque et d'alcool, également dans l'autoclave.

Tout récemment, *Matter* est arrivé à la conclusion qu'il y avait avantage à opérer cette amination au moyen d'une solution glycolique d'ammoniaque à 10% (D. R. P. 375793).

Des essais préliminaires nous ont rapidement montré que ce procédé d'amination, dans lequel seul le dérivé 1,4 intervient, était de beaucoup le plus susceptible de nous conduire à la séparation désirée.

Nous avons donc repris l'étude des conditions de l'amination, selon les divers brevets cités, et avec un chloro-nitro-naphtalène pur préparé à cet effet (voir plus loin). Nous résumons les résultats dans les tableaux suivants:

¹⁾ B. **12**, 680 (1879).

²⁾ Bl. [2] **36**, 434 (1881).

³⁾ B. **15**, 27 (1882).

⁴⁾ B. **23**, 957 (1890).

⁵⁾ R. **45**, 564 (1926).

⁶⁾ R. **47**, 229 et 346 (1928).

D. R. P. 117006.

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Solution alcoolique d'ammoniaque à 8%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	50 cm ³	170°	18 atm.	8 h.

Rendement 30% en amine.

D. R. P. 120585.

Si l'on prend soin d'augmenter la quantité d'alcool indiquée par le brevet, on réussit à éliminer les produits résineux qui se forment toujours sous l'effet de la pression.

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Ammoniaque à 33%	Alcool 92%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	30 cm ³	90 cm ³	170—175°	20 atm.	8 h.

Rendement 75,2% en amine.

D. R. P. 375793.

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Solution glycolique d'ammoniaque à 10%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	130 gr.	140—150°	17 atm.	8 h.

Rendement 87% en amine.

Ayant constaté que le rendement de la substitution est fonction de la concentration de l'ammoniaque, nous avons opéré dans les conditions suivantes:

1,4-chloro-nitro-naphtalène	Ammoniaque à 33%	Solution alcoolique d'ammoniaque à 8%	Temp.	Pression	Durée
10 gr.	30 cm ³	90 cm ³	170°	25 atm.	8 h.

Rendement 80% en amine.

Nous avons finalement adopté l'amination au moyen d'une solution glycolique d'ammoniaque à 10%.

Restait à vérifier que, dans les conditions réalisées, l'amination ne se portait bien que sur le dérivé 1,4. Nous avons, à cet effet, soumis à une amination semblable un mélange en parties égales de 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes purs, préparés spécialement, ainsi que nous le décrirons plus loin.

Nous n'avons pas pu constater la formation d'amine.

La température de 160° est optima pour cette réaction au delà les rendements n'augmentent plus et l'on constate un commencement de résinification.

Séparation des 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes.

Après amination, ces deux isomères demeurant inaltérés, il fallait trouver un procédé pour les séparer.

L'A. G. F. A. décrit dans le D. R. P. 99758 un procédé de préparation de ces deux isomères par chloruration de l' α -nitronaphtalène et les sépare par cristallisation fractionnée à 15°, ou par recristallisation dans de l'alcool ou du xylène, le dérivé 1,8 y étant moins soluble. Dans un brevet ultérieur (D. R. P. 103980), les deux isomères sont séparés par sulfonation, le dérivé 1,8 seul étant sulfoné. On opère en présence de monohydrate, à 95°, pendant 12 heures. Ce procédé se montre bien préférable aux précédents. Voici les résultats obtenus sur les trois isomères purs :

Chloro-nitro-naphtalènes	1,4	1,5	1,8
Rendement de la sulfonation	21,8%	0,0%	82,3%

Le dérivé 1,8 n'est donc pas sulfoné totalement, mais on n'a pas avantage à opérer à température plus élevée, l'isomère 1,5 commençant alors à se sulfoner.

Quant au dérivé 1,4 il est partiellement sulfoné. A plus basse température la réaction est beaucoup plus lente et la sulfonation partielle du 1,4 subsiste, de sorte que l'on n'a pas avantage non plus à abaisser la température.

Nous avons préparé les sulfochlorures des dérivés sulfonés des 1,4- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes. Le mélange de ces sulfochlorures présente un fort abaissement des points de fusion, ce qui confirme la présence de deux composés différents.

On détermine dans un mélange des 1,5- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes les proportions des isomères, soit par pesée du résidu non sulfoné, soit par précipitation de l'acide sulfonique par le chlorure de potassium. La solubilité du 1,8-chloro-nitro-naphtalène sulfoné dans une solution aqueuse de chlorure de potassium, contenant 200 gr. du sel dans un litre, est, à température ordinaire, de 4,600 gr.

Méthode d'analyse.

En tenant compte de ce qui précède, voici le mode de travail que nous avons adopté : amination du dérivé 1,4, et sulfonation du dérivé 1,8.

A la suite de nombreuses mises au point, nous nous sommes arrêté aux conditions opératoires suivantes :

Le produit brut de nitration de $\frac{1}{4}$ de molécule d' α -chloronaphtalène, lavé à l'eau chaude, neutralisé au bicarbonate et bien essoré, est introduit

dans un autoclave rotatif en acier (accessoires en acier) avec 730 gr. d'une solution glycolique d'ammoniaque à 10%. La température est portée pendant 8 heures à 150—160°, ce qui correspond à une pression de 20—25 atm. Le produit de réaction, presque entièrement dissous, est versé dans un becher de deux litres et précipité par adjonction d'eau. Pour éviter la formation d'une émulsion difficile à filtrer, il faut n'introduire d'abord que 300—400 cm³ d'eau, en agitant fortement, puis, après dix minutes seulement, les 600—700 cm³ encore nécessaires pour achever la précipitation. Essorer et sécher le précipité à 80°.

Par une extraction au tétrachlorure de carbone on élimine alors l'amine formée insoluble, des dérivés chloronitrés solubles. 10 gr. du produit sec sont extraits pendant 3 heures à l'ébullition au reflux, par 200 cm³ de tétrachlorure de carbone. L'amine est alors filtrée, séchée et pesée; l'amination ne se portant que sur le dérivé 1,4, et avec un rendement de 87%, on en déduit la proportion du 1,4-chloro-nitro-naphtalène.

On peut doser l'amine par diazotation, mais il faut opérer ici vers 30° (voir plus loin); elle est obtenue très pure, son point de fusion est de 188° (théor. 191°).

Son dérivé acétylé est facilement préparé en la chauffant quelques heures au bain-marie avec de l'acide acétique glacial et de l'anhydride acétique. Le produit brut obtenu a un point de fusion correct de 190°. Il se révèle identique au produit pur, préparé par voie différente, et décrit dans le chapitre consacré à la préparation des isomères.

Le résidu des dérivés chloronitrés, obtenu par évaporation de la solution de tétrachlorure de carbone, est soumis à la sulfonation, dans un petit ballon muni d'un agitateur rapide. Opérer avec 30 cm³ d'acide sulfurique monohydrate, et à 95° (bain-marie bouillant). Après 3 heures la réaction est achevée (une prolongation n'améliore pas les résultats). Le produit de réaction est coulé en mince filet dans un mélange d'eau et de glace, on filtre le résidu insoluble et le lave à l'eau chaude, puis le sèche à 70°.

Ce dérivé insoluble est constitué par le dérivé 1,5, plus 17 à 18% du dérivé 1,8 non sulfoné, plus 79% du dérivé 1,4 restant, et correspondant à 10% de l'isomère initial.

La solution des corps sulfonés est portée à 750 cm³ et précipitée avec 200 gr. de chlorure de potassium. Filtrer, essorer et sécher à 70° les acides sulfoniques. On peut les peser à titre de contrôle. Ils contiennent 82—83% du dérivé 1,8, et 22% du dérivé 1,4 restant, soit environ 3% de l'isomère initial.

Signalons la très faible solubilité de l'amine dans le tétrachlorure de carbone (0,1543 gr. dans 200 cm³ du dissolvant), cette amine est sulfonée, mais la quantité en est négligeable.

Contrôle de l'analyse.

Afin de vérifier encore l'exactitude de la méthode adoptée, et en plus de la vérification de chacune des phases sur les isomères purs, que nous venons d'indiquer au cours de l'établissement de la méthode, nous avons effectué une analyse complète sur un mélange exactement connu des trois isomères purs, et correspondant aux proportions moyennes données par la nitration :

Chloro-nitro-naphtalènes	1,4	1,5	1,8
Mélange	52,0%	8,0%	40,0%
Proportions trouvées .	51,1%	7,5%	41,4%

Les résultats sont donc tout à fait satisfaisants et se trouvent confirmés.

II. PRÉPARATION DES ISOMÈRES PURS.

La préparation des trois isomères chloro-nitro-naphtalènes, par une autre voie que la nitration du chloronaphtalène, était nécessaire en vue de l'identification des produits obtenus et pour le contrôle du mode d'analyse choisi.

Nous avons fait appel pour cela aux méthodes décrites dans la littérature, mais encore fallait-il faire un choix, et surtout préciser des données en général fort confuses, ce qui a nécessité toute une nouvelle étude.

Préparation du 1,4-chloro-nitro-naphtalène.

La seule voie pour préparer le 1,4-chloro-nitro-naphtalène, en dehors de la nitration de l' α -chloronaphtalène, est la transformation par *Sandmeyer* de la 1,4-nitro-naphtylamine¹⁾. Cette dernière peut être obtenue de diverses façons. Nous n'avons retenu que deux méthodes :

La première, par nitration du dérivé oxalique de l' α -naphtylamine et saponification²⁾.

La seconde, par nitration et saponification analogues du dérivé acétylé³⁾.

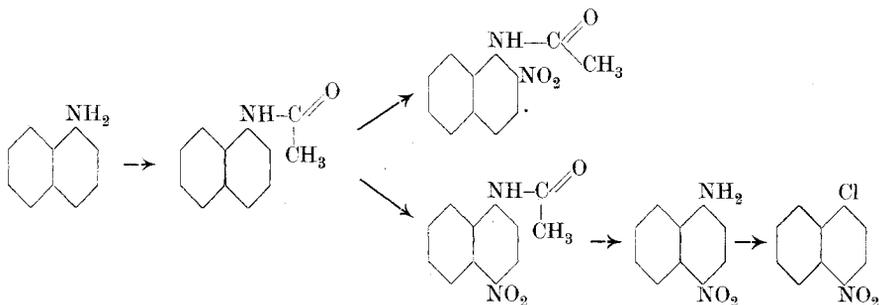
La méthode oxalique est délicate, l'obtention du dérivé oxalique se révèle difficile. Nous avons finalement adopté celle par le dérivé

¹⁾ *Franzen, Helvert, B. 53, 319 (1920).*

²⁾ *Lange, B. 28, 1839 (1895), et D. R. P. 57491 et 58227.*

³⁾ *Liebermann, Dittler, B. 6, 945 (1873); B. 7, 240 (1874); A. 183, 225 (1876); et Lellmann, Rémy, B. 19, 796 (1886).*

acétylé, mais ici aussi les données de la littérature sont peu précises et nous avons dû reprendre systématiquement les différentes phases de la préparation.



Acétyl- α -naphthylamine.

200 gr. d' α -naphthylamine sont dissous à chaud dans 1100 cm³ d'acide acétique à 50%¹⁾. Refroidir et ajouter 250 gr. d'anhydride acétique. Après quelques minutes la réaction est achevée. Filtrer et laver plusieurs fois le produit de la réaction à l'eau bouillante. On obtient 250 gr. du dérivé acétylé, fondant à 158—159°, soit un rendement de 96%.

Nitro-acétyl- α -naphthylamine.

Cette nitration donne aussi, à côté du dérivé en 4, un dérivé en position 2.

Dans un appareil à agitateur rapide, introduire 200 gr. d'acétyl- α -naphthylamine et 600 gr. d'acide acétique glacial²⁾; remuer pendant une heure afin d'obtenir une émulsion homogène. Couler ensuite goutte à goutte, en maintenant la température à 10°, un mélange de 90 gr. d'acide nitrique (d = 1,40) et 80 gr. d'acide acétique glacial. L'introduction des acides achevée, agiter encore pendant 6 heures. Laisser reposer une nuit, filtrer et bien laver à l'eau chaude. Le corps nitré obtenu est de couleur jaune clair et fond à 165°.

1,4-nitro-naphthylamine.

On peut soumettre à la saponification le produit brut de la réaction en opérant avec une solution alcoolique de potasse. Seul le dérivé nitré en position 4 est saponifié et précipite. La nitro-naphthylamine est, en effet, peu soluble à froid. Il faut trouver la concentration nécessaire d'alcool pour permettre cette précipitation tout en laissant le dérivé acétylé, nitré en 2, en solution. A la suite de divers essais nous avons adopté les conditions de travail suivantes:

200 gr. du produit de la nitration sont dissous dans 3200 cm³ d'alcool. Ajouter ensuite 40 gr. de potasse en solution aqueuse concentrée

¹⁾ B. 33, 418 (1900).

²⁾ B. 19, 797 (1886).

et porter à l'ébullition, dans un ballon à reflux, pendant 12 heures. Laisser refroidir, après deux jours filtrer le produit qui s'est déposé et qui consiste en 1,4-nitro-naphtylamine de point de fusion correct (191°). Son dérivé acétylé a également un point de fusion théorique (190°). Rendement 80 gr.

Diazotation.

Nous avons déjà étudié la diazotation en vue du dosage du produit de l'amination pratiquée dans la méthode d'analyse de nos isomères chloronitrés. Elle est difficile du fait des propriétés particulières, faiblement basiques, de cette nitramine. La nitronaphtylamine n'est soluble que dans un grand excès d'acide sulfurique à 20%, ou chlorhydrique à 12%, et à chaud. A froid, la base précipite à nouveau, et sous une forme insuffisamment fine pour réagir avec le nitrite. Par contre, une solution chaude de l'amine dans de l'acide acétique glacial, ou de l'alcool, coulée en mince filet dans un mélange d'eau et de glace, fortement agité, donne un précipité diazotable. La réaction est cependant très lente et dure 6 heures. Nous avons observé, en élevant progressivement la température de la diazotation, une accélération marquée de la réaction. Le sel de diazonium est ici particulièrement stable, puisque ce n'est que vers 40° qu'il commence à se décomposer. Opérer comme suit:

Dissoudre à chaud 50 gr. de nitramine dans 500 cm³ d'acide acétique glacial, verser la solution dans deux litres d'eau en agitant fortement. Introduire alors 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, porter la température à 30°, et diazoter avec une solution aqueuse de nitrite de sodium à 20%, en quantité voulue. La réaction est achevée en une heure; filtrer le diazoïque insoluble.

Sandmeyer.

250 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et 120 gr. de sel (NaCl) dissous dans 500 cm³ d'eau sont portés à l'ébullition. Ajouter à la solution bouillante 1 litre d'acide chlorhydrique à 35% et 130 gr. de tournure de cuivre. Chauffer une heure à l'ébullition pour effectuer la réduction. Ajouter encore de l'acide chlorhydrique à 35% jusqu'à poids total de 2036 gr., la liqueur contient alors 10% de chlorure cuivreux.

La réaction sur le dérivé diazoïque se fait déjà à froid, il suffit de l'introduire dans 600 gr. de la solution de chlorure cuivreux à 10%. Le produit de la réaction, filtré, est recristallisé trois fois dans de l'alcool; on obtient le 1,4-chloro-nitro-naphtalène pur, ayant un point de fusion correct de 85.° Rendement 20 gr.

Préparation du 1,5-chloro-nitro-naphtalène.

Afin d'obtenir cet isomère pur, nous l'avons également préparé à partir de la nitro-naphtylamine correspondante, et cette dernière à

partir du 1,5-dinitro-naphtalène par réduction au sulfure d'ammonium d'un seul des groupes nitrés¹⁾.

Mélanger dans un „Erlenmeyer“ 1 molécule de 1,5-dinitro-naphtalène, 100 cm³ d'une solution ammoniacale concentrée et 600 cm³ d'alcool ordinaire. Bien refroidir au moyen de glace et faire barboter un courant d'hydrogène sulfuré. Veiller soigneusement à ce que l'opération se fasse en-dessous de 10°, une élévation de température étant nuisible et favorisant la réduction totale. La réaction est achevée lorsque 119 gr. d'hydrogène sulfuré ont été absorbés. Le produit de la réaction est constitué de deux corps différents: la nitramine, très soluble dans l'alcool, de couleur rouge foncé, et une substance grisâtre, peu soluble, probablement un produit intermédiaire de réduction. Pour isoler l'amine, ajouter encore 300 cm³ d'alcool et faire bouillir au reflux une heure. Filtrer à chaud et précipiter l'amine du filtrat par addition d'eau. On la filtre et recristallise dans de l'alcool. Le rendement est de 100 gr. et le point de fusion de 118—119°.

Le dérivé acétylé est facilement obtenu à 90—95°, au moyen d'anhydride acétique, il a un point de fusion correct de 220°. La 1,5-nitronaphtylamine a des propriétés très semblables à celles de l'isomère 1,4 que nous venons de voir; elle est également peu soluble dans les acides dilués tels que les acides sulfurique ou chlorhydrique, mieux dans l'alcool ou l'acide acétique glacial. Nous avons donc opéré selon le même procédé pour la diazotation, mais ici le sel de diazonium est moins stable, la température optima est de 10°.

Dissoudre 100 gr. de la nitramine dans 800 cm³ d'alcool ordinaire à 92°. La solution est coulée en mince filet, en agitant fortement, dans 2 litres d'eau, on réalise une précipitation très fine qui permet la diazotation. La réaction est conduite comme précédemment et dure une heure. Filtrer le diazoïque et l'introduire directement dans 500 cm³ de la solution de chlorure cuivreux à 10%. La substitution se faisant déjà à froid, le produit chloronitré se dépose immédiatement sous forme d'une substance brun clair. Filtrer et recristalliser trois fois dans de l'alcool. Rendement 32 gr., point de fusion 111°.

Préparation du 1,8-chloro-nitro-naphtalène.

Après quelques essais d'orientation, nous avons adopté le procédé qui consiste à chlorer l' α -nitronaphtalène et qui conduit au dérivé 1,8 principalement, à côté d'un peu de 1,5²⁾.

Mais la chloruration n'est pas suffisante lorsqu'on se conforme aux conditions décrites dans la littérature. Il faut opérer comme suit: Mélanger intimement 500 gr. de nitronaphtalène et 10 gr. de chlorure ferrique; dans la masse fondue, fortement agitée, introduire alors le

¹⁾ *Beilstein, Kuhlberg, A. 169, 87 (1873), et B. 4, 479 (1871).*

²⁾ *D. R. P. 99758 et Ullmann et Consonno, B. 35, 2808 (1902).*

chlore, maintenir la température de réaction à 55°. La chloruration est achevée lorsque l'augmentation de poids atteint 143 gr.

Le produit brut est alors directement soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau, en vue d'éliminer le nitronaphtalène non transformé, seul entraîné, on n'en retrouve guère que 25 gr.

Le résidu de distillation, abandonné plusieurs jours à une température de 15°, donne une précipitation du dérivé chloronitré 1,8, que l'on filtre. Le produit brut fond à 84—86°, rendement 150 gr.

On le recristallise une fois dans de l'alcool et obtient le 1,8-chloro-nitro-naphtalène pur, ayant un point de fusion correct de 94°.

III. NITRATIONS.

1. Influence de la température, le mélange sulfonitrique est coulé.

Des essais préliminaires d'orientation nous ayant donné de bons résultats pour les proportions suivantes: 1 mol. d'*a*-chloronaphtalène, 1 mol. (+1% d'excès) d'acide nitrique ($d = 1,4$), et 2 mol. d'acide sulfurique concentré, nous les avons adopté comme base de nos essais. Soulignons que la nitration est quantitative.

Pratiquement, nous opérions sur $\frac{1}{4}$ de molécule. La coulée du mélange des acides est toujours effectuée entre 0° et 5°, et dure une heure et demie environ. La coulée achevée, nous avons étudié systématiquement l'influence de l'élévation de la température sur les proportions des trois isomères obtenus, cette température étant maintenue 6 à 7 heures.

Les résultats des différents essais sont rapportés dans le tableau suivant:

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
1	0-5°	47,0%	18,5%	34,5%
2	22°	52,0%	11,4%	36,6%
3	35°	53,4%	10,1%	36,5%
4	62°	54,4%	9,2%	36,3%
5	85°	61,8%	1,6%	36,5%
6	95°	63,5%	0,0%	36,5%

L'examen des résultats nous montre que l'élévation de la température favorise la nitration en position 4, qu'au contraire elle est gênée en position 5, on arrive même vers 90° à éliminer cette substitution. La substitution en 8 est sensiblement constante.

A 90° nous avons pu isoler, en très faible quantité, un dérivé dinitré, fondant à 180° et correspondant au dinitro 4,5 décrit dans la littérature. Ce dérivé est aminé au même titre que le 1,4-chloro-nitro-naphtalène et force, de ce fait, légèrement les résultats de ce dernier.

Mais, pratiquement, on peut considérer qu'à 90° il se forme 60% de dérivé 1,4-chloronitro.

Signalons qu'à 115° la dinitration est plus forte, mais que l'on atteint la limite possible de température, l'oxydation des produits commençant, et ceci même en présence de nitrate de mercure qui, du reste, est ici sans influence sur la réaction¹⁾.

2. *Influence de la température, le chloronaphtalène est coulé.*

La coulée de l' α -chloronaphtalène dans le mélange des acides est faite également entre 0° et 5°; la température est ensuite élevée dans les mêmes conditions que précédemment.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
7	23°	53,3%	16,1%	30,6%
8	60°	53,6%	3,0%	43,4%
9	91°	53,8%	0,0%	46,2%

Le rendement en 1,4-chloro-nitro-naphtalène demeure constant, celui en 1,5 diminue fortement pour s'annuler également à 90°, celui en 1,8 croît notablement, à l'encontre de ce que nous avons constaté dans la série 1.

3. *L'acide nitrique est coulé.*

Couler l'acide nitrique dans le mélange chloronaphtalène-acide sulfurique, en maintenant la température entre 0° et 5°, et achever à la température indiquée.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
10	22°	42,9%	19,1%	38,0%
11	78°	41,5%	21,5%	37,0%

Les proportions des isomères sont ici indépendantes de la température. D'une façon générale le dérivé 1,5 est en plus forte, le 1,4 en plus faible proportion que dans les précédentes séries.

4. *L'acide sulfurique est coulé.*

Couler l'acide sulfurique dans le mélange chloronaphtalène-acide nitrique, entre 0 et 5°, puis faire varier la température.

¹⁾ Voir McKie, Soc. 1927, 962.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
12	22°	52,9%	0,0%	47,1%
13	78°	53,0%	0,0%	47,0%

Le fait remarquable est l'élimination du dérivé 1,5, quelles que soient les températures. Les proportions des autres isomères sont constantes.

On remarque que lorsque l'on coule l'un des acides dans le mélange de l'autre avec le chloronaphtalène, l'élévation de la température demeure sans influence.

5. Nitrations à température constante.

Opérer dans les conditions de la série 1, mais dès le début de la coulée la température est maintenue constante, on ne refroidit plus à 0—5°. Des essais préliminaires nous ont montré que dès 55°, il se produit des oxydations lors de la coulée, c'est donc une température limite.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes		
		1,4	1,5	1,8
1	5°	47,0%	18,5%	34,5%
14	22°	44,7%	8,0%	47,3%
15	52°	34,5%	0,3%	65,2%

On constate, avec l'élévation de la température, une diminution de la proportion des isomères 1,4 et 1,5 et une forte augmentation de celle du 1,8.

6. Augmentation de la quantité d'acide sulfurique.

Le rapport moléculaire chloronaphtalène-acide nitrique restant constant, nous avons fait varier la quantité d'acide sulfurique. Les acides sont coulés dans le chloronaphtalène entre 0 et 5°, la réaction achevée par une agitation de 6 à 7 heures à température ordinaire.

Nos	Temp.	Chloro-nitro-naphtalènes			Acide sulfurique
		1,4	1,5	1,8	
16	19°	53,0%	10,8%	37,2%	1 mol.
2	22°	52,0%	11,4%	36,6%	2 mol.
17	21°	37,0%	0,0%	63,0%	4 mol.
18	21°	104,0%	—	—	7 mol.
19	22°	136,8%	—	—	14 mol.

Si l'on compare les trois premiers résultats, on constate, en fonction de l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique, une di-

minution des proportions des isomères 1,4 et 1,5 surtout, et une augmentation marquée de celle du 1,8. Avec un plus grand excès d'acide (Nos. 18 et 19), on observe une sulfonation progressive. Une fraction du produit passe en solution et échappe probablement en partie à la nitration. De ce fait, l'acide nitrique se trouve alors être en excès par rapport au chloronaphtalène, il en résulte une dinitration partielle. Nous avons pu isoler le même produit dinitré déjà rencontré et fondant à 180°. Le dérivé dinitré, de même que le dérivé sulfoné ou nitrosulfoné formé, est susceptible d'amination. Notre mode d'analyse ne donne plus rien de précis dans ces conditions, et les chiffres trouvés pour le dérivé 1,4 s'expliquent d'eux-mêmes. Il reste, en effet, très peu de chloronitro-dérivés non aminés.

7. Concentration de l'acide sulfurique.

On opère dans les conditions de la première série, mais avec des acides de concentrations croissantes.

Nos	Temp.	Concentration de l'acide sulfurique	Chloro-nitro-naphtalènes		
			1,4	1,5	1,8
20	22°	60° Bé	56,5%	10,0%	34,0%
2	21°	66° Bé	52,0%	11,4%	36,6%
21	21°	Monohydrate	34,4%	10,3%	55,3%

On constate que le dérivé 1,4 diminue proportionnellement à l'augmentation de la concentration de l'acide, alors que le 1,8 augmente. La proportion du dérivé 1,5 est sensiblement constante.

Signalons qu'avec l'oléum, même de faible concentration, il se produit une sulfonation, déjà à température ordinaire, de même avec l'acide monohydrate, si on élève un peu la température.

8. Concentration de l'acide nitrique.

Conditions de la première série, mais avec des acides nitriques de concentrations croissantes.

Nos	Temp.	Concentration de l'acide nitrique	Chloro-nitro-naphtalènes		
			1,4	1,5	1,8
2	22°	Acide nitrique 1,4 . . .	52,0%	11,4%	36,6%
22	22°	Acide nitrique fumant .	46,4%	3,0%	50,6%
23	21°	Nitrate de sodium . . .	50,0%	9,0%	41,0%

La proportion des dérivés 1,4 et 1,5 diminue avec de l'acide nitrique fumant, celle du dérivé 1,8 augmente, mais moins qu'en présence de monohydrate (N° 21). A la température considérée nous n'avons pas constaté de dinitration. En opérant sur un mélange moléculaire de chloronaphtalène et de nitrate de sodium, par coulée d'acide sulfurique concentré, il ne se produit qu'une nitration partielle. En présence d'un

excès de nitrate (3 mol.), N° 23, la réaction est totale, mais les résultats ne sont que peu différents de ceux de l'essai 2 avec de l'acide nitrique. On ne constate pas, comme dans la série 4, l'élimination de l'isomère 1,5.

9. *En présence de dissolvants.*

Nous avons voulu voir l'influence, en opérant dans les conditions de la première série, et à température ordinaire, de la présence de dissolvants ou diluants sur cette nitration.

a) chloronaphtalène dissous dans du tétrachlorure de carbone:

La réaction semble normale, mais lors de l'amination dans l'autoclave il se produit une résinification abondante, rendant les produits inutilisables. Cet essai répété a conduit aux mêmes résultats.

b) chloronaphtalène dissous dans de l'acide acétique glacial:

Nos	Temp.	Dissolvant	Chloro-nitro-naphtalènes		
			1,4	1,5	1,8
24	22°	Acide acétique glacial	55,0%	1,2%	43,8%

La réaction se poursuit normalement, mais au point de vue de la proportion des isomères, la seule chose à noter est la faible quantité du dérivé 1,5. L'influence de diluants se montre donc très peu marquée.

CONCLUSIONS.

Si l'on considère l'ensemble des résultats obtenus, on distingue tout de suite une différence marquée, au point de vue des conditions de leur formation, entre les isomères 1,4 et 1,5 d'une part, et l'isomère 1,8 d'autre part.

Les dérivés 1,4- et 1,5-chloro-nitro-naphtalènes sont obtenus le plus abondamment lorsque l'on opère la nitration dans des conditions modérées: Température basse lors du mélange des réactifs, acides nitrique et sulfurique de concentrations ordinaires (1,4 et 66° Bé), acide sulfurique en faible excès seulement.

Pour le chlor-nitro-naphtalène 1,8, il faut, au contraire, des conditions de nitration plus énergiques: Opérer le mélange des réactifs relativement à chaud ou travailler avec des acides plus concentrés, acide nitrique fumant, ou sulfurique monohydrate, ou encore en présence d'un excès marqué d'acide sulfurique.

Les proportions des chloro-nitro-naphtalènes 1,4 et 1,5 sont, en outre, susceptibles d'être considérablement changées (celles du 1,8 beaucoup moins) par le mode de mise en œuvre de la nitration: l'ordre d'introduction des divers réactifs, le régime de la température après leur mélange.

C'est ici que se différencie le comportement des deux premiers isomères. Si l'on élève la température de la masse, après mélange des réactifs, la proportion du dérivé 1,4 croît beaucoup, celle du 1,5 diminue jusqu'à s'annuler.

La formation du dérivé 1,5 est particulièrement fonction de l'ordre de coulée des réactifs. En coulant l'acide nitrique dans le mélange de chloronaphtalène et d'acide sulfurique, sa proportion est maxima, et indépendante de la température; au contraire, en coulant l'acide sulfurique dans le mélange de chloronaphtalène et d'acide nitrique, à froid comme à chaud, il ne s'en forme pas. Cet isomère est le seul qui soit susceptible d'être éliminé, la nitration ne conduisant alors qu'au mélange des 1,4- et 1,8-chloro-nitro-naphtalènes.

Résumons les résultats des nitrations les plus caractéristiques:

Nos	Chloro-nitro-naphtalènes		
	1,4	1,5	1,8
5 et 6	61 à 63%	—	36 à 37%
15 et 17	34 à 35%	—	63 à 65%
12 et 13	53%	—	47%
10 et 11	42%	20%	38%

Dans les conditions moyennes (voir N^o 2), on obtient 50 à 55% de 1,4-chloro-nitro-naphtalène, 10% de 1,5 et 35 à 40% de 1,8.

On peut donc, dans les limites des nitrations envisagées, faire varier la teneur des isomères dans les proportions suivantes:

1,4-chloro-nitro-naphtalène	34,4 à 63,5%
1,5-chloro-nitro-naphtalène	21,5 à 0,0%
1,8-chloro-nitro-naphtalène	30,6 à 65,2%

On conçoit, étant donné ces résultats, qu'il puisse y avoir des contradictions dans la littérature, suivant les conditions dans lesquelles les auteurs se sont placés.

Nous nous réservons de poursuivre ce travail, notamment d'étudier la polynitration de l' α -chloronaphtalène, et la nitration des acides chloro-sulfo-naphtalènes, obtenus en collaboration avec M. G. Bolliger (thèse, Genève 1928).

Il nous reste à voir l'intérêt des dérivés obtenus, notamment au point de vue de la mobilité de leur halogène. Nous pouvons déjà confirmer qu'en outre du 1,4-chloro-nitro-naphtalène, le 1,4,5-chloro-dinitro-naphtalène a son chlore mobile, ainsi que les dérivés sulfonés du 1,8-chloro-nitro-naphtalène.

Cette nitration de l' α -chloronaphtalène s'est révélée intéressante par les possibilités qu'elle présente d'orienter la substitution soit vers le dérivé 1,4, soit vers le dérivé 1,8, voire même d'éliminer complètement l'isomère 1,5. La réaction est, en outre, facile et quantitative, et ne demande ni précautions ni appareil particuliers.

Genève, Laboratoires de Chimie technique et théorique
de l'Université.