

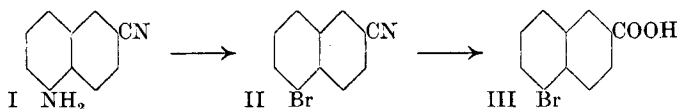
10. Contribution à l'étude des acides 5-bromo- et 5-chloro-2-naphtoïques

par Henri Goldstein et Robert Matthey.

(23. XII. 37.)

La bromuration de l'acide β -naphtoïque a été étudiée par *Hausmann*¹⁾, puis par *Ekstrand*²⁾ et, récemment, par *Kerkhof*³⁾; elle conduit à la formation d'un acide α -bromo-2-naphtoïque. Par bromuration du β -naphtonitrile et saponification, *Hausmann*⁴⁾ a obtenu le même composé. La position de l'atome de brome était inconnue.

Nous avons pu prouver qu'il s'agit de l'acide 5-bromo-2-naphtoïque. En effet, en soumettant le 5-amino-2-naphtonitrile (I) à la réaction de *Sandmeyer*, nous avons obtenu le 5-bromo-2-naphtonitrile (II), qui a donné par saponification l'acide 5-bromo-2-naphtoïque (III).



La constitution du 5-amino-2-naphtonitrile (I) étant établie d'une façon certaine⁵⁾, les constitutions indiquées pour les composés II et III sont sûres. Or ces composés sont respectivement identiques aux produits obtenus, d'après *Hausmann*, par bromuration du β -naphtonitrile et de l'acide β -naphtoïque.

L'acide 5-chloro-2-naphtoïque a été obtenu par *Ekstrand*⁶⁾ par deux méthodes différentes:

a) par chloruration du β -naphtonitrile et saponification subséquente;

b) à partir de l'acide 5-amino-2-naphtoïque, d'après la réaction de *Sandmeyer*.

À l'époque, la position de l'atome de chlore était incertaine; elle fut précisée plus tard grâce aux travaux sur les acides 5-amino- et 5-nitro-2-naphtoïques⁷⁾.

Nous avons pu confirmer la constitution admise, en procédant comme suit: le 5-amino-2-naphtonitrile (I) a été transformé, d'après

¹⁾ B. **9**, 1513 (1876).

³⁾ C. **1932**, II, 2317.

²⁾ J. pr. [2] **43**, 426 (1891).

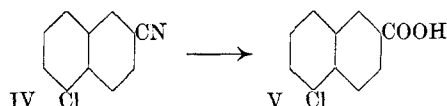
⁴⁾ L. c.

⁵⁾ Voir, à ce sujet, Helv. **20**, 1418 (1937).

⁶⁾ J. pr. [2] **43**, 411 (1891).

⁷⁾ *Cassella*, D.R.P. 92 995 (1897), *Frdl.* **4**, 611; *Friedländer, Heilpern et Spielfogel*, C. **1899**, I, 288.

la méthode de *Sandmeyer*, en 5-chloro-2-naphtonitrile (IV), qui donne par saponification l'acide 5-chloro-2-naphtoïque (V).



Or les composés IV et V sont respectivement identiques aux produits obtenus, d'après *Ekstrand*, par chloruration du β -naphtonitrile et saponification subséquente.

Les acides 5-chloro- et 5-bromo-2-naphtoïques fondent à la même température; or, leurs mélanges ne présentent pas de dépression sensible: la courbe des points de fusion en fonction de la composition du mélange est approximativement une droite horizontale. Ces observations¹⁾ peuvent être rapprochées de celles de *Lettre*, *Barnbeck*, *Fuhst* et *Hardt*²⁾ relatives aux mélanges d'acides chloro- et bromo-benzoïques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

5-Bromo-2-naphtonitrile (II).

On dissout 3,4 gr. de 5-amino-2-naphtonitrile³⁾ dans un mélange de 30 cm³ d'acide sulfurique 2-n. et de 350 cm³ d'eau, à l'ébullition, et verse la solution sur 300 gr. de glace, en agitant énergiquement; le sulfate précipite finement divisé; on introduit alors 1,4 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse et continue à agiter pendant deux heures, en maintenant la température entre 0 et 5°, puis on décompose par l'urée l'acide azoteux en excès.

On prépare, d'après *Graebe*⁴⁾, une solution de bromure cuivreux en chauffant à l'ébullition, pendant une heure et demie, 7 gr. de sulfate de cuivre cristallisé, 20 gr. de bromure de sodium, 6 gr. de tournure de cuivre, 60 cm³ d'eau et 7 gr. d'acide sulfurique concentré.

La solution diazoïque est alors introduite lentement dans le mélange cuivreux, en maintenant la température à 80° et en agitant énergiquement. Le produit se sépare sous forme de flocons jaunes. On essore après refroidissement, chauffe à l'ébullition avec 200 cm³ de benzène, filtre l'extrait benzénique et évapore à sec; on reprend le résidu par l'alcool bouillant, sépare par filtration la partie insoluble, traite par le noir animal et laisse cristalliser. Rendement: 50%.

Par recristallisation dans l'alcool, on obtient de longues aiguilles incolores, fondant à 154° (corr.), très solubles dans le benzène et le chloroforme, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial.

¹⁾ Effectuées en collaboration avec M. Hans Armin Fischer.

²⁾ B. **70**, 1410 (1937).

³⁾ Préparé d'après *Cassella*, l. c.; voir *Helv.* **20**, 1418 (1937).

⁴⁾ A. **276**, 56 (1893).

Le composé obtenu par bromuration du β -naphtonitrile, d'après *Hausamann*¹⁾, est identique; en effet, il présente les mêmes propriétés, ne provoque aucun abaissement du point de fusion et donne par saponification un acide identique à l'acide 5-bromo-2-naphtoïque.

Acide 5-bromo-2-naphtoïque (III).

On chauffe à l'ébullition pendant trois heures 1,2 gr. de 5-bromo-2-naphtonitrile avec 30 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré, d'acide acétique glacial et d'eau; après refroidissement, on ajoute 100 cm³ d'eau, essore et cristallise dans l'alcool en présence de noir animal. Rendement: 80%.

Petites aiguilles incolores, fondant à 270° (corr.) en sublimant un peu auparavant, presque insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther et l'acide acétique glacial.

Le produit obtenu, d'après *Hausamann*²⁾, par saponification du β -naphtonitrile bromé ou par bromuration de l'acide β -naphtoïque, est identique; nous avons constaté, en effet, l'identité des points de fusion des divers échantillons et de leurs mélanges.

La méthode de préparation la plus avantageuse est la bromuration de l'acide β -naphtoïque; en prolongeant le chauffage pendant quinze minutes, à l'ébullition, nous avons obtenu un rendement de 35%.

Ether méthylique.

On chauffe à l'ébullition pendant trois heures 0,5 gr. d'acide 5-bromo-2-naphtoïque, 12 cm³ d'alcool méthylique et 0,6 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on concentre la solution; l'éther-sel cristallise par refroidissement; on essore et lave avec du carbonate de sodium très dilué. Rendement: 85%. On recristallise dans l'alcool méthylique, en présence de noir animal.

Aiguilles incolores, fondant à 73° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

15,303 mgr. subst. ont donné 10,780 mgr. AgBr

C₁₂H₉O₂Br Calculé Br 30,16 Trouvé Br 29,97%

Chlorure.

Un mélange intime de 1 gr. d'acide 5-bromo-2-naphtoïque et de 1,1 gr. de pentachlorure de phosphore est chauffé quelques minutes au bain-marie; la masse se liquéfie; après refroidissement, on traite par l'eau glacée et essore. Le chlorure brut ainsi obtenu peut être utilisé tel quel pour la préparation de l'amide et de l'anilide. Pour l'analyse, on sèche dans le vide et cristallise dans l'éther de pétrole.

Petites aiguilles incolores fondant à 83° (corr.), solubles dans l'éther de pétrole et le benzène. La substance réagit très lentement avec l'eau; même à chaud, elle fond tout d'abord et ne se décompose que peu à peu.

12,992 mgr. subst. ont donné 16,010 mgr. AgCl + AgBr

C₁₁H₆OClBr Calculé Cl + Br 42,83 Trouvé Cl + Br 42,93%

¹⁾ L. c. Nous avons ajouté un peu d'iode comme catalyseur et prolongé l'ébullition pendant trois à quatre heures; rendement: 18%.

²⁾ L. c.

Amide.

Le chlorure brut est broyé avec 4 parties d'ammoniaque concentrée, à la température ordinaire; on laisse réagir encore deux heures, puis on ajoute de l'eau et essore. Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal.

Paillettes incolores, fondant à 195° (corr.), très solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène et le chloroforme, peu solubles dans l'éther.

3,700 mgr. subst. ont donné 0,167 cm³ N₂ (24,5°, 755 mm.)

C₁₁H₈ONBr Calculé N 5,60 Trouvé N 5,15%

Anilide.

Le chlorure brut est introduit dans 3 parties d'aniline; la masse s'échauffe; on complète la réaction en chauffant un quart d'heure au bain-marie, puis on élimine l'aniline en excès par traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 90%. On cristallise dans l'alcool, en présence de noir animal.

Paillettes incolores, fondant à 202,5° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme.

3,642 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (24,5°, 755 mm.)

C₁₇H₁₂ONBr Calculé N 4,30 Trouvé N 3,91%

5-Chloro-2-naphtonitrile (IV).

On diazote 10,1 gr. de 5-amino-2-naphtonitrile, en milieu chlorhydrique, d'après la méthode décrite précédemment¹⁾.

On prépare une solution de chlorure cuivreux en chauffant 10,4 gr. de chlorure cuivrique cristallisé, 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 4,2 gr. de zinc en copeaux jusqu'à décoloration complète de la solution²⁾.

La solution diazoïque est introduite lentement dans le mélange cuivreux, en maintenant la température entre 35 et 45° et en agitant énergiquement; la réaction donne lieu à une formation abondante de mousse; au bout d'une heure, on chauffe peu à peu jusqu'à 80°. Le produit, qui précipite sous forme de flocons jaunes, est essoré après refroidissement, puis traité par 300 cm³ de benzène bouillant; on filtre la solution benzénique, évapore à sec et redissout dans l'alcool bouillant, en présence de noir animal; après filtration, on concentre la solution alcoolique. La substance qui se dépose par refroidissement est recristallisée dans l'éther de pétrole. Rendement: 28%

Fines aiguilles incolores, fondant à 142° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

Nous avons, d'autre part, préparé la substance par chloruration du β -naphtonitrile, d'après *Ekstrand*³⁾, et constaté l'identité des deux échantillons (point de fusion du mélange; formation d'acide 5-chloro-2-naphtoïque par saponification).

Acide 5-chloro-2-naphtoïque (V).

On saponifie le 5-chloro-2-naphtonitrile d'après la méthode indiquée plus haut pour le dérivé bromé correspondant; le rendement est presque quantitatif.

¹⁾ Helv. 20, 1419 (1937).

²⁾ D'après *Ullmann*, Travaux pratiques de chimie organique, p. 189.

³⁾ L. c.; le rendement a atteint seulement 12%.

Petites aiguilles incolores, fondant à 270° (corr.), solubles dans l'alcool chaud, le benzène et l'acide acétique glacial.

Le produit obtenu par saponification du β -naphtonitrile chloré d'*Ekstrand* est identique; le mélange des deux échantillons fond sans dépression.

Ether méthylique.

L'éthérification de l'acide 5-chloro-2-naphtoïque a été effectuée d'après la méthode décrite pour l'acide bromé correspondant (voir plus haut). Rendement: 90%.

Aiguilles incolores, fondant à 81° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

10,420 mgr. subst. ont donné 6,670 mgr. AgCl
 $C_{12}H_9O_2Cl$ Calculé Cl 16,08 Trouvé Cl 15,84%

Chlorure.

Obtenu à partir de l'acide 5-chloro-2-naphtoïque, d'après la méthode décrite pour l'acide bromé (voir plus haut).

Fines aiguilles incolores, fondant à 89° (corr.), solubles dans l'éther de pétrole et le benzène. La substance n'est décomposée par l'eau que très lentement, même à chaud.

8,968 mgr. subst. ont donné 11,250 mgr. AgCl
 $C_{11}H_6OCl_2$ Calculé Cl 31,52 Trouvé Cl 31,03%

Amide.

Le chlorure brut a été traité par l'ammoniaque, d'après la méthode décrite pour la préparation du dérivé bromé (voir plus haut). Rendement: 80%.

Aiguilles incolores, fondant à $190,5^{\circ}$ (corr.), très solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène, l'éther et le chloroforme.

Par saponification partielle du 5-chloro-2-naphtonitrile au moyen de potasse alcoolique, *Ekstrand*¹⁾ avait déjà obtenu la 5-chloro-2-naphtamide; en répétant cet essai, nous avons pu nous convaincre de la complète identité des deux échantillons: en particulier, leur mélange fond sans dépression.

Anilide.

On traite le chlorure brut par l'aniline, en procédant exactement comme pour le dérivé bromé correspondant (voir plus haut). Rendement: 90%.

Paillettes incolores, fondant à $202,5^{\circ}$ (corr.), solubles dans l'alcool et le benzène.

3,412 mgr. subst. ont donné $0,137 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (24° , 754 mm.)
 $C_{17}H_{12}ONCl$ Calculé N 4,97 Trouvé N 4,58%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ L. c. Après avoir décelé le dégagement d'ammoniac au moyen de papier de tournesol, il est préférable de prolonger le chauffage pendant cinq minutes encore; le rendement atteint ainsi 80%.