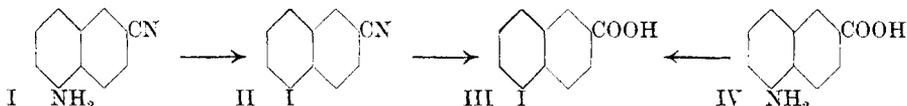


### 173. Sur l'acide 5-iodo-2-naphtoïque

par Henri Goldstein et Robert Matthey.

(7. X. 37.)

Pour obtenir l'acide 5-iodo-2-naphtoïque (III), nous avons transformé par réaction diazoïque le 5-amino-2-naphtonitrile (I) en 5-iodo-2-naphtonitrile (II), puis nous avons saponifié ce composé.



On peut aussi intervertir les opérations: le 5-amino-2-naphtonitrile (I) est tout d'abord transformé par saponification en acide 5-amino-2-naphtoïque (IV), qui donne par réaction diazoïque l'acide 5-iodo-2-naphtoïque (III). Toutefois, le rendement obtenu par la première méthode est nettement supérieur.

Remarquons que la constitution attribuée au 5-amino-2-naphtonitrile est établie d'une façon certaine; en effet, ce composé peut être obtenu par deux méthodes différentes:

- a) distillation du 5-amino-naphtalène-2-sulfonate de sodium avec le cyanure ou le ferrocyanure de potassium<sup>1)</sup>;
- b) réduction du 5-nitro-2-naphtonitrile, d'après *Rupe et Metzger*<sup>2)</sup>.

Les auteurs précités ont constaté que les deux méthodes conduisent à un produit identique; nos essais permettent de confirmer cette observation.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### 5-Amino-2-naphtonitrile (I).

Nous avons préparé la substance d'après les deux méthodes mentionnées ci-dessus.

*Méthode a.* 60 gr. de 5-amino-naphtalène-2-sulfonate de sodium<sup>3)</sup> et 70 gr. de cyanure de potassium, pulvérisés et mélangés intimement dans un broyeur à boulets, ont été chauffés dans un tube de fer sous une pression de 250 à 300 mm. de mercure; la distillation du nitrile commence vers 270°; à la fin de l'opération, la température atteint 325°; rendement: environ 20%. Le produit obtenu est très impur; il a été purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique 0,5-n. et précipitation fractionnée par l'ammoniaque, puis cristallisations répétées dans l'alcool. Rendement final: environ 6%.

*Méthode b.* Le 5-nitro-2-naphtonitrile a été obtenu à partir de la 5-nitro-2-naphtylamine<sup>4)</sup>, d'après *Friedländer, Heilpern et Spielfogel*<sup>5)</sup>; nous avons effectué la diazo-

<sup>1)</sup> *Cassella*, D.R.P. 92995 (1897), *Frdl.* **4**, 611.

<sup>2)</sup> *Helv.* **8**, 841 (1925).

<sup>3)</sup> Nous remercions la *Société pour l'Industrie chimique à Bâle*, qui a aimablement mis à notre disposition l'acide correspondant (acide 1-naphtylamine-6-sulfonique de *Cleve*).

<sup>4)</sup> *Friedländer et Szymanski*, *B.* **25**, 2077 (1892); voir aussi *Morgan et Jones*, *C.* **1923** I 1627. <sup>5)</sup> *C.* **1899** I 288.

tation en milieu chlorhydrique; il est avantageux pour le rendement d'introduire lentement la solution diazoïque dans la solution de cuprocyanure maintenue à 80—85°; la substance a été purifiée par dissolution dans l'acide acétique glacial et précipitation fractionnée par l'eau, puis cristallisations répétées dans l'alcool; rendement: 33%. Un essai effectué avec le nickelocyanure de potassium, en milieu alcalin<sup>1)</sup>, a donné un rendement inférieur.

Nous avons effectué la réduction du groupe nitro au moyen de chlorure stanneux<sup>2)</sup> et d'acide chlorhydrique concentré, en solution alcoolique: le chlorostannate a été décomposé par la soude caustique et le produit a été purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué et mise en liberté par alcalinisation, puis cristallisation dans l'acide acétique dilué et finalement dans l'éther de pétrole; rendement: 25%.

Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques (leur mélange fond sans dépression) et leurs propriétés correspondent aux données contenues dans les publications déjà citées de *Cassella* et de *Rupe* et *Metzger*. Au point de vue pratique, la méthode *a* est préférable.

#### *5-Iodo-2-naphtonitrile* (II).

On dissout 10,1 gr. de 5-amino-2-naphtonitrile dans un mélange de 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et de 300 cm<sup>3</sup> d'eau, en chauffant à l'ébullition, puis on verse la solution lentement dans un becher plongeant dans un mélange réfrigérant, en agitant au moyen d'un agitateur mécanique; le chlorhydrate précipite finement divisé. On introduit alors lentement 30 cm<sup>3</sup> de nitrite de sodium 2-n., en maintenant la température entre 0 et 5°, puis on agite encore pendant deux heures à la même température; le diazoïque entre en solution peu à peu; finalement on ajoute un peu d'urée, afin de décomposer l'acide azoteux en excès.

On dissout, d'autre part, 18 gr. d'iodure de potassium dans un mélange de 12 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et de 100 cm<sup>3</sup> d'eau, puis on introduit lentement la solution diazoïque, en agitant au moyen d'un agitateur mécanique et en maintenant la température entre 30 et 40°; on chauffe ensuite lentement jusqu'à 80°, en continuant à agiter, puis on laisse refroidir.

Le précipité est essoré, traité par une solution de bisulfite de sodium très diluée, lavé à l'eau, puis chauffé avec 250 cm<sup>3</sup> de benzène à l'ébullition pendant cinq minutes: l'iodo-naphtonitrile entre en solution; on filtre, chasse le benzène par distillation et reprend le produit par 250 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant; après filtration, on concentre à 50 cm<sup>3</sup> et refroidit. Le précipité est essoré, puis redissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant; on laisse refroidir jusqu'à 40—45°, décante afin d'éliminer des impuretés résineuses et concentre la solution; des cristaux orangés se déposent par refroidissement.

<sup>1)</sup> D'après le mode opératoire préconisé par *McRae*, Am. Soc. **52**, 4550 (1930), pour l' $\alpha$ -naphtonitrile.

<sup>2)</sup> *Rupe* et *Metzger*, l. c., ont opéré par réduction catalytique.

Rendement: 8,5 gr., soit 50%. On recristallise dans l'alcool, en présence de noir animal.

Petites aiguilles et paillettes légèrement brunâtres, fondant à 148,5° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

3,387 mgr. subst. ont donné 0,135 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24,5°, 757 mm.)  
 $C_{11}H_6NI$       Calculé N 5,02      Trouvé N 4,56%

*Acide 5-iodo-2-naphtoïque (III).*

On chauffe pendant trois heures à l'ébullition 1,4 gr. de 5-iodo-2-naphtonitrile avec 30 cm<sup>3</sup> d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré, d'acide acétique glacial et d'eau<sup>1)</sup>; le nitrile entre peu à peu en solution. Après refroidissement, on ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'eau, essore, lave à l'eau et cristallise dans l'alcool en présence de noir animal. Rendement: 1,2 gr., soit 80%. On purifie par plusieurs recristallisations dans l'alcool.

Paillettes brunâtres, fondant à 264° (corr.), très peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans les dissolvants usuels.

4,979 mgr. subst. ont donné 8,165 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,020 mgr. H<sub>2</sub>O  
 16,159 mgr. subst. ont donné 12,410 mgr. AgI  
 $C_{11}H_7O_2I$       Calculé C 44,30    H 2,37    I 42,59%  
                   Trouvé „ 44,72    „ 2,29    „ 41,51%

Nous avons obtenu un composé identique en procédant de la manière suivante:

Le 5-amino-2-naphtonitrile (I) est transformé en acide 5-amino-2-naphtoïque (IV)<sup>2)</sup>, en utilisant la méthode de saponification décrite ci-dessus; l'acide est purifié par dissolution dans le carbonate de sodium dilué, filtration et précipitation par l'acide acétique. Rendement: 90%.

Pour la diazotation, on dissout l'acide 5-amino-2-naphtoïque dans l'eau bouillante en présence de carbonate de sodium, ajoute la quantité correspondante de nitrite de sodium, puis on introduit le mélange dans de l'acide sulfurique dilué, en maintenant la température à 0° et en agitant au moyen d'un agitateur mécanique; on agite encore pendant une heure et demie, en laissant la température atteindre finalement 5°, puis on décompose par l'urée l'acide azoteux en excès. On ajoute alors de l'iodure de potassium en solution dans l'acide sulfurique dilué, agite pendant deux heures, puis laisse reposer jusqu'au lendemain; on chauffe finalement jusqu'à 80°, essore après refroidissement, traite par une solution de bisulfite de sodium très diluée et cristallise à plusieurs reprises dans l'alcool, en présence de noir animal. Rendement: 10%.

*Ether méthylique.*

On chauffe à l'ébullition pendant six heures 1 gr. d'acide 5-iodo-2-naphtoïque, 20 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique et 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, puis on évapore les deux tiers de l'alcool et ajoute de l'eau froide; l'éther-sel, d'abord huileux, se solidifie peu à peu. Après filtration, on broie le produit avec du carbonate de sodium très dilué, afin d'éliminer l'acide non transformé, puis on cristallise dans l'alcool méthylique à 80%. Rendement: 80%.

<sup>1)</sup> La méthode de saponification a été décrite dans un cas analogue par *Friedländer et Weisberg*, B. **28**, 1843 (1895).

<sup>2)</sup> *Ekstrand*, J. pr. [2] **42**, 280 (1890); *Cassella*, l. c.

Petites aiguilles légèrement brunâtres, fondant à 78° (corr.), très solubles dans les dissolvants usuels.

4,745 mgr. subst. ont donné 8.100 mgr. CO<sub>2</sub> et 1.260 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> I	Calculé C	46,16	H	2,91%
	Trouvé „	46,55	„	2,97%

*Ether éthylique.*

Obtenu en remplaçant dans la préparation précédente l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu. Rendement: 85%. On cristallise dans l'alcool à 75%.

Longues aiguilles incolores, fondant à 58,5° (corr.), très solubles dans les dissolvants usuels.

	30,610 mgr. subst. ont donné	7,670 mgr. AgI
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> I	Calculé I	38,93
	Trouvé I	39,07%

*Chlorure.*

Un mélange intime de 1,5 gr. d'acide 5-iodo-2-naphtoïque et de 1,3 gr. de pentachlorure de phosphore est chauffé au bain-marie pendant quelques minutes; la masse ne tarde pas à devenir liquide et se solidifie par refroidissement; on traite alors par l'eau glacée et essore. Le produit brut ainsi obtenu, de couleur foncée, a été utilisé tel quel pour la préparation de l'amide et de l'anilide.

Par séchage dans le vide et recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de petites aiguilles jaune clair, fondant à 69—70° (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; en présence de soude caustique, l'hydrolyse est plus rapide avec formation du sel sodique de l'acide correspondant.

*Amide.*

Le chlorure brut est broyé avec 3 à 4 parties d'ammoniaque concentrée, à la température ordinaire; on laisse réagir encore pendant deux heures, puis on ajoute de l'eau et essore. Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool.

Prismes brunâtres fondant à 196° (corr.), très solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène et le chloroforme.

3,558 mgr. subst. ont donné 0.135 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 751 mm.)

C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> ONI	Calculé N	4,72	Trouvé N	4,31%
------------------------------------	-----------	------	----------	-------

*Anilide.*

Le chlorure brut est introduit dans 2 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: 85%. On cristallise dans l'alcool.

Aiguilles brunâtres fondant à 203° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme.

3,405 mgr. subst. ont donné 0,110 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 751 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ONI	Calculé N	3,76	Trouvé N	3,68%
-------------------------------------	-----------	------	----------	-------

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.