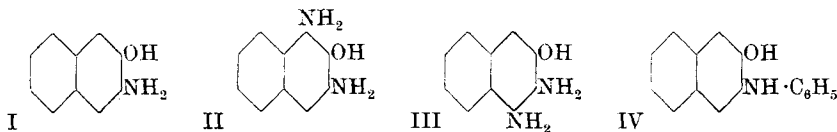


69. Quelques dérivés du 3-amino-2-naphtol

par Henri Goldstein et Philippe Gardiol¹⁾.

(3. IV. 37)

Bien que le 3-amino-2-naphtol (I) soit connu depuis longtemps et que sa synthèse ait fait l'objet de nombreuses publications²⁾, l'étude de ses dérivés était restée très incomplète. Nous décrivons la préparation du picrate et de quelques dérivés acylés, qui étaient encore inconnus.



D'autre part, nous avons cherché, par réaction diazoïque, à remplacer le groupe amino par d'autres substituants. Or, bien que le 3-amino-2-naphtol soit beaucoup plus stable que ses isomères 1,2 et 2,1 et ne puisse pas s'oxyder en quinone sous l'action de l'acide azoteux, le diazoïque correspondant est peu stable et les réactions habituelles de substitution présentent de grandes difficultés. Nous avons obtenu le 3-iodo-2-naphtol, avec un mauvais rendement d'ailleurs; par contre, nous n'avons pas réussi à remplacer d'une façon nette le groupement diazoïque par un atome de chlore, de brome ou le groupe hydroxyle.

En solution alcaline, le 3-amino-2-naphtol copule en position 1 avec l'acide sulfanilique diazoté; en scindant le colorant azoïque par réduction, nous avons obtenu le 1,3-diamino-2-naphtol (II). En solution acide, par contre, la copulation a lieu en position 4; la réduction de l'azoïque conduit au 3,4-diamino-2-naphtol (III).

Par chauffage du 3-amino-2-naphtol avec de l'iodobenzène, en présence de poudre de cuivre, nous avons obtenu le 3-anilino-2-naphtol (IV); mais la méthode de l'I. G. *Farbenindustrie A.-G.*³⁾ — action de l'aniline sur le 2,3-dioxynaphtalène — est certainement préférable.

¹⁾ Quelques essais complémentaires et vérifications ont été effectués en collaboration avec Mlle Madeleine Comtesse, M. Rolf Mohr et M. Hans Fischer.

²⁾ Meister, Lucius & Brüning, D.R.P. 73 076 (1893), Frdl. 3, 496; Friedländer et Zakrzewski, B. 27, 763 (1894); Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D.R.P. 117 471 (1900), Frdl. 6, 190; Fries, B. 58, 2850 (1925); I.G. Farbenindustrie A.-G., D.R.P. 482 437 (1929), Frdl. 16, 494 et 555 085 (1932), Frdl. 19, 775.

³⁾ D.R.P. 580 519 (1933), Frdl. 20, 490.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ¹⁾.

Picrate de 3-amino-2-naphtol.

On mélange des solutions alcooliques de 3-amino-2-naphtol et d'acide picrique à chaud; le picrate cristallise par refroidissement.

Belles aiguilles jaune laiton, fondant avec décomposition à 206° (corr.).

2,423 mgr. subst. ont donné 0,314 cm³ N₂ (28°, 745 mm.)

C₁₀H₉ON · C₆H₃O₇N₃ Calculé N 14,44 Trouvé N 14,40%

3-Formylamino-2-naphtol.

On chauffe 1 gr. de 3-amino-2-naphtol avec 4 cm³ d'acide formique à 90%, pendant trois à quatre heures, à l'ébullition. Après refroidissement, on essore et lave à l'eau. Rendement: 90%.

Par cristallisation dans l'alcool on obtient des cristaux incolores, fondant à 193° (corr.), solubles dans les alcalis dilués, insolubles dans les acides dilués.

3,380 mgr. subst. ont donné 0,225 cm³ N₂ (24°, 767 mm.)

C₁₁H₉O₂N Calculé N 7,49 Trouvé N 7,72%

3-Acétylamino-2-naphtol.

On verse 8 cm³ d'anhydride acétique sur 2 gr. de 3-amino-2-naphtol, en refroidissant soigneusement; il se produit un vif dégagement de chaleur, mais la substance ne se dissout pas complètement; on agite encore à froid pendant une heure, puis on ajoute de l'eau et on essore. Le dérivé est purifié par dissolution dans la soude caustique diluée et précipitation par l'acide chlorhydrique. Rendement: 90%.

On peut obtenir le même produit par saponification partielle du O,N-diacétyl-3-amino-2-naphtol²⁾: 3 gr. du dérivé diacétylé sont traités, à la température ordinaire, par 20 cm³ de soude caustique à 10%; au bout de deux heures toute la substance a passé en solution; on filtre, puis on précipite le dérivé monoacétylé par acidification. La première méthode de préparation est toutefois nettement préférable.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des prismes incolores, fondant à 244° (corr.), solubles dans les alcalis dilués, insolubles dans les acides dilués.

3,409 mgr. subst. ont donné 0,214 cm³ N₂ (23,5°, 767 mm.)

C₁₂H₁₁O₂N Calculé N 6,97 Trouvé N 7,29%

O,N-Dibenzoyl-3-amino-2-naphtol.

On dissout le 3-benzoylamino-2-naphtol²⁾ dans la soude caustique diluée, ajoute du chlorure de benzoyle en excès et chauffe au bain-marie pendant une heure et demie. On traite le produit par la soude caustique diluée, en chauffant légèrement, afin d'extraire le dérivé monobenzoylé n'ayant pas réagi, puis on essore et cristallise dans l'alcool en présence de noir animal.

Aiguilles incolores, fondant à 184° (corr.).

3,271 mgr. subst. ont donné 0,108 cm³ N₂ (24°, 770 mm.)

C₂₄H₁₇O₃N Calculé N 3,82 Trouvé N 3,84%

¹⁾ Nous remercions sincèrement l'I.G. Farbenindustrie A.-G., Filmfabrik, à Wolfen, qui a aimablement mis à notre disposition le 3-amino-2-naphtol nécessaire à nos essais.

²⁾ Friedländer et Zakrzewski, B. 27, 764 (1894); Fries, Walter et Schilling, A. 516, 277 (1935).

N-Benzoyl-O-acétyl-3-amino-2-naphtol.

On chauffe le 3-benzoylamino-2-naphtol¹⁾ avec de l'anhydride acétique pendant une à deux heures au bain-marie; la substance entre en solution. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et neutralise par le carbonate de sodium en refroidissant. On essore le précipité et purifie par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique.

Cristaux incolores, fondant à 154° (corr.).

3,100 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (23°, 772 mm.)

C₁₉H₁₅O₃N Calculé N 4,59 Trouvé N 4,72%

3-Iodo-2-naphtol.

On dissout 3,2 gr. de 3-amino-2-naphtol dans quelques cm³ d'acide sulfurique concentré, ajoute 30 cm³ d'eau et diazote la suspension, à 0°, par addition de 1,4 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse; il n'est pas possible de reconnaître la fin de la diazotation au moyen de papier amido-ioduré, car l'acide azoteux en excès est absorbé par une réaction secondaire de décomposition. On prépare, d'autre part, une suspension d'iodure cuivreux au moyen de 3 gr. de sulfate de cuivre, 12 gr. d'iodure de potassium et 100 cm³ d'eau; on ajoute un peu de poudre de cuivre. La solution diazoïque est filtrée et introduite, par petites portions et en agitant, dans la suspension d'iodure cuivreux chauffée à 80°; il se produit un vif dégagement d'azote et un précipité orangé, se transformant peu à peu en une masse résineuse noire, se dépose. On chauffe ce produit avec de la soude caustique diluée et filtre; en acidifiant le filtrat par l'acide chlorhydrique, on obtient un trouble laiteux, se transformant par refroidissement en fines aiguilles; on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante, puis dans l'alcool dilué. Rendement: 12%.

Le produit est identique au 3-iodo-2-naphtol préparé précédemment²⁾ par une autre voie; les deux échantillons fondent à la même température (105° corr.) et il en est de même de leur mélange.

1,3-Diamino-2-naphtol (II).

On diazote selon la méthode habituelle 1,7 gr. d'acide sulfanilique, puis on verse la suspension du diazoïque dans une solution contenant 1,8 gr. de 3-amino-2-naphtol, 25 cm³ de soude caustique 0,5-n. et 2,5 gr. de carbonate de sodium anhydre, en maintenant la température à 0°. On agite à froid pendant une heure, puis on laisse la température atteindre lentement 30°. On obtient ainsi une matière colorante rouge. Le lendemain, on précipite par l'acide chlorhydrique concentré, essore, lave à l'eau et sèche à 80°.

On dissout 6 gr. de chlorure stanneux dans 12 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et introduit 3 gr. de colorant azoïque finement pulvérisé; la masse s'échauffe; pour terminer la réaction, on chauffe au bain-marie pendant dix minutes, puis on laisse refroidir.

¹⁾ *Sachs*, B. **39**, 3024 (1906).

²⁾ *Helv.* **15**, 938 (1932).

Après un repos d'une heure, on essore, puis on purifie le produit par dissolution dans un peu d'eau bouillante, filtration et addition d'un volume égal d'acide chlorhydrique concentré; le dichlorhydrate de 1,3-diamino-2-naphtol cristallise lentement, sous forme d'aiguilles faiblement colorées en jaune. On sèche dans le vide.

3,054 mgr. subst. ont donné 0,293 cm³ N₂ (24°, 757 mm.)

C₁₀H₁₀ON₂ · 2 HCl Calculé N 11,34 Trouvé N 10,98%

O, N, N'-Triacétyl-1,3-diamino-2-naphtol.

Un mélange de 1 gr. de dichlorhydrate de 1,3-diamino-2-naphtol et de 1 gr. d'acétate de sodium anhydre est traité par 10 cm³ d'anhydride acétique; il se produit un vif dégagement de chaleur et toute la substance entre en solution; on complète la réaction en chauffant encore pendant une demi-heure au bain-marie. On traite alors par l'eau, essore le dérivé triacétylé et purifie par cristallisation dans l'acide acétique glacial ou dans l'alcool.

Cristaux incolores, fondant à 239° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels, insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis dilués.

3,151 mgr. subst. ont donné 0,263 cm³ N₂ (26°, 744 mm.)

C₁₆H₁₆O₄N₂ Calculé N 9,33 Trouvé N 9,33%

3,4-Diamino-2-naphtol (III).

On dissout 1,8 gr. de 3-amino-2-naphtol dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique 2-n., à chaud, puis on refroidit à 0° et ajoute la suspension obtenue par diazotation de 1,7 gr. d'acide sulfanilique. On agite pendant une heure à 0°, puis on laisse la température monter lentement jusqu'à 30°. Le lendemain, on chauffe à 80°, puis on essore la matière colorante rouge.

3 gr. de colorant azoïque sont introduits dans une solution de 6 gr. de chlorure stanneux dans 12 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; la réduction se produit déjà à froid; on complète la réaction en chauffant au bain-marie. Après refroidissement, on laisse reposer pendant une heure, puis on essore, redissout dans un peu d'eau bouillante, filtre et ajoute un volume égal d'acide chlorhydrique concentré. Le dichlorhydrate cristallise lentement sous forme d'aiguilles faiblement colorées en jaune. Rendement: environ 1,5 gr.

Le dichlorhydrate de 3,4-diamino-2-naphtol est purifié encore une fois par dissolution dans l'eau chaude et addition d'acide chlorhydrique concentré. Aiguilles incolores.

3,024 mgr. subst. ont donné 0,304 cm³ N₂ (23°, 761 mm.)

C₁₀H₁₀ON₂ · 2 HCl Calculé N 11,34 Trouvé N 11,61%

3-Anilino-2-naphtol (IV).

Un mélange de 1 gr. de 3-amino-2-naphtol, 3 gr. d'iodobenzène, 5 cm³ de toluène, 0,5 gr. de carbonate de potassium et un peu de

poudre de cuivre est chauffé pendant quatre heures à l'ébullition. L'iodobenzène en excès et le toluène sont éliminés par entraînement à la vapeur. On dissout le produit dans la soude caustique diluée, à froid, filtre et traite par l'acide chlorhydrique en excès: le 3-anilino-2-naphtol précipite, tandis que le 3-amino-2-naphtol non transformé est soluble dans l'acide en excès (il peut être récupéré, après filtration, par neutralisation de la solution acide au moyen de carbonate de sodium).

Le 3-anilino-2-naphtol est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué; il fond à 131° (corr.).

3,121 mgr. subst. ont donné 0,167 cm³ N₂ (25°, 757 mm.)

C₁₆H₁₃ON Calculé N 5,96 Trouvé N 6,10%

Le produit est identique au composé obtenu par chauffage du 2,3-dioxynaphtalène avec l'aniline¹); toutefois cette dernière méthode donne un rendement nettement supérieur, surtout si l'on ajoute un peu d'iode comme catalyseur.

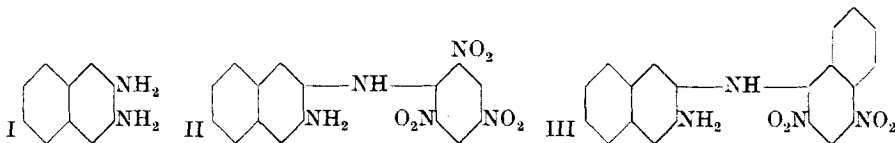
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

70. Contribution à l'étude de la 2,3-naphtylène-diamine

par Henri Goldstein et Max Streuli²).

(3. IV. 37.)

D'après *Friedländer et Zakrzewski*³), la 2,3-naphtylène-diamine (I) prend naissance par chauffage du 2,3-dioxynaphtalène avec l'ammoniaque concentrée, à 240°; il y a formation intermédiaire de 3-amino-2-naphtol. La méthode étant peu pratique, nous avons cherché à l'améliorer et nous avons constaté qu'il est beaucoup plus commode de soumettre le 3-amino-2-naphtol à la réaction de *Bucherer*.



Afin de caractériser la diamine, nous avons préparé le picrate et le dérivé dibenzoylé correspondants.

On sait que la N-picryl-o-phénylène-diamine peut être transformée, par élimination d'acide azoteux, en 1,3-dinitro-dihydro-

¹) I.G. *Farbenindustrie A.G.*, l. c.

²) Quelques essais complémentaires et vérifications ont été effectués en collaboration avec MM. *Philippe Gardiol, Rolf Mohr et Hans Fischer.*

³) B. 27, 764 (1894).