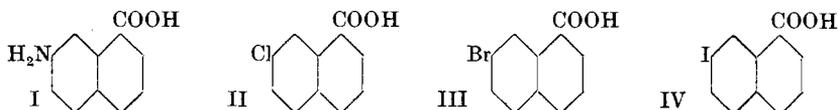


170. Sur les acides 7-halogéno-1-naphtoïques

par Henri Goldstein et Hans Armin Fischer.

(10. X. 38.)

Nous avons obtenu les acides 7-halogéno-1-naphtoïques, par réaction diazoïque, à partir de l'acide 7-amino-1-naphtoïque.



Partie expérimentale.

Acide 7-amino-1-naphtoïque (I).

Harrison et Royle¹⁾ ont obtenu cette substance en chauffant l'acide 7-oxy-1-naphtoïque avec l'ammoniaque et le sulfite d'ammonium à 200—210°, sous une pression de 50 atmosphères. Nous avons modifié le mode opératoire, afin d'éviter l'emploi d'une si forte pression.

On prépare une solution de sulfite d'ammonium en saturant une solution d'ammoniaque à 20 % par l'anhydride sulfureux et en ajoutant ensuite un volume égal d'ammoniaque à 20 %. On introduit, dans un petit autoclave, 5 gr. d'acide 7-oxy-1-naphtoïque²⁾, 100 cm³ de solution de sulfite d'ammonium et 40 cm³ d'ammoniaque à 20 %, puis on chauffe pendant huit à neuf heures à 150° environ (la température du bain d'huile est maintenue à 160—170°); la pression ne dépasse pas 10 atmosphères. Après refroidissement, on filtre la solution ammoniacale et chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniaque; on traite alors par l'acide chlorhydrique: l'acide aminé précipite, puis se redissout dans un excès de réactif, tandis qu'une faible quantité d'acide hydroxylé non transformé reste insoluble; on filtre la solution chlorhydrique, puis on élimine l'anhydride sulfureux par chauffage au bain-marie.

Pour la préparation des acides chloré et iodé, nous avons utilisé directement la *solution de chlorhydrate* ainsi obtenue; pour la préparation de l'acide bromé, nous avons préféré isoler l'acide aminé, afin d'éviter la présence de l'ion chlore: en neutralisant exactement la solution chlorhydrique par l'ammoniaque (il faut éviter un excès d'ammoniaque, qui redissoudrait la substance), on obtient un précipité d'acide aminé; rendement: 4,5 gr., soit 90 %.

¹⁾ Soc. 1926, 87.

²⁾ La Société pour l'Industrie Chimique à Bâle a aimablement mis cette substance à notre disposition; nous l'en remercions sincèrement.

Acide 7-chloro-1-naphtoïque (II).

La solution de chlorhydrate d'acide 7-amino-1-naphtoïque obtenue à partir de 5 gr. d'acide hydroxylé (voir ci-dessus) est diazotée de la manière habituelle: on ajoute de l'acide chlorhydrique et introduit lentement une solution concentrée de nitrite de sodium; pendant toute la durée de l'opération, on agite au moyen d'un agitateur mécanique, maintient la température au voisinage de 5° et contrôle la réaction au moyen des papiers amido-ioduré et congo; on élimine finalement l'acide azoteux en excès par addition d'urée, puis on filtre la solution diazoïque.

On prépare une solution de chlorure cuivreux de la façon suivante: à une solution de 2 gr. de chlorure cuivrique dans 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 1 cm³ d'eau, on ajoute par petites portions, à la température ordinaire, 1 gr. de zinc en lamelles; on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à décoloration de la solution, en rajoutant de l'eau pour compenser l'évaporation.

On introduit lentement la solution diazoïque dans la solution de chlorure cuivreux maintenue à 45°, en agitant constamment; l'acide 7-chloro-1-naphtoïque se sépare sous forme de flocons jaunes; on essore et lave à l'eau. Rendement: 3,5 gr. On purifie par sublimation, puis cristallisation dans l'alcool à 60%.

Petits cristaux incolores, fondant à 243° (corr.), très solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, solubles dans le benzène et l'éther.

10,731 mgr. subst. ont donné 7,310 mgr. AgCl
 $C_{11}H_7O_2Cl$ Calculé Cl 17,17 Trouvé Cl 16,85%

Éther méthylique.

On chauffe à l'ébullition pendant quatre heures 0,5 gr. d'acide 7-chloro-1-naphtoïque, 10 cm³ d'alcool méthylique et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On traite ensuite par l'ammoniaque diluée, en refroidissant soigneusement; l'éther-sel se dépose sous forme de flocons. Rendement: 90%. On cristallise dans l'alcool méthylique à 60%.

Aiguilles incolores, fondant à 54° (corr.), très solubles dans les dissolvants usuels.

5,070 mgr. subst. ont donné 12,065 mgr. CO₂ et 1,860 mgr. H₂O

$C_{12}H_9O_2Cl$ Calculé C 65,44 H 4,12%
 Trouvé „ 64,90 „ 4,11%

Chlorure.

Un mélange intime de 0,5 gr. d'acide 7-chloro-1-naphtoïque et de 0,6 gr. de pentachlorure de phosphore est chauffé au bain-marie; la masse ne tarde pas à se liquéfier; après refroidissement, on traite par l'eau glacée et essore. Le produit brut ainsi obtenu a été utilisé tel quel pour la préparation de l'amide et de l'anilide.

On obtient le même composé en chauffant l'acide 7-chloro-1-naphtoïque avec 20 parties de chlorure de thionyle, jusqu'à dissolution, puis en évaporant à sec.

Par séchage dans le vide et cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux jaunes, fondant à 106° (corr.), solubles dans le benzène et l'éther de pétrole. La substance ne réagit que très lentement avec l'eau, même à chaud; les alcalis dilués l'hydrolysent lentement à froid, rapidement à chaud.

Amide.

Le chlorure brut est broyé avec 4 parties d'ammoniaque concentrée, à la température ordinaire; on laisse réagir encore pendant deux heures, puis on chauffe quelques minutes au bain-marie; on ajoute alors de l'eau et essore. Rendement: 75%. On cristallise dans l'alcool à 50%.

Petites aiguilles incolores, fondant à 237° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

2,415 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (22°, 764 mm.)
 C₁₁H₉ONCl Calculé N 6,82 Trouvé N 6,02%

Anilide.

Le chlorure brut est introduit dans 5 parties d'aniline; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, puis on élimine l'aniline en excès en traitant par l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool dilué.

Petites aiguilles légèrement brunâtres, fondant à 185° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

3,600 mgr. subst. ont donné 0,157 cm³ N₂ (26°, 757 mm.)
 C₁₇H₁₂ONCl Calculé N 4,98 Trouvé N 4,96%

Acide 7-bromo-1-naphtoïque (III).

On dissout 1 gr. d'acide 7-amino-1-naphtoïque dans 25 cm³ de soude caustique 0,2-n., ajoute 0,3 gr. de nitrite de sodium et verse ce mélange goutte à goutte dans 10 cm³ d'acide sulfurique 2-n., en agitant au moyen d'un agitateur mécanique et en maintenant la température entre 10 et 12°; on agite encore pendant une heure, à la même température, puis on décompose l'acide azoteux en excès par addition d'urée et on filtre la solution diazoïque.

On prépare une solution de bromure cuivreux en chauffant à l'ébullition, pendant deux heures, 3 gr. de sulfate de cuivre cristallisé, 8 gr. de bromure de sodium, 3 gr. de tournure de cuivre, 25 cm³ d'eau et 3 gr. d'acide sulfurique concentré.

On introduit lentement la solution diazoïque dans la solution cuivreuse maintenue à 80°, en agitant énergiquement; il se produit un vif dégagement d'azote. L'acide bromé se sépare sous forme de flocons gris; on essore après refroidissement et lave à l'eau. On purifie par sublimation. Rendement: 40—45% (produit sublimé).

Par cristallisation dans l'alcool à 60%, on obtient des aiguilles incolores, fondant à 237° (corr.), très solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, solubles dans le benzène et l'éther.

11,509 mgr. subst. ont donné 8,440 mgr. AgBr
 C₁₁H₇O₂Br Calculé Br 31,84 Trouvé Br 31,22%

Éther méthylique.

Obtenu de la même manière que le dérivé chloré correspondant (voir plus haut). Rendement: 85%.

Aiguilles incolores, fondant à 55° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

4,890 mgr. subst. ont donné 9,790 mgr. CO₂ et 1,500 mgr. H₂O
 C₁₂H₉O₂Br Calculé C 54,34 H 3,42%
 Trouvé „ 54,60 „ 3,43%

Éther éthylique.

Obtenu de la même manière que l'éther méthylique correspondant, en utilisant de l'alcool éthylique. La substance cristallisant lentement, il est nécessaire de laisser reposer quelques jours avant d'essorer. Rendement: 85%.

Aiguilles incolores, fondant à 46°, très solubles dans les dissolvants usuels.

4,816 mgr. subst. ont donné 9,845 mgr. CO₂ et 1,740 mgr. H₂O

C₁₃H₁₁O₂Br Calculé C 55,91 H 3,97%

Trouvé „ 55,75 „ 4,04%

Chlorure.

On chauffe l'acide 7-bromo-1-naphtoiq. avec 20 parties de chlorure de thionyle, à l'ébullition, jusqu'à dissolution complète, puis on évapore à sec. Le produit brut peut être utilisé tel quel pour la préparation de l'amide et de l'anilide.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux jaunes, fondant à 106° (corr.), solubles dans le benzène et l'éther de pétrole. La substance réagit difficilement avec l'eau, même à chaud, et est hydrolysée lentement par les alcalis dilués.

Amide.

Obtenu de la même manière que le dérivé chloré correspondant (voir plus haut).

Aiguilles incolores fondant à 247° (corr.).

3,326 mgr. subst. ont donné 0,148 cm³ N₂ (23,5°, 755 mm.)

C₁₁H₈ONBr Calculé N 5,60 Trouvé N 5,09%

Anilide.

Obtenu de la même manière que le dérivé chloré correspondant (voir plus haut).

Aiguilles incolores fondant à 202° (corr.).

4,090 mgr. subst. ont donné 0,142 cm³ N₂ (25,5°, 754 mm.)

C₁₇H₁₂ONBr Calculé N 4,30 Trouvé N 3,96%

Acide 7-iodo-1-naphtoiq. (IV).

La solution diazoïque est préparée de la manière décrite plus haut pour la synthèse de l'acide 7-chloro-1-naphtoiq.

On dissout 12 gr. d'iodure de potassium dans un mélange de 4 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 30 cm³ d'eau, puis on introduit lentement la solution diazoïque, en agitant énergiquement. On agite encore pendant une demi-heure à la température ordinaire, puis on chauffe lentement jusqu'à 80°; il se produit un vif dégagement d'azote et l'acide iodé se sépare sous forme de flocons; on essore après refroidissement et lave avec de l'eau contenant un peu de bisulfite de sodium. Rendement: 5,2 gr. On purifie par sublimation sous pression réduite (trompe à eau; chauffage à 180°) et cristallisation dans l'alcool à 60%.

Petits cristaux incolores, fondant à 223° (corr.), très solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, solubles dans le benzène et l'éther, peu solubles dans l'éther de pétrole.

10,860 mgr. subst. ont donné 8,530 mgr. AgI

C₁₁H₇O₂I Calculé I 42,59 Trouvé I 42,46%

Éther méthylique.

Obtenu de la même manière que le dérivé chloré correspondant (voir plus haut).
Rendement: 90%.

Aiguilles incolores fondant à 88° (corr.).

5,251 mgr. subst. ont donné 8,965 mgr. CO₂ et 1,400 mgr. H₂O

C₁₂H₉O₂I Calculé C 46,16 H 2,91%

 Trouvé „ 46,56 „ 2,98%

Éther éthylique.

Obtenu de la même manière que l'éther méthylique correspondant, en utilisant de l'alcool éthylique. Rendement: 85%.

Petits cristaux incolores fondant à 64° (corr.).

5,009 mgr. subst. ont donné 8,895 mgr. CO₂ et 1,590 mgr. H₂O

C₁₃H₁₁O₂I Calculé C 47,85 H 3,40%

 Trouvé „ 48,43 „ 3,55%

Chlorure.

Obtenu de la même manière que le chlorure de l'acide 7-chloro-1-naphtoiue (voir plus haut), en traitant l'acide iodé soit par le pentachlorure de phosphore, soit par le chlorure de thionyle.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux jaunes, fondant à 108° (corr.), solubles dans le benzène et l'éther de pétrole. La substance réagit difficilement avec l'eau, même à chaud, et est hydrolysée lentement par les alcalis dilués.

Amide.

Obtenu de la même manière que le dérivé chloré correspondant (voir plus haut).
Aiguilles incolores fondant à 248° (corr.).

5,014 mgr. subst. ont donné 0,193 cm³ N₂ (22°, 749 mm.)

C₁₁H₉ONI Calculé N 4,72 Trouvé N 4,39%

Anilide.

Obtenu de la même manière que le dérivé chloré correspondant (voir plus haut).
Aiguilles incolores fondant à 217° (corr.).

4,490 mgr. subst. ont donné 0,143 cm³ N₂ (22°, 749 mm.)

C₁₇H₁₂ONI Calculé N 3,76 Trouvé N 3,63%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.
