

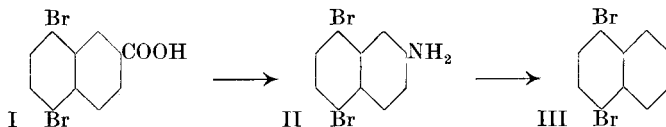
98. Sur l'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque et la 5,8-dibromo-2-naphtylamine

par Henri Goldstein et Karl Stern.

(1. VI. 40.)

Dans une précédente communication¹⁾, nous avons montré que la bromuration de l'acide β -naphtoïque conduit à la formation de l'acide 5-bromo-2-naphtoïque. En poursuivant l'étude de cette réaction, nous avons constaté qu'une bromuration plus énergique permet d'obtenir un acide dibromé. Pour établir la constitution de ce dernier, nous nous sommes basés sur les faits suivants:

Comme le nouvel acide prend naissance par bromuration ultérieure de l'acide 5-bromo-2-naphtoïque, il s'agit d'un acide 5,x-dibromo-2-naphtoïque; or, en soumettant notre composé à la dégradation d'après *Curtius*, nous avons obtenu une amine, qui, par élimination du groupe amino (réaction diazoïque), a été transformée en 5,8 = 1,4-dibromo-naphtalène (III). Il en résulte que l'acide dibromé est l'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque (I) et que l'amine est la 5,8-dibromo-2-naphtylamine (II).

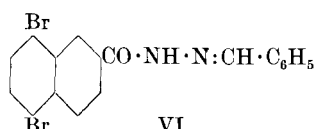
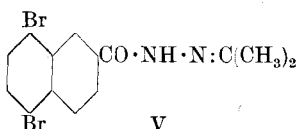
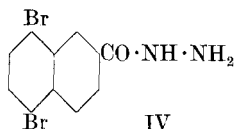


Nous venons de rappeler que le premier composé obtenu par bromuration de l'acide β -naphtoïque est l'acide 5-bromé; le rendement est d'ailleurs faible et ne dépasse pas 35%. Or, si on isole l'acide 5-bromé, le produit résiduel est un mélange dont le point de fusion est variable et qui fournit cependant par bromuration énergique un acide 5,8-dibromé identique à celui obtenu par bromuration de l'acide 5-bromé pur. C'est pourquoi il nous paraît vraisemblable que la formation de l'acide 5-bromo-2-naphtoïque est accompagnée de celle d'un isomère, l'acide 8-bromo-2-naphtoïque; cette supposition est conforme aux règles de substitution dans la série naphtalénique²⁾; par bromuration plus énergique, les deux acides monobromés donneraient évidemment le même acide 5,8-dibromé, ce qui permettrait d'expliquer pourquoi le rendement de l'acide dibromé est nettement supérieur à celui de l'acide 5-bromé. Il s'agit toutefois d'une hypothèse, car nous n'avons pas encore isolé l'acide 8-bromo-2-naphtoïque.

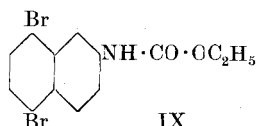
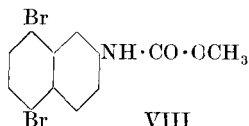
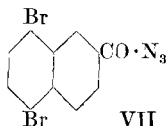
En traitant le 5,8-dibromo-2-naphtoate de méthyle par l'hydrate d'hydrazine, on obtient l'hydrazide IV. Par condensation avec l'acétone, l'hydrazide donne l'hydrazone correspondante V; de même, l'action de l'aldéhyde benzoïque conduit à l'hydrazone VI.

¹⁾ Helv. **21**, 62 (1938).

²⁾ Voir, à titre de comparaison, l'halogénéation de l'acide naphtalène-2-sulfonique, dans le tableau donné par *Vesely et Jakes*, Bl. [4] **33**, 959 (1923).



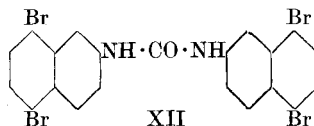
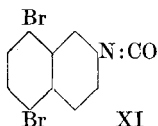
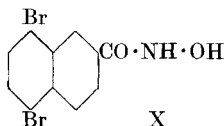
Sous l'action de l'acide azoteux, l'hydrazide IV donne la 5,8-dibromo-2-naphthazide (VII).



Pour transformer l'azide en 5,8-dibromo-2-naphtylamine (II), nous avons essayé divers modes de réalisation de la réaction de *Curtius*.

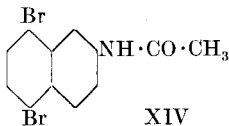
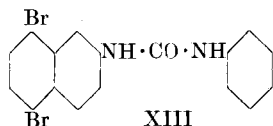
En traitant l'azide par l'acide sulfurique¹⁾, nous n'avons pas constaté de formation d'amine, mais il s'est produit simplement une saponification de l'azide; nous avons, en effet, isolé de l'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque.

Par chauffage avec l'alcool méthylique, l'azide donne l'uréthane VIII; de même, l'action de l'alcool éthylique fournit l'uréthane IX. En chauffant l'uréthane IX, en solution alcoolique, avec de l'acide chlorhydrique concentré, nous avons obtenu uniquement une certaine quantité d'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque; nous pensons que cette transformation peut s'expliquer par un processus inverse de celui de la réaction de *Lossen*: l'uréthane serait tout d'abord saponifié en donnant l'acide carbamique correspondant, qui se transformerait ensuite en acide hydroxamique X; ce dernier donnerait finalement, par saponification, l'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque. En chauffant l'uréthane IX avec un mélange d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'eau, nous avons obtenu l'amine cherchée; mais le rendement est faible, la réaction donnant lieu aussi à la formation d'acide dibromé et d'autres produits secondaires.



Par chauffage avec le benzène anhydre, l'azide se transforme en isocyanate XI; nous n'avons toutefois pas réussi à isoler ce composé, car il se transforme facilement sous l'action de l'humidité de l'air en bis(5,8-dibromo-2-naphtyl)-urée (XII). Afin de caractériser l'isocyanate, nous avons traité sa solution benzénique par l'aniline; nous avons ainsi obtenu la phényl-(5,8-dibromo-2-naphtyl)-urée (XIII).

¹⁾ D'après le mode opératoire décrit par *Lindemann et Wessel*, B. 58, 1225 (1925).



En chauffant l'azide avec l'acide acétique glacial, nous avons obtenu uniquement la bis(5,8-dibromo-2-naphtyl)-urée (XII). Ce composé est très stable et nous n'avons pas réussi à le saponifier.

Finalement, en chauffant l'azide avec l'anhydride acétique, puis traitant par l'eau, nous avons obtenu la N-acétyl-5,8-dibromo-2-naphtylamine (XIV). Le mécanisme est probablement le suivant: il y a tout d'abord formation d'isocyanate, se transformant sous l'action de l'anhydride acétique en dérivé diacétylé de l'amine; ce dernier, traité par l'eau, donne le dérivé monoacétylé correspondant¹⁾. Par saponification du composé XIV, nous avons obtenu sans difficulté la 5,8-dibromo-2-naphtylamine (II).

Partie expérimentale.

Acide β-naphtoïque.

Le β-naphtonitrile a été obtenu, à partir de la β-naphtylamine, d'après la méthode décrite par *McRae*²⁾ pour l'isomère α; nous avons simplifié le mode opératoire, en travaillant sans addition de benzène et en isolant le nitrile par simple filtration. Il est inutile de purifier le nitrile; nous avons saponifié le produit brut, brun-noir, par chauffage à l'ébullition pendant trois heures avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique glacial, d'acide sulfurique concentré et d'eau³⁾; on ajoute ensuite de l'eau jusqu'à précipitation totale de l'acide, essore, redissout à chaud dans le carbonate de sodium dilué, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique concentré. On peut purifier par cristallisation du sel de sodium.

Le rendement, par rapport à la β-naphtylamine soumise à l'opération, est d'environ 60%.

Acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque (I).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant rodé, on dissout 34,4 gr. d'acide β-naphtoïque dans 300 cm³ d'acide acétique glacial, à chaud, ajoute 0,1 gr. d'iode et introduit goutte à goutte 40 cm³ de brome: l'opération dure environ 20 minutes; on chauffe alors à l'ébullition, à reflux, pendant sept heures. L'acide dibromé précipite peu à peu; on essore après refroidissement et, en ajoutant de l'eau au filtrat, on isole encore une certaine quantité de produit.

¹⁾ *Lindemann* et *Wessel*, B. **58**, 1226 (1925), ont décrit la transformation d'une azide en dérivé monoacétylé de l'amine correspondante par chauffage avec l'anhydride acétique, en présence d'acide sulfurique concentré, puis traitement par l'eau; d'autre part, *Wurtz*, Ann. chim. [3] **42**, 54 (1854), avait déjà constaté que l'isocyanate d'éthyle réagit avec l'anhydride acétique en donnant la diacétyl-éthylamine.

²⁾ Am. Soc. **52**, 4550 (1930); voir aussi *Helv.* **17**, 1483 (1934).

³⁾ Cette méthode de saponification a été décrite, dans un cas analogue, par *Friedlander* et *Weisberg*, B. **28**, 1843 (1895).

Pour purifier l'acide brut, on le transforme en éther méthylique (voir ci-dessous) et saponifie l'éther-sel. Pour cela, on chauffe à l'ébullition, pendant deux heures et demie, 3,5 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoate de méthyle avec 120 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'acide acétique glacial, d'acide sulfurique concentré et d'eau; l'acide dibromé précipite; on complète la précipitation par addition d'eau, essore, redissout dans la soude caustique très diluée, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique.

Le rendement, par rapport à l'acide β -naphtoïque, atteint 50—60%. Par cristallisation dans l'acide acétique glacial, on obtient de petites aiguilles incolores, fondant à 287° (corr.); la substance commence à sublimer au-dessous du point de fusion.

5,248 mgr. subst. ont donné 7,780 mgr. CO₂ et 0,980 mgr. H₂O

$C_{11}H_6O_2Br_2$	Calculé C 40,01	H 1,83%
Trouvé „	40,45	„ 2,09%

Ether méthylique.

On chauffe à reflux, pendant trois heures, 60 gr. d'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque brut, 1400 cm³ d'alcool méthylique et 70 cm³ d'acide sulfurique concentré; l'acide entre peu à peu en solution, tandis que l'éther-sel se dépose; on ajoute encore 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on essore et lave avec de l'alcool méthylique; on traite le produit par du carbonate de sodium très dilué, à chaud, afin d'éliminer l'acide non transformé, puis on cristallise dans l'acide acétique glacial, en présence de noir animal. Rendement: environ 65%.

Longues aiguilles incolores, fondant à 152° (corr.), peu solubles dans l'alcool méthylique.

9,680 mgr. subst. ont donné 10,500 mgr. AgBr

$C_{12}H_8O_2Br_2$	Calculé Br 46,48	Trouvé Br 46,16%
--------------------	------------------	------------------

Ether éthylique.

On chauffe à reflux, pendant trois heures et demie, 0,6 gr. d'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque, 20 cm³ d'alcool éthylique absolu et 2 cm³ d'acide sulfurique concentré; l'acide entre peu à peu en solution. On ajoute ensuite une solution de carbonate de sodium, chasse l'alcool, essore et cristallise dans l'alcool éthylique. Rendement: 90—95%.

Aiguilles incolores fondant à 94° (corr.).

14,660 mgr. subst. ont donné 15,490 mgr. AgBr

$C_{13}H_{10}O_2Br_2$	Calculé Br 44,66	Trouvé Br 44,96%
-----------------------	------------------	------------------

Chlorure.

On mélange intimement 0,6 gr. d'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque avec 1 gr. de pentachlorure de phosphore et chauffe au bain d'huile jusqu'à fusion; la masse se solidifie par refroidissement; on broie avec de la glace, essore et lave à l'eau glacée.

On obtient le même composé en chauffant 0,6 gr. d'acide 5,8-dibromo-2-naphtoïque avec 15 cm³ de chlorure de thionyle, jusqu'à dissolution complète, puis évaporant à sec.

Le chlorure brut 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 le benzène, en présence de noir animal.

Paillettes jaune pâle, fondant à 130° (corr.), très solubles dans les dissolvants usuels. La substance n'est décomposée que très lentement par l'eau, même à chaud; en présence de soude caustique, l'hydrolyse est plus rapide, avec formation du sel sodique correspondant.

22,602 mgr. subst. ont donné 33,380 mgr. AgCl + AgBr

$C_{11}H_5OClBr_2$	Calculé Cl + Br 56,07	Trouvé Cl + Br 55,58%
--------------------	-----------------------	-----------------------

Amide.

0,7 gr. de chlorure brut sont broyés avec 10 cm³ d'ammoniaque concentrée; on laisse réagir deux heures à la température ordinaire, puis on chauffe encore deux heures au bain-marie, en rajoutant de l'ammoniaque; on ajoute alors de l'eau, essore et cristallise dans l'alcool.

Petits cristaux incolores fondant à 242° (corr.).

3,078 mgr. subst. ont donné 0,117 cm³ N₂ (25°, 761 mm.)

C₁₁H₇ONBr₂ Calculé N 4,26 Trouvé N 4,36%

Anilide.

0,7 gr. de chlorure brut sont traités par 5 cm³ d'aniline; la masse s'échauffe; on complète la réaction par chauffage au bain d'huile, jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on élimine l'aniline en excès par addition d'acide chlorhydrique dilué et essore. Rendement: 90%. On cristallise dans l'alcool.

Aiguilles incolores fondant à 217° (corr.).

4,051 mgr. subst. ont donné 0,126 cm³ N₂ (26°, 752 mm.)

C₁₇H₁₁ONBr₂ Calculé N 3,46 Trouvé N 3,51%

5, 8-Dibromo-2-naphtoyl-hydrazine (IV).

On dissout 0,36 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoate d'éthyle dans 15 cm³ d'alcool chaud, ajoute 0,5 cm³ d'hydrate d'hydrazine en solution dans 5 cm³ d'alcool et chauffe à l'ébullition pendant deux heures et demie. L'hydrazide, qui cristallise par refroidissement, est essorée; en ajoutant de l'eau au filtrat, on obtient encore une certaine quantité de produit. Le rendement est théorique. On recristallise dans l'alcool.

Pour obtenir l'hydrazide à partir du 5,8-dibromo-2-naphtoate de méthyle, on chauffe tout d'abord pendant une demi-heure 34,4 gr. d'éther-sel avec 1500 cm³ d'alcool éthylique: l'éther-sel entre en solution, avec alcoolyse partielle; on ajoute alors un mélange de 20 cm³ d'hydrate d'hydrazine et de 20 cm³ d'alcool et procède comme ci-dessus.

Longues aiguilles incolores, fondant avec sublimation entre 231 et 235° (corr.); la substance réduit à froid la solution ammoniacale de nitrate d'argent: la réduction est particulièrement rapide en milieu alcoolique.

3,360 mgr. subst. ont donné 0,243 cm³ N₂ (26°, 752 mm.)

C₁₁H₈ON₂Br₂ Calculé N 8,15 Trouvé N 8,17%

N-Acétyl-N'-(5,8-dibromo-2-naphtoyl)-hydrazine.

On chauffe au bain-marie, pendant une heure et demie, 0,35 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoyl-hydrazine, 8 cm³ d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre; on ajoute alors de l'eau et chauffe au bain-marie, afin de décomposer l'anhydride en excès; le dérivé acétylé, qui se dépose, est essoré, puis cristallisé dans l'alcool. Rendement: environ 70%.

Petites aiguilles incolores, fondant à 306° (corr.) avec décomposition.

3,468 mgr. subst. ont donné 0,216 cm³ N₂ (22°, 766 mm.)

C₁₃H₁₀O₂N₂Br₂ Calculé N 7,26 Trouvé N 7,26%

5,8-Dibromo-2-naphtoyl-hydrazone de l'acétone (V).

On chauffe 0,35 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoyl-hydrazine avec 20 cm³ d'acétone pendant quatre heures à l'ébullition, puis on chasse la moitié du dissolvant par distillation et on ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un léger trouble; l'hydrazone cristallise par refroidissement. On recristallise dans l'acétone diluée. Rendement: 90%.

Petites aiguilles incolores. Le point de fusion n'est pas net; la substance se ramollit vers 150° et fond complètement au-dessus de 180°.

3,131 mgr. subst. ont donné 0,198 cm³ N₂ (26,5°, 752 mm.)

C₁₄H₁₂ON₂Br₂ Calculé N 7,30 Trouvé N 7,13%

5,8-Dibromo-2-naphtoyl-hydrazone de l'aldéhyde benzoïque (VI).

On dissout 0,35 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoyl-hydrazine dans 30 cm³ d'alcool, ajoute 3 cm³ d'aldéhyde benzoïque et chauffe pendant quatre heures à l'ébullition. L'hydrazone se dépose par refroidissement; on complète la précipitation par addition d'eau, essore et cristallise dans l'alcool. Rendement: 95%.

Petites aiguilles incolores fondant à 260° (corr.).

3,538 mgr. subst. ont donné 0,207 cm³ N₂ (26°, 752 mm.)

C₁₈H₁₂ON₂Br₂ Calculé N 6,49 Trouvé N 6,61%

5,8-Dibromo-2-naphtoyl-hydrazone de l'aldéhyde p-nitro-benzoïque.



On dissout 0,68 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoyl-hydrazine dans 120 cm³ d'alcool, ajoute une solution de 0,4 gr. d'aldéhyde p-nitro-benzoïque dans 10 cm³ d'alcool, puis chauffe à l'ébullition pendant deux heures. Après refroidissement, on essore l'hydrazone et recristallise dans un grand volume d'alcool. Rendement: 98%.

Aiguilles légèrement jaunâtres. La substance se ramollit au-dessus de 260° et fond avec décomposition à 275° (corr.).

3,332 mgr. subst. ont donné 0,243 cm³ N₂ (23°, 761 mm.)

C₁₈H₁₁O₃N₃Br₂ Calculé N 8,81 Trouvé N 8,42%

5,8-Dibromo-2-naphtazide (VII).

On dissout 17,2 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtoyl-hydrazine dans 1200 cm³ d'acide acétique glacial, ajoute 100 gr. de glace en agitant énergiquement, puis on introduit rapidement 7 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée; l'azide se dépose instantanément. On essore, lave à l'eau et sèche sur de la porcelaine poreuse, à l'abri de la lumière. En ajoutant deux litres d'eau au filtrat, on récupère encore un peu de produit. Le rendement est presque quantitatif.

Poudre blanche, jaunissant peu à peu à la lumière; la substance fond vers 112° (corr.), puis déflagre.

En introduisant l'azide dans de l'acide sulfurique à 50, 70, 80 ou 90%, à froid, puis en chauffant pour accélérer la réaction, nous avons isolé uniquement de l'acide *5,8-dibromo-2-naphtoïque*.

(5,8-Dibromo-2-naphtyl)-méthyl-uréthane (VIII).

On chauffe 1,8 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtazide avec 25 cm³ d'alcool méthylique; il se produit un vif dégagement d'azote; on prolonge l'ébullition pendant trois heures et demie, puis on distille une partie de l'alcool et ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un léger

trouble; l'uréthane cristallise par refroidissement. Rendement: 80 %. On recristallise dans l'alcool méthylique dilué.

Petits cristaux presque incolores, solubles dans les dissolvants usuels. La substance devient pâteuse et subit une transformation sans fusion nette à 168—170° (corr.).

3,170 mgr. subst. ont donné 0,098 cm³ N₂ (22,5°, 766 mm.)
C₁₂H₉O₂NBr₂ Calculé N 3,90 Trouvé N 3,60%

(5,8-Dibromo-2-naphtyl)-éthyl-uréthane (IX).

Obtenu d'après la même méthode que le composé précédent, en remplaçant l'alcool méthylique par 30 cm³ d'alcool éthylique absolu. Rendement: 85 %.

Aiguilles incolores, fondant à 155° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

2,671 mgr. subst. ont donné 0,084 cm³ N₂ (20°, 766 mm.)
C₁₃H₁₁O₂NBr₂ Calculé N 3,76 Trouvé N 3,69%

En chauffant 1,9 gr. d'uréthane avec 150 cm³ d'alcool éthylique et ajoutant peu à peu 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis en prolongeant l'ébullition pendant deux heures, nous avons isolé uniquement de l'acide *5,8-dibromo-2-naphtoïque*.

Bis(5,8-dibromo-2-naphtyl)-urée (XII).

On chauffe 1,8 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtazide avec 100 cm³ d'acide acétique glacial; la substance entre tout d'abord en solution, il se produit un dégagement d'azote et le dérivé de l'urée cristallise; on prolonge le chauffage pendant une demi-heure, puis essore. Le rendement est quantitatif.

Petits cristaux incolores, insolubles dans les dissolvants usuels; la substance se carbonise progressivement, sans fondre, vers 300° (corr.).

3,357 mgr. subst. ont donné 0,121 cm³ N₂ (23°, 761 mm.)
C₂₁H₁₂ON₂Br₄ Calculé N 4,46 Trouvé N 4,16%

On obtient la même substance en chauffant la 5,8-dibromo-2-naphtazide avec du benzène, à l'ébullition, pendant deux heures, puis en laissant reposer la solution; sous l'action de l'humidité de l'air, l'isocyanate primitivement formé se transforme peu à peu en dérivé de l'urée.

Le composé est très stable; nous avons cherché à le saponifier par dissolution dans l'acide sulfurique concentré, puis adjonction d'un volume égal d'eau et chauffage à l'ébullition pendant deux heures; mais nous avons récupéré le produit inaltéré.

Phényl-(5,8-dibromo-2-naphtyl)-urée (XIII).

On chauffe 1,8 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtazide avec 50 cm³ de benzène anhydre, à l'ébullition, pendant deux heures, filtre et ajoute 4 cm³ d'aniline; le produit de la réaction se dépose immédiatement; on chauffe encore quelques minutes, puis essore après refroidissement et recristallise dans l'alcool.

Cristaux incolores, solubles dans les dissolvants usuels. Chauffée rapidement, la substance présente une fusion peu nette vers 238⁰ (corr.); elle se ramollit déjà vers 228⁰ en subissant une transformation.

3,310 mgr. subst. ont donné 0,182 cm³ N₂ (22⁰, 756 mm.)

C₁₇H₁₂ON₂Br₂ Calculé N 6,67 Trouvé N 6,33%

5,8-Dibromo-2-naphtylamine (II).

On chauffe 17,7 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtazide, soigneusement séchée, avec 200 cm³ d'anhydride acétique; l'azide entre peu à peu en solution et il se produit un dégagement d'azote; on maintient l'ébullition pendant trois heures, puis on laisse refroidir, ajoute un grand volume d'eau et chauffe avec précaution, afin de décomposer l'anhydride; la N-acétyl-5,8-dibromo-2-naphtylamine (XIV) se dépose peu à peu; on essore après refroidissement. Pour saponifier le dérivé acétylé, on le dissout dans 350 cm³ d'alcool bouillant, ajoute peu à peu 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et continue à chauffer à l'ébullition pendant deux heures. Le chlorhydrate de l'amine se précipite déjà à chaud; on essore après refroidissement et purifie par cristallisation dans l'eau chaude; on redissout alors dans l'eau chaude et met l'amine en liberté par addition d'ammoniaque ou de soude caustique. Rendement: 80—90%. On cristallise dans l'alcool.

Longues aiguilles incolores, fondant à 105⁰ (corr.), solubles dans les dissolvants usuels; la substance est entraînable à la vapeur d'eau.

3,332 mgr. subst. ont donné 0,136 cm³ N₂ (22,5⁰, 757 mm.)

13,204 mgr. subst. ont donné 16,210 mgr. AgBr

C₁₀H₇NBr₂ Calculé N 4,66 Br 53,18%

Trouvé „ 4,70 „ 52,24%

Nous avons obtenu le même composé par saponification du (5,8-dibromo-2-naphtyl)-éthyl-uréthane avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique glacial, d'acide sulfurique concentré et d'eau; après avoir chauffé à l'ébullition pendant huit heures, nous avons isolé le sulfate de l'amine; l'amine a été mise en liberté par alcalinisation, transformée en chlorhydrate et purifiée comme ci-dessus. Le rendement n'a pas dépassé 20%.

Le chlorhydrate est peu soluble et le sulfate pratiquement insoluble dans l'eau. L'action du nitrite de sodium, en milieu acide, donne un diazoïque jaune peu soluble dans l'eau; par copulation avec le β-naphtol ou l'acide R, en milieu alcalin, on obtient des matières colorantes rouges; abandonné à lui-même, le diazoïque se transforme peu à peu en un produit rouge.

Picrate de 5,8-dibromo-2-naphtylamine.

On dissout 0,3 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtylamine dans 2 cm³ d'alcool chaud et ajoute 0,4 gr. d'acide picrique en solution alcoolique concentrée; le picrate se dépose immédiatement; on essore et cristallise dans l'alcool.

Cristaux jaunes, se décomposant sans fondre entre 221 et 228⁰ (corr.).

3,029 mgr. subst. ont donné 0,279 cm³ N₂ (17⁰, 756 mm.)

C₁₀H₇NBr₂·C₆H₃O₇N₃ Calculé N 10,57 Trouvé N 10,79%

N-Formyl-5,8-dibromo-2-naphtylamine.

On chauffe 0,15 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtylamine avec 10 cm³ d'acide formique anhydre pendant une heure, à l'ébullition, puis on précipite le dérivé formylé par addition de 100 cm³ d'eau. On recristallise dans l'alcool dilué.

Petites aiguilles incolores, fondant à 226° (corr.).

3,020 mgr. subst. ont donné 0,106 cm³ N₂ (21,5°, 737 mm.)

C₁₁H₇ONBr₂ Calculé N 4,26 Trouvé N 3,95%

N-Acétyl-5,8-dibromo-2-naphtylamine (XIV).

On traite 0,3 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtylamine par 2 cm³ d'anhydride acétique; il se produit un dégagement de chaleur; on termine la réaction en chauffant dix minutes au bain-marie, puis on ajoute de l'eau afin de décomposer l'anhydride en excès et de précipiter le dérivé acétylé. On cristallise dans l'alcool.

Aiguilles incolores, fondant à 215° (corr.).

3,614 mgr. subst. ont donné 0,123 cm³ N₂ (19,5°, 756 mm.)

C₁₂H₉ONBr₂ Calculé N 4,09 Trouvé N 3,96%

Nous avons obtenu le même composé, comme produit intermédiaire, lors de la préparation de la 5,8-dibromo-2-naphtylamine (voir plus haut).

N-Benzoyl-5,8-dibromo-2-naphtylamine.

On dissout 0,3 gr. de 5,8-dibromo-2-naphtylamine dans 5 cm³ de pyridine, ajoute 1 cm³ de chlorure de benzoyle et chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure. On ajoute ensuite de l'eau et de la soude caustique, puis on chauffe afin de décomposer le chlorure de benzoyle en excès. Le dérivé benzoylé, insoluble dans l'eau, est essoré et recristallisé dans l'alcool dilué.

Aiguilles incolores, fondant à 216° (corr.).

4,073 mgr. subst. ont donné 0,116 cm³ N₂ (21,5°, 737 mm.)

C₁₇H₁₁ONBr₂ Calculé N 3,46 Trouvé N 3,20%

1,4-Dibromo-naphtalène (III).

On traite 3,4 gr. de chlorhydrate de 5,8-dibromo-2-naphtylamine par 200 cm³ d'alcool et ajoute 25 cm³ d'acide sulfurique concentré (une forte acidité est nécessaire pour éviter, au cours de la diazotation, une copulation avec l'amine non transformée); le liquide s'échauffe et toute la substance entre en solution. On ajoute alors, en refroidissant, 4 cm³ de nitrite d'isoamyle. Le diazoïque cristallise sous forme de petites aiguilles jaunes; on essore, lave avec un peu d'alcool et chauffe avec 250 cm³ d'alcool absolu; il se produit un vif dégagement d'azote; on prolonge l'ébullition pendant deux heures, puis on chasse l'alcool et isole le 1,4-dibromo-naphtalène par entraînement à la vapeur d'eau.

Le produit est identique au 1,4-dibromo-naphtalène obtenu par bromuration du naphtalène¹⁾ et cristallisation dans l'alcool: les deux échantillons possèdent, en effet, le même point de fusion (82—83° corr.) et leur mélange fond à la même température.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Cf. *Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., 5, 549 (1922).