

99. Une nouvelle synthèse de la 5-bromo-2-naphtylamine

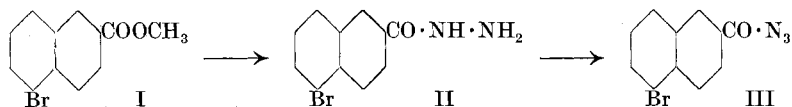
par Henri Goldstein et Karl Stern.

(1. VI. 40.)

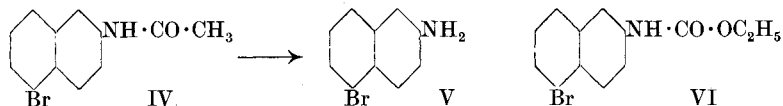
Par bromuration du β -nitro-naphtalène, *v. Braun, Hahn et Seemann*¹⁾ ont obtenu un 5-(ou 8-)bromo-2-nitro-naphtalène, se transformant par réduction en 5-(ou 8-)bromo-2-naphtylamine. *Vesely et Jakes*²⁾ ont obtenu le même bromo-nitro-naphtalène à partir du 5-amino-2-nitro-naphtalène (réaction de *Sandmeyer*) et ont ainsi prouvé que l'atome de brome occupe la position 5. Il en résulte que l'amine correspondante est la 5-bromo-2-naphtylamine.

Nous avons obtenu la même amine en soumettant l'acide 5-bromo-2-naphtoïque à la dégradation d'après *Curtius*, ce qui permet de confirmer la constitution admise par les auteurs précités.

Le 5-bromo-2-naphtoate de méthyle (I)³⁾ réagit avec l'hydrate d'hydrazine en donnant l'hydrazide correspondante II; sous l'action de l'acide azoteux, ce composé donne l'azide III.



Traitée par l'anhydride acétique, puis par l'eau, l'azide se transforme en N-acétyl-5-bromo-2-naphtylamine (IV)⁴⁾; par saponification de ce composé, on obtient la 5-bromo-2-naphtylamine (V).



Sous l'action de l'alcool éthylique, l'azide donne l'uréthane correspondant VI.

Partie expérimentale.

L'acide 5-bromo-2-naphtoïque a été obtenu, d'après *Hausmann*⁵⁾, par bromuration de l'acide β -naphtoïque en solution dans l'acide acétique glacial, en présence d'iode comme catalyseur; il est avantageux de prolonger le chauffage pendant quinze à vingt minutes à l'ébullition⁶⁾. On peut purifier l'acide par dissolution dans la soude caustique diluée ou le carbonate de sodium et addition de chlorure de sodium; le sel de sodium cristallise; on essore, reprend par l'eau et précipite par l'acide chlorhydrique.

¹⁾ B. 55, 1697 (1922). ²⁾ Bl. [4] 33, 952 (1923). ³⁾ Helv. 21, 64 (1938).

⁴⁾ Nous avons indiqué, dans le cas du dérivé 5,8-dibromé, le mécanisme probable de la transformation d'une azide en dérivé acétylé de l'amine correspondante: voir la communication précédente; d'autre part, *Lindemann et Wessel*, B. 58, 1226 (1925), ont déjà donné un exemple de ce genre.

⁵⁾ B. 9, 1520 (1876). ⁶⁾ Voir, à ce sujet, Helv. 21, 64 (1938).

5-Bromo-2-naphtoyl-hydrazine (II).

On dissout 5,3 gr. de 5-bromo-2-naphtoate de méthyle (I) dans 150 cm³ d'alcool éthylique, à chaud, ajoute 5 cm³ d'hydrate d'hydrazine en solution dans 45 cm³ d'alcool et chauffe à l'ébullition pendant deux heures et demie. L'hydrazide, qui cristallise par refroidissement, est essorée; on isole encore du filtrat une certaine quantité de produit en précipitant par l'eau. On recristallise dans l'alcool. Le rendement est presque quantitatif.

Petits cristaux incolores, fondant à 214—215° (corr.).

2,739 mgr. subst. ont donné 0,241 cm³ N₂ (23°, 757 mm.)

10,959 mgr. subst. ont donné 7,780 mgr. AgBr

C ₁₁ H ₉ ON ₂ Br	Calculé N 10,57	Br 30,16%
	Trouvé „ 10,11	„ 30,21%

5-Bromo-2-naphtazide (III).

On dissout 4 gr. de 5-bromo-2-naphtoyl-hydrazine dans 200 cm³ d'acide acétique glacial, à froid, ajoute de la glace, puis on introduit 1,5 gr. de nitrite de sodium en solution aqueuse, en agitant. L'azide se dépose; on essore, lave à l'eau et sèche sur de la porcelaine poreuse, à l'abri de la lumière. On peut récupérer encore un peu de produit en ajoutant un grand volume d'eau au filtrat. Le rendement est presque quantitatif.

Poudre blanche, jaunissant peu à peu à la lumière, fondant avec déflagration vers 87°.

N-Acétyl-5-bromo-2-naphtylamine (IV).

On chauffe 2,8 gr. de 5-bromo-2-naphtazide, soigneusement séchée, avec 40 cm³ d'anhydride acétique, pendant trois heures à l'ébullition; on laisse refroidir, ajoute un grand volume d'eau et chauffe avec précaution afin de décomposer l'anhydride; la N-acétyl-5-bromo-2-naphtylamine se dépose. On essore après refroidissement et cristallise dans l'alcool.

Petites aiguilles incolores, fondant à 165° (corr.).

7,694 mgr. subst. ont donné 5,390 mgr. AgBr

C ₁₂ H ₁₀ ONBr	Calculé Br 30,27	Trouvé Br 29,81%
--------------------------------------	------------------	------------------

Par bromuration du β-nitro-naphtalène, réduction et acétylation, *v. Braun, Hahn et Seemann*¹⁾ ont obtenu une N-acétyl-5-(ou 8-)bromo-2-naphtylamine fondant à 158°; or, en répétant²⁾ la synthèse décrite par ces auteurs, nous avons obtenu un produit fondant à 165,5° (corr.) et ne donnant aucun abaissement du point de fusion par mélange avec notre N-acétyl-5-bromo-2-naphtylamine. Nous en concluons que les deux produits sont identiques et que les auteurs précités ont indiqué un point de fusion trop bas.

¹⁾ B. 55, 1697—1699 (1922).

²⁾ En collaboration avec M. Pierre Viaud.

5-Bromo-2-naphtylamine (V).

On dissout 2,6 gr. de N-acétyl-5-bromo-2-naphtylamine dans 20 cm³ d'alcool bouillant, ajoute peu à peu 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et continue à chauffer à l'ébullition pendant deux heures. Le chlorhydrate de l'amine cristallise par refroidissement en longues aiguilles incolores; on essore, redissout dans l'eau et précipite l'amine par alcalinisation.

Produit incolore, fondant à 38°.

D'après *v. Braun, Hahn et Seemann*¹⁾, la 5-(ou 8-)bromo-2-naphtylamine fond à 35°; en travaillant d'après les indications de ces auteurs, nous avons obtenu un produit fondant à 37°. En mélangeant ce produit avec notre 5-bromo-2-naphtylamine, nous n'avons observé aucun abaissement du point de fusion. L'identité des deux produits nous paraît donc certaine.

(5-Bromo-2-naphtyl)-éthyl-uréthane (VI).

On chauffe 0,3 gr. de 5-bromo-2-naphtazide avec 10 cm³ d'alcool absolu pendant deux heures à l'ébullition, puis on ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un léger trouble; l'uréthane cristallise par refroidissement. On recrystallise dans l'alcool.

Aiguilles incolores, fondant à 86° (corr.).

3,168 mgr. subst. ont donné 0,128 cm³ N₂ (22,5°, 750 mm.)

C₁₃H₁₂O₂NBr Calculé N 4,76 Trouvé N 4,61%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

100. Mikrochemische Bestimmung des Reduktionswertes von Cellulose, Oxycellulose und Hydrocellulose (Mikro-kupfer-, Mikro-ferricyan- und Mikro-jodzahl)

von Ernst Geiger und Georg Müller.

(21. VI. 40.)

Zur Bestimmung des Reduktionswertes von Cellulose, Oxycellulose und Hydrocellulose können alkalische Kupfer(II)-sulfatlösungen, alkalische Kaliumferricyanidlösungen²⁾, alkalische Jodlösungen³⁾ und Silbernitratlösungen⁴⁾ verwendet werden. Ein grosses Bedürfnis, diese an sich schon bekannten Methoden auch mikrochemisch durchzuführen, bestand ganz besonders auf textilem Gebiet, wo es gilt, Faserschädigungen auf kurzen Fadenpartien quantitativ zu erfassen. Das Oxydationsvermögen der zur Bestimmung verwendeten Lö-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *M. Freiberger, Mellian's Textilber.* **11**, 127 (1930).

³⁾ *M. Bergmann und H. Machemer, B.* **63**, 316, 2304 (1930).

⁴⁾ *K. Götze, Mellian's Textilber.* **8**, 624, 696 (1927).