

Bemerkenswert ist noch, dass bei allen in den Tabellen 1—4 angeführten Versuchen der flotierte Anteil des Eisen(III)-oxydhydrats im Vergleich zum Rückstand einen helleren Farbton aufweist. Auch über den Charakter dieser Differenzierung soll später berichtet werden.

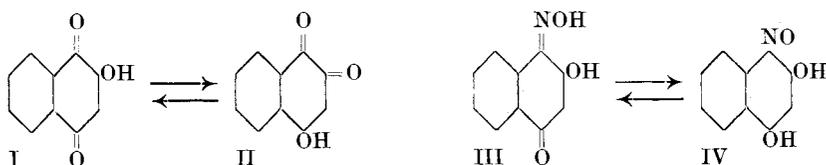
Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

52. Sur l'oximation de la 2-oxy- et de la 2-anilino-1,4-naphtoquinone

par Henri Goldstein et Philippe Grandjean.

(9 II 43)

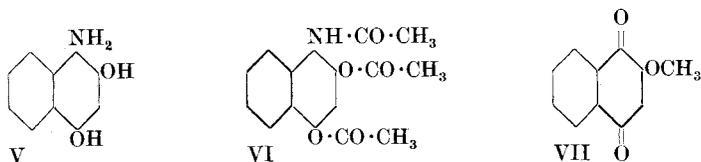
Par oximation de la 2-oxy-1,4-naphtoquinone ou 4-oxy-1,2-naphtoquinone (I \rightleftharpoons II), en milieu alcalin, *Kostanecki*¹⁾ a obtenu une oxime à laquelle il a attribué la constitution III \rightleftharpoons IV :



Pour prouver que l'oximation s'est produite en position 1, alors que théoriquement les positions 2 et 4 seraient aussi possibles, l'auteur précité s'est basé sur l'analogie des propriétés de son oxime avec celles de la nitroso-résorcine et, en particulier, sur la transformation des deux composés en dérivés dinitrosés analogues.

Cette preuve par analogie ne nous ayant pas paru indiscutable, il nous a semblé intéressant d'apporter, par une autre voie, une confirmation de la constitution admise. Nous avons procédé de la façon suivante :

Par réduction de l'oxime, nous avons obtenu le 4-amino-1,3-dioxy-naphtalène (V), se transformant par acétylation en dérivé triacétylé VI.



D'autre part, par nitrosation du 1,3-dioxy-naphtalène ou naphtorésorcine, nous avons obtenu un dérivé mononitrosé; or, ce

¹⁾ B. **22**, 1342 (1889).

dérivé est identique à l'oxime III \rightleftharpoons IV; en particulier, il donne par réduction et acétylation un dérivé triacétylé identique au composé VI.

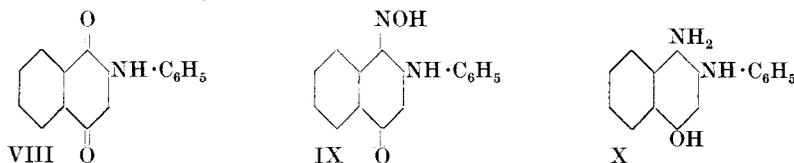
Cette identité permet d'établir avec certitude la constitution des composés en question. En effet, seule la formule IV est compatible avec les deux modes d'obtention: oximation de la 2-oxy-1,4-naphtoquinone et nitrosation du 1,3-dioxy-naphtalène. Il en résulte que l'oximation de la 2-oxy-1,4-naphtoquinone s'est produite en position 1, conformément aux conclusions de *Kostanecki*, et que, d'autre part, la nitrosation du 1,3-dioxy-naphtalène a lieu en position 4.

En effectuant l'oximation de la 2-oxy-1,4-naphtoquinone en milieu acide, nous avons obtenu la même oxime qu'en milieu alcalin.

Le dérivé triacétylé VI était connu depuis longtemps; il a été obtenu pour la première fois, à partir de la 3-iodo-2-oxy-1,4-naphtoquinone-oxime, par *Kehrmann* et *Mascioni*¹⁾. Notre étude permet de confirmer la constitution établie par ces auteurs.

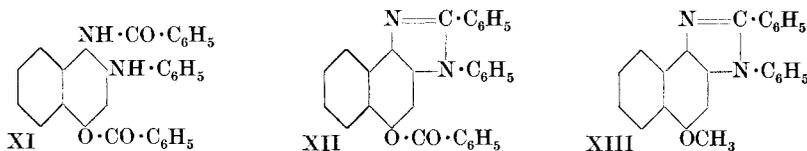
L'une des méthodes de préparation de la 2-oxy-1,4-naphtoquinone est basée sur la formation intermédiaire de la 2-méthoxy-1,4-naphtoquinone (VII)²⁾. Nous avons constaté que ce composé peut être obtenu directement par chauffage du 1-nitroso-2-naphtol avec l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique concentré.

L'action de l'hydroxylamine sur la 2-anilino-1,4-naphtoquinone (VIII) n'avait pas encore été étudiée; théoriquement, l'oximation pourrait avoir lieu soit en 1, soit en 4. Or, en milieu acide, nous n'avons constaté aucune réaction; en milieu alcalin, nous avons obtenu l'oxime-1 (IX).



Pour établir la constitution de l'oxime, nous avons procédé de la façon suivante:

Par réduction de l'oxime, on obtient le 3-anilino-4-amino-naphtol (X), se transformant par benzylation en dérivé dibenzoylé XI; par chauffage avec l'acide acétique glacial, ce composé perd une molécule d'eau et se cyclise en donnant le dérivé imidazolique XII.



Cette réaction prouve que le groupe benzoylamino est situé en position ortho par rapport au groupe phénylamino; comme le groupe

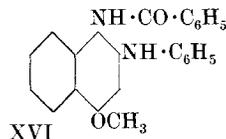
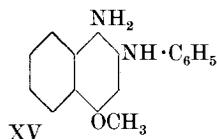
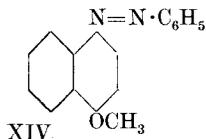
¹⁾ B. **28**, 351 (1895).

²⁾ *Fieser*, Am. Soc. **48**, 2929 (1926), lettre (b).

benzoylamino résulte de la transformation de la fonction oxime, la position de celle-ci se trouve ainsi déterminée.

Afin de confirmer l'exactitude de notre conclusion, nous avons transformé le composé XII, par saponification et méthylation, en dérivé XIII, puis nous avons réalisé la synthèse de ce dérivé par une méthode indépendante de l'oximation.

Dans ce dessein, le 4-benzène-azo-1-méthoxy-naphtalène (XIV) a été transformé par réduction en composé hydrazoïque correspondant et ce dernier a été traité par l'acide chlorhydrique concentré; il s'est produit une transposition semidinique et nous avons obtenu le 3-anilino-4-amino-1-méthoxy-naphtalène (XV)¹⁾, se transformant par benzylation en dérivé XVI; finalement, ce composé a été cyclisé par chauffage avec l'acide acétique glacial. Nous avons obtenu ainsi un dérivé imidazolique identique au composé obtenu précédemment (XIII), ce qui prouve l'exactitude des constitutions admises.



Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

2-Oxy-1,4-naphtoquinone (I).

Les données de *Diehl et Merz*²⁾ concernant la préparation de ce composé étant fort succinctes, nous croyons utile de donner quelques détails.

On transforme 11 gr. de 2,4-dinitro-1-naphtol en chlorhydrate de 2-amino-1,4-naphtoquinone-imine-4, d'après le mode opératoire décrit précédemment³⁾. Ce chlorhydrate est introduit, encore humide, dans 150 cm³ de carbonate de sodium à 20%; on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, filtre pour éliminer une impureté solide et neutralise avec précaution par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à début de précipitation. On élimine par filtration une petite quantité de substance impure, puis on acidifie le filtrat par l'acide chlorhydrique concentré, laisse reposer deux heures et essore. Rendement: 4,2 gr., soit 52% par rapport au dinitro-naphtol soumis à l'opération.

D'autre part, nous avons aussi préparé la 2-oxy-1,4-naphtoquinone à partir de l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique⁴⁾, d'après les indications de *Fieser*⁵⁾.

2-Méthoxy-1,4-naphtoquinone (VII).

5 gr. de 1-nitroso-2-naphtol, fraîchement préparé et séché à la température ordinaire sur de la porcelaine poreuse, sont introduits dans un mélange de 100 cm³ d'alcool méthylique (préalablement séché sur de la chaux et distillé) et 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On chauffe lentement jusqu'à l'ébullition, puis à reflux pendant six heures. Après

¹⁾ La synthèse du dérivé éthoxylé correspondant a été décrite par *Witt et Schmidt*, B. **25**, 1016 (1892), et par *Witt et v. Helmolt*, B. **27**, 2352 (1894).

²⁾ B. **11**, 1314 (1878). ³⁾ Helv. **20**, 1414 (1937).

⁴⁾ Nous remercions sincèrement la *Société pour l'Industrie chimique à Bâle*, qui a aimablement mis cette substance à notre disposition.

⁵⁾ Am. Soc. **48**, 2929 (1926).

avoir chassé le dissolvant par entraînement à la vapeur, on ajoute 100 cm³ d'eau bouillante, continue à faire passer de la vapeur jusqu'à ce que le nitroso-naphtol n'ayant pas réagi se soit résinifié, puis filtre à chaud. La 2-méthoxy-1,4-naphtoquinone se dépose par refroidissement. Rendement: 30%. Après recristallisation dans l'eau bouillante, la substance fond à 182° (*Fieser*¹) indique 183,5°).

2-Oxy-1,4-naphtoquinone-oxime-1 (III).

La substance a déjà été décrite par *Kostanecki*²). En effectuant l'oximation soit en milieu alcalin (a), soit en milieu acide (b), nous avons obtenu des produits identiques.

a) On dissout 0,85 gr. de 2-oxy-1,4-naphtoquinone dans 10 cm³ de soude caustique 2 n., ajoute 0,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans 10 cm³ d'eau et chauffe à 50—60° pendant une demi-heure. Après refroidissement, on neutralise avec précaution par l'acide chlorhydrique dilué; l'oxime se dépose. Rendement: 0,9 gr., soit 90%. On recristallise dans l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique.

b) On introduit 0,85 gr. de 2-oxy-1,4-naphtoquinone dans 15 cm³ d'alcool, ajoute 0,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, puis on chauffe à 50° pendant deux heures. On ajoute alors environ 100 cm³ d'eau chauffée à 50° et laisse refroidir; l'oxime se dépose.

Aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial et l'eau chaude, peu solubles dans le benzène et l'éther. Chauffée sur une platine de *Reichert*, la substance fond avec décomposition vers 195° (d'après *Kostanecki*, la décomposition se produit à 180° par chauffage en tube capillaire).

En dissolvant une petite quantité de substance dans un grand volume d'alcool et ajoutant, à froid, une goutte d'une solution aqueuse d'un sel métallique, on obtient des colorations (laques) caractéristiques:

Solution primitive: jaune pâle; Fe^{II}: vert; Fe^{III}: brun foncé; Ni^{II}: orangé; Co^{II}: jaune-rouge; Cu^{II}: vert-jaune.

4-Nitroso-1,3-dioxy-naphtalène (IV).

On dissout 0,5 gr. de 1,3-dioxy-naphtalène ou naphtorésorcine dans 5 cm³ d'alcool et ajoute 0,25 gr. de potasse caustique dissous dans 5 cm³ d'alcool; on refroidit au-dessous de 0°, introduit goutte à goutte 0,25 cm³ de nitrite d'isoamyle et laisse réagir deux heures à 0°, en agitant fréquemment; le dérivé potassique du 4-nitroso-1,3-dioxy-naphtalène se dépose sous forme d'un précipité rouge. On ajoute alors de l'eau glacée, afin de redissoudre le précipité, et acidifie par l'acide sulfurique 2 n. préalablement refroidi à 0°; le dérivé nitrosé précipite; on essore et lave avec de l'eau. Pour purifier le produit brut, on élimine les impuretés par extraction avec du benzène chaud, puis on recristallise dans l'eau bouillante.

La substance est identique à la 2-oxy-1,4-naphtoquinone-oxime-1 (III). En effet, les deux produits possèdent le même point de fusion et leur mélange n'accuse aucune dépression; d'autre part, les laques

¹) Am. Soc. 48, 2932 (1926).

²) B. 22, 1343 (1889).

obtenues avec divers sels métalliques (voir plus haut) sont identiques; finalement, les deux produits ont donné par réduction et acétylation le même dérivé triacétylé (voir ci-dessous). L'identification des deux préparations du dérivé triacétylé (par leur point de fusion et celui de leur mélange) est très nette, car ce dérivé fond sans décomposition.

4-Amino-1,3-dioxy-naphtalène (V).

On met en suspension 0,9 gr. de 2-oxy-1,4-naphtoquinone-oxime-1 dans un peu d'alcool, ajoute une solution bouillante de 2 gr. de chlorure d'étain(II) dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et chauffe dix minutes à l'ébullition; l'oxime entre complètement en solution. On ajoute alors 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et laisse reposer douze heures à 0°. Le *chlorhydrate* de 4-amino-1,3-dioxy-naphtalène précipite; on essore et lave avec un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique concentré et d'eau; rendement: 0,6 gr., soit 60%.

Triacétyl-4-amino-1,3-dioxy-naphtalène (VI).

On chauffe au bain-marie pendant une heure 0,5 gr. de chlorhydrate de 4-amino-1,3-dioxy-naphtalène, 5 cm³ d'anhydride acétique et 0,5 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis on ajoute un grand volume d'eau et chauffe encore quelques minutes au bain-marie afin de décomposer l'anhydride en excès. Après refroidissement, on essore le dérivé triacétylé. Rendement: 0,7 gr., soit 95%. On recristallise dans l'acide acétique dilué.

Aiguilles et paillettes incolores, solubles dans l'acide acétique glacial, l'alcool et le benzène, fondant à 155,5°, en parfaite concordance avec les données de *Kehrmann* et *Mascioni*¹⁾.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, nous avons obtenu un produit identique à partir du 4-nitroso-1,3-dioxy-naphtalène, par réduction et acétylation.

2-Anilino-1,4-naphtoquinone-oxime-1 (IX).

On dissout 8 gr. de 2-anilino-1,4-naphtoquinone (VIII)²⁾ dans un mélange de 120 cm³ d'alcool et 100 cm³ de soude caustique 2 n., ajoute 8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine pulvérisé et chauffe à 50° pendant deux heures. Après refroidissement, on précipite l'oxime par acidification au moyen d'acide acétique glacial. Rendement: 7 gr., soit 80%. On cristallise dans l'alcool dilué.

Paillettes jaune-brun à reflets dorés, fondant à 222° avec décomposition, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial.

3,018 mgr. subst. ont donné 0,271 cm³ N₂ (24°, 759 mm.)

C₁₆H₁₂O₂N₂ Calculé N 10,61 Trouvé N 10,31%

L'oxime se dissout facilement dans la soude caustique diluée, à chaud; même par chauffage à l'ébullition pendant quelques instants, elle ne se décompose pas; après acidification par l'acide acétique, on retrouve la substance inaltérée sous forme d'un précipité jaune clair.

¹⁾ B. **23**, 351 (1895).

²⁾ *Zincke*, B. **12**, 1645 (1879); *Liebermann*, B. **14**, 1666 (1881).

3-Anilino-4-amino-1-naphtol (X).

On dissout 5 gr. de 2-anilino-1,4-naphtoquinone-oxime-1 dans un mélange de 30 cm³ de soude caustique à 15 % et 10 cm³ d'alcool, puis on ajoute une solution de 12 gr. de dithionite de sodium dans 35 cm³ de soude caustique à 15 %; on laisse reposer quinze minutes à la température ordinaire, puis on chauffe à 60° pendant quinze minutes. Le liquide devient jaune clair. On laisse refroidir et procède immédiatement à la benzylation.

Dibenzoyl-3-anilino-4-amino-1-naphtol (XI).

La solution de 3-anilino-4-amino-1-naphtol est filtrée; on ajoute alors une solution de soude caustique à 25 %, en excès, puis on fait couler goutte à goutte 15 cm³ de chlorure de benzoyle, en refroidissant si l'échauffement est trop considérable. On continue à agiter jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de benzoyle ait disparu. Il se forme un abondant précipité; on essore, triture à plusieurs reprises avec de la soude caustique à 25 %, puis lave à l'eau. Rendement: 7 gr., soit 80 %. On cristallise dans l'alcool méthylique dilué.

Petits cristaux jaunâtres, fondant à 235°, solubles dans les dissolvants usuels.

2,542 mgr. subst. ont donné 0,129 cm³ N₂ (17°, 728 mm.)

C₃₀H₂₂O₃N₂ Calculé N 6,11 Trouvé N 5,72%

N³, C-Diphényl-3,4-imidazolo-1-benzoyloxy-naphtalène (XII).

On chauffe à l'ébullition pendant une heure 5 gr. de dibenzoyl-3-anilino-4-amino-1-naphtol avec 80 cm³ d'acide acétique glacial. On ajoute alors de l'eau chaude jusqu'à début de précipitation et laisse refroidir; le dérivé imidazolique cristallise. Rendement: 4,5 gr., soit 90 %. On recristallise dans l'acide acétique dilué.

Prismes presque incolores, fondant à 181°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, peu solubles dans le benzène.

2,350 mgr. subst. ont donné 0,145 cm³ N₂ (19°, 713 mm.)

C₃₀H₂₀O₂N₂ Calculé N 6,36 Trouvé N 6,77%

N³, C-Diphényl-3,4-imidazolo-1-méthoxy-naphtalène (XIII).

1ère méthode. On chauffe à l'ébullition pendant quatre heures 3 gr. de N³, C-diphényl-3,4-imidazolo-1-benzoyloxy-naphtalène avec une solution de 10 gr. de potasse caustique dans 75 cm³ d'alcool; la substance entre peu à peu en solution. Lorsque la réaction est terminée, l'addition d'eau à une prise d'essai ne provoque plus aucun trouble; on ajoute alors un volume égal d'eau et chasse l'alcool par distillation. On obtient ainsi le N³, C-diphényl-3,4-imidazolo-1-naphtol en solution alcaline et on procède directement à la méthylation sans isoler la substance. On ajoute à la solution alcaline, par petites portions, du sulfate de méthyle en excès et agite encore pendant une demi-heure;

le dérivé méthylé précipite. On essore, lave à plusieurs reprises avec de la soude caustique à 15 % et finalement avec de l'eau. Rendement: 1,8 gr., soit 75 %.

2ème méthode. On chauffe 5 gr. de 3-anilino-4-benzoylamino-1-méthoxy-naphtalène (XVI) (voir plus loin) avec 100 cm³ d'acide acétique glacial, à l'ébullition, pendant une heure et demie, puis on ajoute de l'eau chaude jusqu'à début de précipitation; la substance cristallise par refroidissement. Rendement: 4,5 gr., soit 95 %.

On purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique dilué.

Fines aiguilles presque incolores, fondant à 162°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, moins facilement dans le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole.

Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques; ils fondent à la même température et leur mélange ne présente aucune dépression.

3,862 mgr. subst. ont donné 11,625 mgr. CO₂ et 1,813 mgr. H₂O

2,091 mgr. subst. ont donné 0,149 cm³ N₂ (15°, 723 mm.)

C₂₄H₁₈ON₂ Calculé C 82,25 H 5,18 N 8,00%

 Trouvé ,, 82,10 ,, 5,25 ,, 8,04%

3-Anilino-4-amino-1-méthoxy-naphtalène (XV).

Nous avons préparé le 4-benzène-azo-1-méthoxy-naphtalène (XIV)¹⁾ en traitant par le sulfate de méthyle une solution de 4-benzène-azo-naphtol-1 dans la soude caustique diluée, en excès; la substance a été purifiée par cristallisation dans l'alcool méthylique dilué.

On dissout 10 gr. de 4-benzène-azo-1-méthoxy-naphtalène dans 20 cm³ d'alcool et ajoute 18 gr. de chlorure d'étain (II); on chauffe légèrement pour amorcer la réaction et laisse réagir pendant une demi-heure environ, en agitant de temps en temps; la solution se décolore. On filtre, ajoute un mélange de 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 40 cm³ d'eau, puis laisse reposer quelques heures; le *chlorhydrate* de 3-anilino-4-amino-1-méthoxy-naphtalène se dépose en cristaux incolores. Rendement: 6,5 gr., soit 55 %.

Pour mettre l'amine en liberté, on traite le chlorhydrate par l'ammoniaque concentrée, puis on cristallise dans l'alcool dilué.

Paillettes presque incolores, à reflets violacés (cette couleur résulte vraisemblablement d'une oxydation superficielle), fondant à 182° avec décomposition.

2,850 mgr. subst. ont donné 0,272 cm³ N₂ (17°, 720 mm.)

C₁₇H₁₆ON₂ Calculé N 10,61 Trouvé N 10,64%

3-Anilino-4-benzoylamino-1-méthoxy-naphtalène (XVI).

On broie très finement 6 gr. de chlorhydrate de 3-anilino-4-amino-1-méthoxy-naphtalène avec 15 cm³ de potasse caustique à 10 % et introduit, goutte à goutte, 5 cm³ de chlorure de benzoyle, en agitant

¹⁾ Zincke et Bindewald, B. 17, 3029 (1884); Woroschow, C. 1916, II, 261.

énergiquement; finalement, on ajoute encore un peu de potasse caustique; on essore le précipité, broie avec quelques cm³ de potasse caustique, essore et lave à l'eau. Rendement: 6,5 gr., soit 90 %. On cristallise dans l'alcool méthylique dilué.

Aiguilles presque incolores, fondant à 195°, solubles dans les dissolvants usuels.

3,678 mgr. subst. ont donné 0,248 cm³ N₂ (19°, 720 mm.)

C₂₄H₂₀O₂N₂ Calculé N 7,61 Trouvé N 7,46%

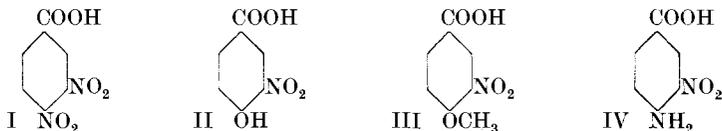
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

53. Contribution à l'étude de l'acide 3,4-dinitro-benzoïque

par Henri Goldstein et Roland Voegeli.

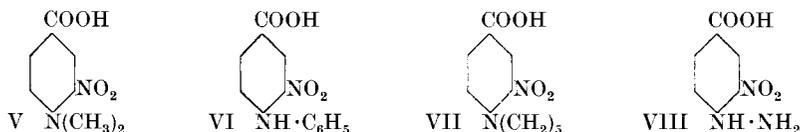
(9 II 43)

Comme l'acide 3,4-dinitro-benzoïque (I) contient deux groupes nitro en position ortho l'un par rapport à l'autre, il était à prévoir que l'un de ces groupes serait mobile. Mais, bien que la substance soit connue depuis longtemps¹⁾, nous n'avons trouvé aucune indication à ce sujet. Nous avons entrepris l'étude de la question et nous avons, en effet, constaté que le groupe nitro situé en position 4 est mobile et peut être remplacé directement par d'autres substituants.



Ainsi, lorsqu'on chauffe l'acide 3,4-dinitro-benzoïque avec de la soude caustique diluée, au bain-marie, le groupe nitro situé en 4 est éliminé sous forme de nitrite de sodium et on obtient l'acide 3-nitro-4-oxy-benzoïque (II). De même, l'action du méthylate de sodium sur l'acide dinitré conduit à l'acide 3-nitro-4-méthoxy-benzoïque (III).

Sous l'action de l'ammoniaque, l'acide dinitré se transforme en acide 3-nitro-4-amino-benzoïque (IV). Avec la diméthylamine, l'aniline et la pipéridine, on obtient respectivement les composés V, VI et VII.



¹⁾ *Claus et Halberstadt*, B. 13, 815 (1880).