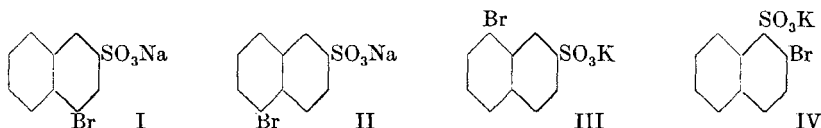


70. Contribution à l'étude des acides bromo-naphtalène-sulfoniques

par Roger Mercanton¹⁾ et Henri Goldstein.

(27. III. 45.)

L'acide 4-bromo-naphtalène-2-sulfonique était inconnu; nous décrivons la préparation de son sel sodique (I), à partir de l'acide sulfonique aminé correspondant (réaction de *Sandmeyer*), et de quelques autres dérivés. D'autre part, nous apportons quelques compléments à l'étude des dérivés des acides 5,2-, 8,2- et 2,1-bromo-naphtalène-sulfoniques; ici encore, nous avons pris comme point de départ les acides sulfoniques aminés correspondants.



Le 5-bromo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (II) avait déjà été obtenu, par la même méthode, par *Cohen, Cook, Hewett et Girard*²⁾; mais ces auteurs n'avaient préparé aucun autre dérivé. D'autre part, *Cumming et Muir*³⁾ ont préparé le 2-bromo-1-sulfonate de potassium (IV) et quelques autres dérivés. En outre, *Salkind et Belikowa*⁴⁾ ont obtenu, par bromuration de l'acide naphtalène- β -sulfonique, un mélange des acides 5,2- et 8,2-naphtalène-sulfoniques; ils ont isolé ces deux acides et en ont préparé un certain nombre de dérivés, en particulier les sels II et III; la position de l'atome de brome a été établie par transformation des deux acides en dibromo-naphtalènes correspondants, sous l'action du pentabromure de phosphore.

De notre côté, nous avons contrôlé la constitution des composés I—IV en les transformant en dibromo-naphtalènes correspondants, d'après la méthode décrite dans des cas analogues par *Beattie et Whitmore*⁵⁾ (formation intermédiaire des acides sulfiniques, puis des composés organo-mercuriels correspondants).

¹⁾ Extrait de la thèse de *Roger Mercanton*, Lausanne, 1937. Quelques vérifications ont été effectuées en collaboration avec *M. Walter Hohenstein*.

²⁾ Soc. 1934, 656.

³⁾ J. Roy. techn. Coll. 3, 562 (1936); C. 1936, II, 973. Notre travail, dont le début date de 1935, était déjà en cours lorsque ce mémoire a paru.

⁴⁾ C. 1936, I, 4431.

⁵⁾ Soc. 1934, 50.

Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

Afin d'éviter des répétitions, nous nous bornerons à indiquer les modes opératoires détaillés dans le cas des dérivés 4,2; sauf indication contraire, les dérivés correspondants des autres séries ont été obtenus et purifiés de la même façon et ils présentent des solubilités analogues.

4-Bromo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (I).

On dissout 22,3 gr. d'acide 4-amino-naphtalène-2-sulfonique¹⁾ dans 120 cm³ d'eau et 4 gr. de soude caustique, puis on ajoute, en agitant énergiquement, 40 cm³ d'acide bromhydrique à 40%; l'acide précipite à l'état finement divisé. On introduit, par petites portions et en l'espace d'un quart d'heure, une solution de 7 gr. de nitrite de sodium dans 15 cm³ d'eau, en évitant que la température dépasse 5° (l'appareil est muni d'un agitateur mécanique et plonge dans un mélange réfrigérant); puis on agite encore pendant un quart d'heure et ajoute finalement une petite quantité d'urée, afin de décomposer l'acide azoteux en excès.

On dissout, d'autre part, 15 gr. de bromure de cuivre(I) dans 80 cm³ d'acide bromhydrique à 40% et introduit, par petites portions, la suspension du diazoïque, en agitant et en maintenant la température à 70° par chauffage au bain-marie; il se produit un vif dégagement d'azote; on chauffe encore à 75—80° pendant une demi-heure, puis on précipite le produit par addition de chlorure de sodium solide. Rendement: 22 gr., soit 71%. On recristallise dans une petite quantité d'eau bouillante, alcalinisée par la soude caustique, en présence de noir animal.

Paillettes presque incolores, très solubles dans l'eau bouillante, beaucoup moins solubles à froid. Pour l'analyse, la substance a été recristallisée à plusieurs reprises dans une petite quantité d'eau bouillante, puis séchée à 110—120°.

4,192 mgr. subst. ont donné 0,959 mgr. Na₂SO₄
C₁₀H₈O₃BrSNa Calculé Na 7,44 Trouvé Na 7,41%

4-Bromo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

On dissout 62 gr. de sel de sodium dans 200 cm³ d'eau chaude et ajoute 40 gr. de nitrate d'argent dissous dans 100 cm³ d'eau; on essore après refroidissement, lave avec un peu d'eau et sèche à 80°. Rendement: 68 gr., soit 86%. Le produit brut a été utilisé tel quel pour la préparation des éthers-sels.

4-Bromo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

On chauffe à l'ébullition, à reflux, pendant une heure 20 gr. de sel d'argent, 200 cm³ de benzène sec et 10 gr. d'iodure de méthyle, puis on élimine l'iodure d'argent par filtration et évapore la solution benzénique à sec. On cristallise dans le tétrachlorure de carbone. Rendement: 11 gr., soit 73%.

Petites aiguilles aplaties presque incolores, fondant à 132°, solubles à froid dans l'acétone, le chloroforme, le benzène et le toluène, à chaud dans l'alcool et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

4,097 mgr. subst. ont donné 6,606 mgr. CO₂ et 0,956 mgr. H₂O
C₁₁H₉O₃BrS Calculé C 43,87 H 3,01%
 Trouvé „ 44,00 „ 2,61%

4-Bromo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

On traite 20 gr. de sel d'argent par 12 gr. d'iodure d'éthyle, en procédant de la même manière que pour l'éther méthylrique correspondant. Rendement: 10 gr., soit 64%.

¹⁾ Voir Helv. 28, 320 (1945), note ³⁾.

— Aiguilles aplaties presque incolores, fondant à 90°; les solubilités dans les divers solvants sont analogues à celles de l'éther méthylique.

4,514 mgr. subst. ont donné 7,613 mgr. CO₂ et 1,453 mgr. H₂O

C₁₂H₁₁O₃BrS Calculé C 45,72 H 3,52%

 Trouvé „ 46,02 „ 3,60%

4-Bromo-naphtalène-2-sulfochlorure.

On mélange 50 gr. de sel de sodium, soigneusement séché et pulvérisé, avec 50 gr. de pentachlorure de phosphore; il se produit un dégagement de chaleur et la masse se liquéfie; après refroidissement, on verse le mélange, par petites portions, sur de la glace pulvérisée et broie soigneusement; après fusion de la glace, on essore, délaie à nouveau dans de l'eau glacée, essore, puis sèche sur une assiette poreuse. Rendement: 49 gr., soit 99%. On purifie en cristallisant, à plusieurs reprises, dans le tétrachlorure de carbone. — Prismes presque incolores, fondant à 112,5°, solubles à froid dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme et l'acétone, à chaud dans le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans l'éther de pétrole.

0,1990 gr. subst. ont donné 0,1540 gr. BaSO₄

C₁₀H₈O₂ClBrS Calculé S 10,49 Trouvé S 10,63%

4-Bromo-naphtalène-2-sulfamide.

On introduit 25 gr. de sulfochlorure, bien pulvérisé, dans un mélange de 125 cm³ d'ammoniaque concentrée et 125 cm³ d'alcool, puis on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. On dilue ensuite avec de l'eau et essore après refroidissement. Rendement: 22 gr., soit 94%. On purifie par cristallisation dans l'alcool. — Aiguilles et paillettes incolores, fondant à 183,5°, solubles à froid dans l'acétone, à chaud dans l'alcool, le benzène et le toluène, moins facilement solubles dans l'éther, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

0,5961 gr. subst. ont exigé 20,52 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C₁₀H₈O₂NBrS Calculé N 4,90 Trouvé N 4,82%

4-Bromo-naphtalène-2-sulfanilide.

On introduit, par petites portions, 25 gr. de sulfochlorure en poudre fine dans 25 cm³ d'aniline, en chauffant au bain-marie; on continue le chauffage pendant une demi-heure, en remuant avec une baguette de verre. Après refroidissement, la masse est broyée avec de l'acide chlorhydrique très dilué, en excès, afin d'éliminer l'aniline, puis essorée et lavée à l'eau. Rendement: 28 gr., soit 94%. On purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. — Aiguilles incolores, fondant à 172°, solubles à froid dans l'acétone, à chaud dans l'alcool, le benzène, le toluène et le chloroforme, très peu solubles dans l'éther et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

0,4480 gr. subst. ont exigé 12,46 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C₁₆H₁₂O₂NBrS Calculé N 3,87 Trouvé N 3,90%

5-Bromo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (II).

Nous avons traité l'acide 5-amino-naphtalène-2-sulfonique d'après le mode opératoire décrit pour l'isomère 4,2; le composé II étant beaucoup moins soluble dans l'eau froide que l'isomère I, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure de sodium pour provoquer sa précipitation. Rendement: 74%¹⁾. — Paillettes incolores.

¹⁾ *Cohen, Cook, Hewett et Girard*, loc. cit., ont utilisé la même méthode, mais ces auteurs indiquent un rendement beaucoup plus faible. *Salkind et Belikowa*, loc. cit., ont obtenu le même composé à partir de l'acide naphtalène-β-sulfonique, par bromuration.

0,2705 gr. subst. ont donné 0,1636 gr. AgBr
 0,1668 gr. subst. ont donné 0,1261 gr. BaSO₄
 C₁₀H₆O₃BrSNa Calculé Br 25,85 S 10,14%
 Trouvé ,, 25,74 ,, 10,38%

5-Bromo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

Obtenu d'après la même méthode que l'isomère 4,2, mais en travaillant en solution plus diluée. Rendement: 96%.

5-Bromo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

Aiguilles aplaties et paillettes incolores, fondant à 110°.

5,766 mgr. subst. ont donné 9,37 mgr. CO₂ et 1,60 mgr. H₂O
 C₁₁H₉O₃BrS Calculé C 43,87 H 3,01%
 Trouvé ,, 44,35 ,, 3,11%

5-Bromo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

Paillettes incolores, fondant à 125°.

6,122 mgr. subst. ont donné 10,28 mgr. CO₂ et 1,91 mgr. H₂O
 C₁₂H₁₁O₃BrS Calculé C 45,72 H 3,52%
 Trouvé ,, 45,82 ,, 3,49%

5-Bromo-naphtalène-2-sulfochlorure.

Aiguilles aplaties incolores, fondant à 100° (*Salkind* et *Belikowa* indiquent 96°).

0,2190 gr. subst. ont donné 0,1683 gr. BaSO₄
 C₁₀H₆O₂ClBrS Calculé S 10,49 Trouvé S 10,56%

5-Bromo-naphtalène-2-sulfamide.

Paillettes fondant à 225° (*Salkind* et *Belikowa* indiquent 219—220°); les solubilités dans les divers dissolvants sont plus faibles que celles de l'isomère 4,2.

0,4514 gr. subst. ont exigé 15,64 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)
 C₁₀H₈O₂NBrS Calculé N 4,90 Trouvé N 4,85%

5-Bromo-naphtalène-2-sulfanilide.

Petits prismes incolores, fondant à 207,5°; les solubilités dans les divers dissolvants sont plus faibles que celles de l'isomère 4,2.

0,8919 gr. subst. ont exigé 23,63 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)
 C₁₆H₁₂O₂NBrS Calculé N 3,87 Trouvé N 3,71%

8-Bromo-naphtalène-2-sulfonate de potassium (III).

Nous avons traité l'acide 8-amino-naphtalène-2-sulfonique d'après le mode opératoire décrit pour l'isomère 4,2, mais en remplaçant l'hydroxyde, le nitrite et le chlorure de sodium par les composés correspondants du potassium. Rendement: 61%. — Petits prismes incolores, très solubles dans l'eau bouillante, assez facilement dans l'eau froide¹⁾.

0,2482 gr. subst. ont donné 0,1460 gr. AgBr
 0,2496 gr. subst. ont donné 0,1777 gr. BaSO₄
 C₁₀H₆O₃BrSK Calculé Br 24,57 S 9,86%
 Trouvé ,, 25,03 ,, 9,78%

¹⁾ *Salkind* et *Belikowa*, loc. cit., ont obtenu le même composé à partir de l'acide naphtalène-β-sulfonique, par bromuration.

8-Bromo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

Obtenu à partir du sel de potassium correspondant, d'après la méthode décrite pour l'isomère 4,2. Rendement: 88%.

8-Bromo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

Tables incolores, fondant à 97°.

5,492 mgr. subst. ont donné 8,86 mgr. CO₂ et 1,53 mgr. H₂O

C ₁₁ H ₉ O ₃ BrS	Calculé C	43,87	H	3,01%
	Trouvé „	44,02	„	3,12%

8-Bromo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

Aiguilles aplaties et paillettes incolores, fondant à 92,5°.

4,825 mgr. subst. ont donné 8,14 mgr. CO₂ et 1,50 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₁₁ O ₃ BrS	Calculé C	45,72	H	3,52%
	Trouvé „	46,04	„	3,48%

8-Bromo-naphtalène-2-sulfochlorure.

Longues aiguilles aplaties incolores, fondant à 120—121,5° (*Salkind* et *Belikowa* indiquent la même température).

0,2369 gr. subst. ont donné 0,1808 gr. BaSO₄

C ₁₀ H ₆ O ₂ ClBrS	Calculé S	10,49	Trouvé S	10,48%
---	-----------	-------	----------	--------

8-Bromo-naphtalène-2-sulfamide.

Longues aiguilles incolores, fondant à 193° (*Salkind* et *Belikowa* indiquent 187 à 188°).

0,5090 gr. subst. ont exigé 17,38 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C ₁₀ H ₈ O ₂ NBrS	Calculé N	4,90	Trouvé N	4,78%
--	-----------	------	----------	-------

8-Bromo-naphtalène-2-sulfanilide.

Paillettes incolores, fondant à 170°.

0,8898 gr. subst. ont exigé 24,24 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C ₁₀ H ₁₂ O ₂ NBrS	Calculé N	3,87	Trouvé N	3,82%
---	-----------	------	----------	-------

2-Bromo-naphtalène-1-sulfonate de potassium (IV).

Nous avons traité l'acide 2-amino-naphtalène-1-sulfonique d'après le même mode opératoire que l'isomère 8,2. Rendement: 70%. — Petits cristaux incolores, très solubles dans l'eau bouillante, beaucoup moins solubles à froid¹⁾.

0,2887 gr. subst. ont donné 0,1702 gr. AgBr

0,1859 gr. subst. ont donné 0,1360 gr. BaSO₄

C ₁₀ H ₆ O ₃ BrSK	Calculé Br	24,57	S	9,86%
	Trouvé „	25,09	„	10,05%

2-Bromo-naphtalène-1-sulfonate d'argent.

Obtenu à partir du sel de potassium correspondant, d'après la méthode décrite pour l'isomère 4,2. Rendement: 87%.

¹⁾ *Cumming* et *Muir*, loc. cit., ont préparé ce composé d'après un mode opératoire presque identique.

2-Bromo-naphtalène-1-sulfonate de méthyle.

Tablettes allongées incolores, fondant à 93°.

5,691 mgr. subst. ont donné 9,17 mgr. CO₂ et 1,54 mgr. H₂O

C ₁₁ H ₉ O ₃ BrS	Calculé C	43,87	H	3,01%
	Trouvé „	43,97	„	3,03%

2-Bromo-naphtalène-1-sulfonate d'éthyle.

Aiguilles aplaties incolores, fondant à 65,5°.

5,307 mgr. subst. ont donné 8,88 mgr. CO₂ et 1,68 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₁₁ O ₃ BrS	Calculé C	45,72	H	3,52%
	Trouvé „	45,66	„	3,54%

2-Bromo-naphtalène-1-sulfochlorure.

Prismes incolores, fondant à 98° (*Cumming* et *Muir* indiquent 97°).

0,2716 gr. subst. ont donné 0,2110 gr. BaSO₄

C ₁₀ H ₈ O ₂ ClBrS	Calculé S	10,49	Trouvé S	10,67%
---	-----------	-------	----------	--------

2-Bromo-naphtalène-1-sulfamide.

Petites aiguilles incolores, fondant à 145° (*Cumming* et *Muir* indiquent 140°).

0,5871 gr. subst. ont exigé 20,24 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C ₁₀ H ₈ O ₂ NBrS	Calculé N	4,90	Trouvé N	4,83%
--	-----------	------	----------	-------

2-Bromo-naphtalène-1-sulfanilide.

Petits prismes incolores, fondant à 144°.

0,9646 gr. subst. ont exigé 25,48 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C ₁₆ H ₁₂ O ₂ NBrS	Calculé N	3,87	Trouvé N	3,70%
---	-----------	------	----------	-------

Transformation des acides bromo-naphtalène-sulfoniques en dibromo-naphtalènes¹⁾.

On chauffe à une température un peu inférieure au point d'ébullition un mélange de 1 gr. de sulfite acide de sodium, 1,2 gr. de soude caustique et 50 cm³ d'eau, puis on introduit, par petites portions et en agitant énergiquement, 3 gr. de bromo-naphtalène-sulfochlorure; la solution est filtrée à chaud, puis acidifiée par l'acide sulfurique à 60%; l'acide bromo-naphtalène-sulfonique cristallise par refroidissement; on essore et lave à l'eau froide.

On dissout 5,5 gr. d'acide bromo-naphtalène-sulfonique dans la quantité juste nécessaire de soude caustique à 30% et introduit cette solution dans un mélange de 6 gr. de chlorure de mercure (II) et 150 cm³ d'eau, en chauffant à l'ébullition et agitant énergiquement; le chlorure bromonaphtyl-mercurique précipite et il se produit un dégagement d'anhydride sulfureux; lorsque ce dégagement est terminé, on essore à chaud et lave à l'eau bouillante.

A un mélange de 4,4 gr. de composé mercuriel et 75 cm³ d'alcool, chauffé à reflux, on ajoute par petites portions une solution contenant 1,6 gr. de brome et 1,2 gr. de bromure de potassium; le composé mercuriel entre peu à peu en solution; on filtre à chaud, concentre à petit volume et précipite par addition d'eau; on cristallise dans l'alcool dilué.

¹⁾ Nous avons utilisé les modes opératoires décrits dans des cas analogues par *Beattie* et *Whitmore*, *Am. Soc.* **55**, 1567 (1933) et *Soc.* **1934**, 50; voir aussi *Organic Syntheses*, Collective volume **1**, 7, 505 et 120 (1932).

A partir des 4,2-, 5,2-, 8,2- et 2,1-bromo-naphtalène-sulfochlorures, nous avons obtenu respectivement les composés suivants:

4,2 = 1,3-dibromo-naphtalène, p. de f. 64° (littérature¹): 64°)

5,2 = 1,6-dibromo-naphtalène, p. de f. 57° (littérature²): 56°)

8,2 = 1,7-dibromo-naphtalène, p. de f. 75° (littérature¹): 75°)

2,1 = 1,2-dibromo-naphtalène, p. de f. 67° (littérature¹): 67—68°).

Nutley, N. J., Research Laboratories of
Hoffmann-La Roche Inc., et Lausanne,
Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

71. Etude critique des réactifs des cations.

15. Réactifs des cations de l'indium

par P. Wenger et R. Duckert

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi).

(27 III 45)

Faisant suite aux études récemment parues sur les terres rares et l'uranium³), nous donnons ici les résultats qui concernent l'indium.

Bien que la littérature n'offre pas beaucoup de possibilités, nous avons pu choisir des réactifs précis et de spécificité assez grande pour que nous puissions les recommander. Il faut cependant faire remarquer qu'il est à peu près exclu de distinguer l'un de l'autre le gallium et l'indium, sans recourir à des méthodes de séparation quantitative.

Nous nous sommes référés, comme d'habitude, à la liste des réactifs publiée par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux (Premier Rapport), ainsi qu'à la littérature publiée au cours des années 1937 à 1943.

Nos principes critiques ont été les mêmes que précédemment pour les études 1 à 14.

1. *Réactifs des ions de l'indium dont nous ne recommandons pas l'emploi.*

¹) Cf. *Beilstein*, *Org. Chem.*, 4. Aufl., 5, 549.

²) Cf. *Beilstein*, *Erstes Erg.-werk*, 5, 263; il s'agit d'une donnée de *Forsling* (1891). D'après *Claus* et *Philippson*, *J. pr.* [2] 43, 51 (1891), le p. de f. est 61°; d'autre part, *Armstrong* et *Rossiter*, *Ch. Z.* 16, 114 (1892), indiquent 57° (?).

³) *Helv.* 28, 274 et 291 (1945).