No d'ordr∉ :
57

THÈSES

PRESENTELS

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIFNCES PHYSIQUES

PAR

Alfred LEMAN

Maître de C nférences à la Faculté libre des Sciences, Professeur de Chimie Organique à l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles

1 re THÈSE. RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES NAPHTOLS.

2º THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Février 1938 devant la Commission d'examen.

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

57

No D'ORDRE: THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIE

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alfred LEMAN

Maitre de Conférences à la Faculté libre des Sciences. Professeur de Chimie Organique à l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles

1 re THÈSE. - Recherches dans la série des naphtols.

26 THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le U Février 1938 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON Président.

PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

	MM.
Doyen	MAIGE, Professeur de Botanique générale et appliquée.
Assesseur	PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie.
Professeurs honoraires .	HALLEZ. CHATELET. BARROIS. BRUHAT. FOSSE. PASCAL. PAUTHENIER. BÉGHIN. CHAZY. PARISELLE FLEURY. SWYNGEDAUW. MALAQUIN. JOUNIAUX.
Maitre de Gonférences honoraire	QUINET.
Professeurs	GAMBIER Calcul différentiel et intégral. BERTRAND Paléobotanique. LERICHE Géologie générale et Géographie physique. DEHORNE Zoologie générale et appliquée. CHAUDRON Chimie appliquée à l'industric et à l'agriculture. KAMPÉ DE FÉRIET. Mécanique des fluides. CHAPELON Analyse supérieure et Calcul des probabilités. GALLISSOT Mathématiques appliquées et Astronomie. CAU Physique générale. LAMBREY Radiotélégraphie. MAZET Mécanique rationnelle et Mécanique expérimentale. DOLLÉ Hydrogéologie. DUPARQUE Pétrographie des roches combustibles ROUELLE Physique et Electricité industrielles. LEFEBVRE Chimie appliquée et Chimie de la houille. HOCQUETTE Biologie végétale et agricole.
Professeur sans chaire	FRANÇOIS Chimie générale.
Maîtres de conférences Chargés de cours	DECARRIERE Chimie générale. MARTINOT- LAGARDE Mécanique des fluides. ESCLANGON Physique. HEIM DE BALSAC. Zoologie. HOCHARD Physique. DUTERTRE Géologie générale et Géographie physique. WIEMANN Chimie générale.
Chef du Secrétariat.	MILE BLANCARD DE LERY.
Secretariai Secretaire honoraire	LEBRUN.

A MA FAMILLE

Hommage affectueux.

A Monsieur le Chanoine Léon PALFRAY

Professeur de Chimie Organique à l'Institut Catholique de Paris

Témoignage de reconnaissance

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES NAPHTOLS

Par M. l'abbé A. LEMAN

INTRODUCTION

Un des problèmes fondamentaux de la Chimie consiste à trouver les relations qui lient les propriétés physiques ou chimiques à la composition et à la structure des molécules.

Ainsi dans le phénol, C⁶H⁵—OII, on distingue les propriétés de l'hydrogène phénolique, celles de l'hydroxyle et celles des hydrogènes nucléaires. On classe ainsi clairement les propriétés fondamentales du phénol, et ses possibilités de réaction.

Dans le groupe des naphtols, une complication surgit du fait que, par la présence d'un second noyau, les propriétés ne sont plus les mêmes suivant la position relative de l'hydroxyle, et les deux naphtols isomères α et β se différencient nettement par tout un ensemble de propriétés physiques et chimiques.

Nous avions pensé qu'un dérivé dihydroxylé du naphtalène pourrait nous permettre d'étudier, sur la même molécule, les propriétés relatives des hydroxyles dans les deux positions α et β . Et le dihydroxy-i-j-naphtalène (1) où les deux hydroxyles, non seulement occupent les positions α et β , mais encore sont fixés sur des noyaux différents, nous 2 A. LEMAN

avait paru tout à fait approprié à l'étude de ce problème, qui se présentait en termes très nets:

- 1° Comparer les réactivités relatives des hydroxyles en α et en β dans des réactions d'acidylation, qui peut-être nous donneraient sélectivement les dérivés soit α , soit β , ou du moins nous les donneraient avec des vitesses suffisamment différenciées pour qu'on puisse les mesurer et les comparer;
- 2° Comparer les réactivités relatives des atomes d'hydrogène nucléaires, sous l'influence des hydroxyles α et β , dans des réactions de substitution, telles que nitrosation, copulation avec les diazoïques, halogénation, etc.

Mais nous nous sommes heurté, dès l'abord, à une difficulté que nous n'avons pu encore surmonter : la complexité extrême des mélanges d'isomères obtenus. Nous avons donc été obligé de ramener le problème à l'étude des termes plus simples, c'est-à-dire à commencer par étudier, sur les naphtols eux-mêmes, les réactions que nous nous proposions d'appliquer au dihydroxy 1-7 (1).

Et quel que soit le nombre de travaux déjà consacrés à ce sujet, nous nous sommes aperçu que bien des points méritaient d'être repris et complétés. Eclairé par ces résultats, nous avons repris l'étude du dihydroxy 1-7, et aussi comparativement celle de deux de ses isomères relativement accessibles, l'un, α-α, le 1-5 (II), et l'autre, β-β, le 2-7 (III).

⁽¹⁾ Nota: nous employons cette expression abrégée « dihydroxy », en évitant celles de dinaphtol ou binaphtol, à cause de l'équivoque possible avec les corps à deux noyaux naphtaléniques.

Il nous a fallu tout d'abord nous appliquer à la préparation d'une matière première suffisamment pure. Vu l'impossibilité de nous procurer le dihydroxy 1-7, nous avons étudié systématiquement sa préparation à partir d'acides naphtol-sulfoniques (¹) et, à cette occasion, la mobilité du groupe sulfo dans ces dérivés. Nous avons remplacé par un hydroxyle, au moyen de la fusion alcaline, le groupe sulfo en α de l'acide crocéique, — ou acide naphtol-2-sulfonique-8 (IV) —, et par un atome d'hydrogène, au moyen de l'hydrolyse acide, le groupe sulfo en β de l'acide dioxy G, ou acide dihydroxy-1-7-naphtalène-sulfonique-3 (V). Ce sera l'objet de notre première partie.

Dans une seconde partie, allant du simple au complexe, nous étudierons les réactions d'acidylation des naphtols α et β, en comparant la facilité de formation des esters soit acétiques, soit benzoïques; ce qui nous a conduit à mettre au point une méthode de dosage des naphtols par acétylation pyridinique. Puis nous chercherons dans quelle mesure ces réactions peuvent être étendues aux dérivés dihydroxylés, spécialement au 1-7; au cours de ces recherches, nous avons trouvé une méthode de dosage de ces dérivés par benzoylation pyridinique.

Dans la troisième partie, nous essaierons de comparer la mobilité des hydrogènes nucléaires, soit dans la formation de colorants nitrosés et azoïques, soit dans l'halogénation. Comme on le verra, nous avons pu, à cette occasion, préciser le dosage bromométrique des naphtols α et β , et mettre en

⁽¹⁾ Ces matières premières nous ont été gracieusement fournies par la maison Kuhlmann, à qui nous adressons nos sincères remerciements.

évidence, pour le dihydroxy 1-7, la formation de dérivés d'oxydation, et non de substitution, sous l'action des halogènes.

Notre travail se divisera donc de la manière suivante :

Première partie. — Mobilité du groupe sulfo dans les acides naphtol-sulfoniques.

Chapitre premier. — Fusion alcaline de l'acide crocéique.

Chapitre II. - Hydrolyse acide de l'acide dioxy G.

Deuxième partie. — Réactivité comparée des hydroxyles naphtoliques α et β.

Chapitre premier. — Caractérisation et propriétés du dihydroxy 1-7 naphtalène.

Chapitre II. - Acétylation comparée des naphtols.

Chapitre III. — Benzoylation comparée des naphtols.

Troisième partie. — Recherches sur la substitution des atomes d'hydrogène nucléaires.

Chapitre premier. — Nitrosation et copulation du dihydroxy-1-7-naphtalène.

Chapitre II. — Halogénation des naphtols et du dihydroxy-1-7-naphtalène.

Il nous est très agréable d'exprimer notre affectueuse reconnaissance à M. le Chanoine L. Palfray, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire de l'Institut Catholique de Paris, et nous initier à la recherche scientifique; ainsi qu'à nos maîtres de l'Université Catholique de Lille, à qui nous devons notre première formation scientifique, et que nous remercions de leur bienveillant et cordial appui.

Que M. le Professeur Chaudron veuille bien agréer l'expression de nos très respectueux remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter la présidence de cette thèse.

PREMIÈRE PARTIE

MOBILITÉ DU GROUPE SULFO DANS LES ACIDES NAPHTOLSULFONIQUES

CHAPITRE PREMIER

FUSION ALCALINE DE L'ACIDE CROCÉIQUE (ACIDE NAPHTOL-2-SULFONIQUE-8)

Le remplacement, dans les acides sulfoniques aromatiques, du groupe sulfo par l'hydroxyle est une opération classique, industrielle.

La fusion alcaline des différents acides sulfoniques dérivés du naphtalène se fait plus ou moins facilement suivant la position du groupe sulfo : en général, elle est beaucoup plus facile en α qu'en β (').

D'autre part, dans les acides naphtolsulfoniques, on a remarqué (2) que si la fonction naphtol est en α , le groupe sulfo 8 est plus facilement déplacé que le 5, les groupes 2 et 4 résistent; si la fonction naphtol est en β , le sulfo β ou 5 est plus facilement remplacé que le 8, de même le groupe sulfo 7 plus facilement que le 6.

La fusion alcaline de l'acide crocéique (acide naphtol-2-sulfonique-8) est donc assez difficile. Elle a été ré ilisée pour

⁽¹⁾ Cf. Winthen, Patente der Organischen Chemie, 1 (1908), 739.
(2) Cf. Thomps, Dictionary of Applied Chemistry, Longmans Green,

^[4] CI. THOMPE, Dictionary of Applied Chemistry, Longmans Green, London, 4 (1928), 501. Nous renverrons souvent à cet ouvrage, au cours de notre étude.

la première fois par Emmert (1), dans la potasse en fusion, et signalée de nouveau par Morgan et Vining (2) qui, utilisant KOH vers 2450-2550, obtiennent un rendement de 40 o/o.

Nous avons effectué de nombreux essais: d'abord avec NaOH, l'alcali des fusions industrielles, — puis avec KOH, à cause du mauvais rendement obtenu avec NaOH, — enfin avec le mélange NaOH + KOH. Nous avons utilisé deux sortes d'autoclaves, des autoclaves de 1 ou 2 litres en fonte spéciale (3), puis un autoclave de 1 litre à revêtement d'argent (4). Tous sont chauffés au bain d'huile, et sont munis de manomètre, gaine thermométrique et agitateur mécanique.

Article premier. - Fusion avec NaOH.

Dans notre première série d'essais (autoclave en fonte), la durée du chauffage était assez longue. Nous avons recueilli des résines verdâtres, et très peu de dihydroxy 1-7 (10 o/o dans l'essai 3). De plus, surtout dans l'essai 4, nous avons isolé un peu de corps blanc grisâtre, soluble dans l'eau bouillante et précipitant de suite au refroidissement, ayant une odeur phénolique comparable à celle du β naphtol, et fondant à 121°-122° (fusion mélangée avec le β naphtol, pas de dépression). N'ayant pas retrouvé ce résultat dans nos essais en autoclave argenté, nous ne pouvons conclure à la formation de β naphtol; résultat inattendu, NaOH provoquerait le remplacement d'un groupe sulfo par l'hydrogène, alors que KOH donnerait la réaction normale. On connaît des exemples d'un pareil remplacement: l'acide dihydroxy-

⁽¹⁾ A. EMMERT, Ann. Chem., 241 (1887), 371.

⁽²⁾ MORGAN et VINING, J. Chein. Soc. London, 119 (1921), 1709.

⁽³⁾ M. A. Wahl, Directeur du Laboratoire de la S. M. C., les a mis gracicusement à notre disposition; nous lui adressons nos très respectueux remerciements.

⁽¹⁾ Nous l'avons fait construire spécialement chez Danto-Rogeat,

2-3-naphtalène-sulfonique-6 fournit, par action de NaOH à 300°-325°, le dihydroxy 2-3 (1).

Dans notre deuxième série d'essais (autoclave argenté), on constate, à température assez élevée, une baisse rapide de la pression. Dans la 10° fusion (voir les courbes), la pression maximum est de 15 kg. 75, pour $t=228^{\circ}$. A froid, le produit de cette 10° opération se présente sous la forme d'un culot très dur, de couleur brun-rouge. Après neutrali-

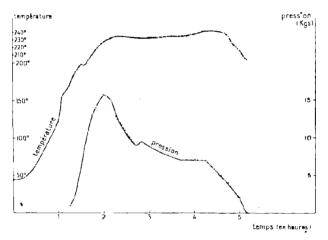


Fig. 1. - 10º fusion sodique de l'acide crocéique.

sation, on retire environ 16 g. 5 de dihydroxy 1-7 (rendement, 22 o/o), et 2 g. d'un corps jaune, à odeur forte. Par l'iode, on dose le sulfite présent dans le filtrat, soit o mol. 196 (40,8 o/o de la quantité théorique). On récupère enfin 53 g. de sel crocéique non transformé.

Par la fusion alcaline, le groupe sulfo des acides sulfoniques est éliminé sous forme de sulfite alcalin, et, théoriquement, le nombre de molécules de sulfite formées devrait

⁽¹⁾ D. R. P. 57525, Frdt., 3, 495.

8 A. LEMAN

égaler celui du dihydroxy 1-7. Pratiquement, ces nombres sont différents, et d'ailleurs toujours inférieurs à ceux qu'exigerait une réaction intégrale, à cause, d'une part, de l'oxydation du sulfite, et, d'autre part, de la résinification d'une partie du dihydroxy 1-7.

De nos essais, nous tirons les constatations suivantes :

1º La réaction ne commence qu'à une température assez élevée: après un chauffage de 40 minutes à 229º, le rendement est très faible, 5 o/o en sulfite de sodium, et un maximum de 4 o/o en dihydroxy 1-7 (essai 6), tandis qu'à 232°-242° et après un chauffage de 155 minutes, le rendement est monté à 40 o/o en sulfite et 22 o/o en dihydroxy 1-7.

2º Le produit formé est surtout le dihydroxy-1-7-naphtalène, à côté d'un corps à odeur phénolique très forte.

Fusion sodique à l'air libre (capsule d'argent), en agitant constamment.

A cause de la difficulté d'atteindre, en autoclave, une température suffisamment élevée, nous avons effectué nos derniers essais dans une capsule d'argent. Dans l'essai 11, nous avons ajouté le sel crocéique peu à peu, vers 100°-130° Il se mouille difficilement. Vers 160°, l'ensemble durcit en petits blocs très durs, de couleur blanc grisâtre (il semble y avoir hydratation d'un produit colloïdal). Vers 250°, la masse devient fluide, et passe peu à peu au brun chocolat (formation de sulfite).

Aussi, dans l'essai 12, avons-nous utilisé une quantité d'eau plus importante, afin que l'hydratation soit complète. Vers 140°, le tout se prend en une masse brun clair, assez fluide, formée de grains mal liés ensemble, qui, dans la suite, durcit et s'éclaircit (à 160°, jaune grisâtre). Entre 260 et 305°, on constate une formation très abondante de sulfite (surtout vers 295°), et la masse redevient presque liquide.

La réaction a été surtout complète dans cet essai 12 : malgré l'oxydation, on trouve 65 o/o de sulfite; mais on ne peut extraire que peu de dihydroxy 1-7 (10 o/o) et de corps orangé

Fusions de l'acide croceique avec la soude.

Résultat	Divers		- corps infusible.	- corps f = 122; - résines verdatres.	id.	- beaucoup de corps F = 1220.		- corps intermédiaire.							- résines noires.		- corps à très forte odeur.	•			- 29 0/0 soluble éther (22 g. 1);	
	Dihydroxy 1-7	93,5 010.	0	ż	0/0 01	x	78.3 0/0.	0		004		o/o c	10	0	1200	environ	22 0/0			٠,	7,3 0/0	0/0 5.6
	Sulfite	oceique à	8	SO_{2}	· a	2	oceique à	0,022	(4,5 0 0)	0,021	(4.4 0 0)	0,0284	(0 0 6'0)	200	0,065	(13,60/0)	0,196	(40,8°0/0)	-	Cair libr	(21 0/0)	0,312 (65 0/0)
	Pression maximum	Dans l'autoclave en fonte, sel crocèique à 93,5 0/0.	0	4	14,5	1 1	Dans l'autoclave argenté, sel croceique à 78,3 0/0.		3,75		20.	cL.4	•	20,	8		15,75	•		capsule d'argent, à l'air libre.		
Durée du		toclave en y	06	120	300	120	toctave arg	75	45	22	οψ	135	00 6	رد م	នេះ	20	ខ្មែ	011	45	En capsule	151	17
	Température	Dans l'au	200	220	230°	2 46°	Dans Vat	205-2170	219°	205-227°5	220	\$52-COZ	22000	200-229	205-320°	2310	205-2320	232.235	235°-242°		270-273°	295-305"
		Ī	30	9	-09	90		100	_	340		001		200	200		300		_		300	800
	Soude Eau (g.) (g.)		. 83	160	107	120		300	(5 mol.)	=		2		•	^		2		_		å	*
S	crocéique (g.)		36	60	75	_ .g		150	[.lom 6] (Jom 84,0)	· ·		¢		ŧ.	â		°	_			8	*
ž	de l'essai		-	a	ო	7		ιC		9		7	٥	0	o	•	01				H	12

IO A. LEMAN

(3 o/o), à côté de nombreuses résines. La fusion sodique, à l'air libre, de l'acide crocéique, se fait donc avec un très mauvais rendement en dihydroxy-1-7-naphtalène.

Article II. - Fusion Avec KOH

A titre d'exemple, nous décrivons la 16° fusion. Comme dans le cas de NaOH (voir p. 7), les courbes indiquent une chute assez rapide de la pression (maximum de 9 kg. 75 pour $t = 208^{\circ}$).

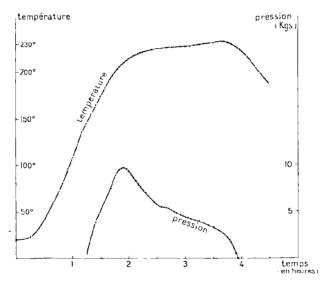


Fig. 2. — 16º fusion potassique de l'acide croceique.

A froid, nous avons trouvé: à la surface, une légère pellicule noire; puis une masse un peu pâteuse, formée de petits grains blanc grisâtre, brunissant à l'air; au fond, une concrétion dure, brun-rouge.

Fusions de l'acide croceique avec la potasse.

ii croceique (a so lo) Tature (minutes) Conceique (a so lo) Tature (minutes) max. Sulfite Dihydroxy	2	l ob	Doide FOH		Dunée de			Résultat	Lat
120 120 237 120 237 120 237 120	de l'essai	crocéique (g.)	(a 25 0/0 d'eau)	Tempé- rature	chauffage (minutes)	Pression max.	Sulfita	Dihydroxy I-7	Divers
30				Dans La	utoclave en	fonte : I.	Sel croceique	y 93,5 o/o.	
100	-	30	120	200°	_ <u>ç</u> z	0	*OS	10 0 0 (max.)	- corps blanc, infusible.
11. Sel croceique à 60 o/o. 200 o/o. 250-255° 25 o/o. 3 250-255° 25 o/o. 250-257° 250 o/o. 250-277° 250-277° 250-277° 250-277° 250-277° 250-277° 250-277° 250-277° 250-277° 250-250° 250-	a 60	^ ^	A A	225-234	& 5 <mark>1</mark>	ພູ a ທັນດ	a #	50 0/0 5 0/0	{- résines vertes.
100 300 230-240° 25 3						el croceiqu	ue à 60 o/o.		
100 100	7	100	300	230.2400	30		۵	0	1— corps infusible.
500 (déshdratete) 255-257° 50 4	מי	75	225	250-255°	25	ers ·	*	0/0 05	•
Soo 2 000 256-264° 37 0 3 20 0/0 Boo 2 000 260-277° 20 3 150 182-186° 15 195-186° 15 20 0/0 150 2 000 182-186° 15 2 0 0/0 150 2 000-213° 2 0 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 000-213° 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 150 2 0/0 170 2 0/0	7	600	2.000 (déshydratée)	255-257°	oč.	4	۶	50 0/0 (environ)	
800 2 000 260-27° 20 3 8 20 0/0	00	200	900	256-264	37	0	•	0/0 0/	
150 360 182-186 15 0,052 11 0 0 0	01	800	2 000	260-277	20	ຕ	•	0/0 0%	- résines.
(0,48 mol.) (5 mol.) (182-186° 15 0,052 11 0 0 7 0 0 (2,48 mol.) (5 mol.) (195-199° 15 0,163 (34 0) 0 0 (2,48 mol.) (5 mol.) (195-199° 33 3 3 2,5 0,163 (34 0) 0 0 (4 250 cau)						rgentė : s	el croceique à	78,3 0/0.	
(0,48 mol.) (5 mol.) 195-199° 15	11	150	360	182-186	1 21	_	٩	0	[— corps infusible.
10	I 2	(o,48 mol.)		.661-c61	_		(0/0 11) 600	0/0 /	id.
10	13	a	_ _ _	210-213		ıc	0,162 (34 0/0)	0/0 09	resines: 3
(+ 250 cau) 233 25° 60	14	a	•	200-220	e 0	ц С,	(0/0 06) 827,0	0/0 2/	
(+ 250 cau) 233.25° 40 6,75 0,411 (86 0/0) 74.5 0/0 - 205.23° 40 2	10	, a	•,	205-223	90	10,5	0,121 (25 0/0)	0/0 L1	— corps infusible.
" (+ 250 eau) 225-230° 44 37 11,5 0,391 (81,50/0) 40 0/0	-		(+ 250 eau)	323-225	787	ic.	(0/0/98/ 11/0	0/0 5 %	e a or . souisor —
(+ 250 eau) 230-239 45 11,5 0,391 (81,5 0/0) 40 0/0 - 205-239 50 50 50 - 205-239 50 50 50 - 205-239 50 50 50 50 50 50 50 5	91	*	(+ 250 eau)	225-230	57	6	lala sal vitra	2/2 24+/	
(+ 250 eau) 202-239° (40 11,5 0,391 (81,50/0) 40 0/0 — En capsule d'argent, à l'air libre. (+ 420 eau) 248-270° 18 0,396 (83 0/0) — —			å	230-233	37	1	3	_	1
En capsule d'argent, à l'air libre. (+ 420 eau) 248-270° 18 0,396 (83 0 0)	17	*	(+ 250 eau)	200-239	6 0	g,11	0,391 (81,5 0/0)		- résines vertes, 15 0/0.
" (+ 420 eau) 248-270° 18 0,396 (83 0/0) 39 0/0					En capsu	tle d'argen	it, a l'air libre.		
	80		·	248-270	81 1		(0/0 88) 968, 0	0/0 68	- soluble ether, 13 o/o.
			(+ 420 ean)			_			- résines, 39 o/o.

Après neutralisation par ClH, on recueille 48 g. 3 de dihydroxy 1-7, blanc légèrement grisâtre, $F = 180^{\circ}$, 3 g. 9 de produit moins propre, et 10 g. 2 de résines noires, insolubles dans l'éther. Dans le filtrat, on trouve, par l'iode, o mol. 411 de sulfite (86 o/o). L'épuisement, à l'éther, de ce filtrat, permet de retirer encore 5 g. d'un produit grisâtre, $F = 155^{\circ}$. Le total du produit obtenu, 57 g. 2, correspond à un rendement d'environ 74,5 o/o.

Voici maintenant l'influence des divers facteurs :

- 1º Influence de la température.
- a) La transformation du groupe sulfo en hydroxyle ne commence qu'à partir d'un seuil minimum de température: pour le sel crocéique à 93,5 o/o, ce seuil est compris entre 200° et 227° (essais 1 et 2); pour le sel à 78,3 o/o, sans eau ajoutée, il est voisin de 210°, et avec 250 cm³ d'eau, de 230° (essais 13, 14, 16); pour le sel à 60 o/o, il est d'environ 250°. Le seuil minimum s'élève donc avec la quantité de sel minéral (ClNa) ou d'eau.
- b) Un maximum de température ne peut être dépassé, sans production de résines abondantes, vertes ou noires (essais 10 et 17).
- c) Marche de la réaction. Une première phase est marquée par un palier de pression (vers 205°, dans les essais 15, 16, 17), bientôt suivi d'une descente rapide (4 à 5 kg); cependant, la température monte lentement. Peut-être se forme-t-il alors un corps intermédiaire (voir p. 14) entre l'acide crocéique et le dihydroxy 1-7, avec départ d'une certaine quantité de sulfite. L'abaissement de pression provient, vraisemblablement, de l'hydratation de ce corps intermédiaire, qui diminue la quantité d'eau, c'est-à-dire de solvant. Dans une deuxième phase, il se produit une nouvelle montée, rapide, de la température (nous avons parfois remarqué une brusque élévation de température, notamment dans les essais 4, de 225° à 240°, et 8, de 235° à 255°), pendant que la pression_reste stationnaire (essais 16 et 17), ou même remonte

de 1 kg. (essai 15). On atteint alors la température de la réaction finale (225°-230° dans les essais 15 à 17), qui provoque un nouvel abaissement de la pression.

2º Influence de la durée du chauffage. — D'après Emmert, la réaction se fait « après un temps très court ». En fait, un excès de la durée du chauffage provoque une abondante formation de résines. En comparant les essais 2 et 3, on remarque qu'un chauffage de 120 minutes au lieu de 30 conduit à des résines verdâtres, aux dépens du dihydroxy 1-7 (5 o/o au lieu de 55 o/o). De même, après un chauffage de 50 minutes vers 240° (essai 17), on retire 15 o/o de résines vertes, solubles dans l'éther, et 35 o/o de résines noires, insolubles, à côté de 40 o/o de dihydroxy 1-7.

3º Influence de la concentration de KOH. — Plus KOH est diluée, plus est élevée la température nécessaire à la transformation. C'est ainsi que dans l'essai 14, où la plus grande partie de l'eau contenue dans KOH a été éliminée à l'état de vapeur, le rendement est de 72 o/o (à 222º), tandis que dans l'essai 15 (à 225°), où l'on a utilisé 250 cm³ d'eau supplémentaires, il n'est plus que de 17 o/o. Pour retrouver, dans ces conditions, un rendement de 74,5 o/o, il faut opérer à température plus élevée (233°, essai 16).

Fusion potassique à l'air libre (essai 18).

De 160° à 220°, la masse s'épaissit peu à peu, mais reste toujours fluide; les grains ou grumeaux sont plus petits qu'avec NaOH (p. 8). Vers 240°, apparaissent des bulles rouge-brun; la coloration est bientôt très foncée, presque noire. A la fin, le tout pèse 490 g.: l'eau ajoutée s'est donc évaporée.

On retire 30 g. de dihydroxy 1-7 (rendement, 39 o/o), blanc légèrement verdâtre, F == 178°-180°, à côté de 9 g. 4 de produits impurs à odeur forte, et de 30 g. de résines noires. Par contraste avec la fusion sodique, la fusion potassique à l'air libre donne un assez bon rendement en dihydroxy 1-7.

* *

Fusion avec le mélange NaOH + KOH.

En vue de rendre plus économique la production de dihydroxy 1-7, nous avons fait, sur le sel crocéique à 93,5 o/o, quelques essais de fusion avec le mélange des deux alcalis, dans l'autoclave en fonte. Par chauffage de 30 minutes vers 230°, soit avec des mélanges à poids égaux, soit surtout avec le mélange de deux parties de KOH pour une de NaOH, nous avons obtenu de très bons rendements, 50 à 65 o/o. Au contraire, à partir d'un sel crocéique à 31 o/o, nous n'avons pas obtenu de dihydroxy 1-7, mais seulement un peu de corps fondant à 121°, comme dans la fusion avec NaOH seule.

Le mélange des deux alcalis procure donc des rendements comparables à ceux obtenus avec KOH scule; mais un certain pourcentage de KOH, d'autant plus élevé que le sel de crocéine est plus souillé de sels minéraux sodiques, est nécessaire à l'obtention d'un bon rendement en dihydroxy 1-7.

Appendice. — Etude du « corps intermédiaire ».

Si on fixe la température quelques degrés plus has que le seuil minimum, la proportion de sulfite formé est supérieure à celle du dihydroxy et la neutralisation par ClH entraîne la formation d'un dépôt blanc grisâtre, colloïdal, qui fond très haut sur la lame de platine, et brûle en abandonnant un résidu important. Ce dépôt est assez peu soluble dans l'eau froide : ce n'est donc pas le sel de crocéine non transformé, lequel est bien soluble. Voici ce que nous avons pu déterminer sur le produit de la 11° fusion potassique.

Le solide essoré retient 42 o/o d'eau : les grumeaux sont donc assez peu hydratés, et par suite sous forme de suspensoïde; cet état provient de l'abondance des sels minéraux,

qui contrarie l'hydratation des particules colloïdales (4). Très peu soluble dans l'alcool, il se dissout dans l'eau, à l'ébullition, et après refroidissement, se dépose sous forme d'un solide gris-aluminium (humidité, 143 o/o; forme émulsoïde). Sec, il a une couleur gris clair.

Après dissolution, à chaud, dans l'alcool à 50 o/o, on n'obtient pas de dépôt au refroidissement. L'addition d'alcool provoque d'abord une fluorescence bleue, signe, d'après Kruyt, de la déshydratation des particules, et de la transformation d'un émulsoïde en suspensoïde; ensuite, après avoir chassé 3/4 du solvant, il se dépose un solide gris nacré, à 32 o/o d'humidité.

Dosage du soufre. — Subst. 0,1990 et 0,2000; SO4Ba, 0,1484 et 0,1473; S 0/0, 10,18.

Dosage du potassium. — Subst. 0,2000; SO4K2, 0,0546; K o/o, 12,25.

Pour un atome de soufre, il y a $0.987 \,\mathrm{K}$; le dérivé renferme donc vraisemblablement le groupe SO³K. Le poids moléculaire, dans le cas où la molécule ne renfermerait qu'un groupe sulfo, serait M=314.9; il ne correspond à aucun composé simple.

Conclusions. — En autoclave, la fusion sodique de l'acide crocéique se fait avec de mauvais rendements en dihydroxy-1-7-naphtalène, alors que la fusion potassique, ou sodico-potassique, procure de très bons rendements (75 o/o).

1º Un minimum de température est nécessaire à la transformation; 10º à 20º plus bas, il se forme un produit colloïdal, probablement intermédiaire entre l'acide crocéique et le dihydroxy-1-7-naphtalène.

2º Ce minimum est augmenté par la présence de sel minéral abondant, ou une plus grande dilution de l'alcali.

⁽¹⁾ Cf. KRUYT, Les Colloïdes, Alcan, Paris (1933), 226 seq.

3º Un chauffage prolongé conduit surtout à des résines, vertes ou noires.

A l'air libre, le rendement est encore bon avec KOH, mais presque nul avec NaOH.

En résumé, pour atteindre un rendement de 75 o/o, il faut utiliser la fusion potassique, ou sodico-potassique, pendant 20 à 25 minutes, à la température de 230°-260°, suivant la teneur en sels minéraux de l'acide crocéique.

CHAPITRE II

HYDROLYSE ACIDE DE L'ACIDE DIOXY G (ACIDE DIHYDROXY-1-7-NAPHTALÈNE-SULFONIQUE-3)

Dans la série du naphtalène, l'hydrolyse des acides sulfoniques par les acides minéraux provoque facilement le remplacement, par un atome d'hydrogène, des groupes sulfo en α, tandis que les groupes sulfo en β se montrent réfractaires (¹). Il arrive même que, par chauffage prolongé à haute température, le groupe sulfo, primitivement libéré de la position α, se reporte en β.

Par exemple, dans l'hydrolyse des acides α amino-naphtalène-sulfoniques, le dérivé 1-4 perd très facilement son groupe sulfo, le 1-5 un peu moins facilement, et le 1-6 reste inaltéré (²). De même l'hydrolyse par les acides dilués, de l'acide dihydroxy-1-3-naphtalène-disulfonique-5-7 élimine, à 200°, le sulfo-5 (en α) (³), mais il faut chauffer à 235°, avec SO'+H² à 5 o/o, pour éliminer le sulfo-7 (en β) (⁴).

On devait donc craindre que l'acide dioxy G, où le groupe sulfo est en β , ne résistat à l'hydrolyse. Nous avons cependant réussi à remplacer le groupe sulfo, même dans cette position $3(\beta)$.

A vrai dire, postérieurement à la mise en route de notre travail, il a été pris un brevet D. R. P. 535 079 de l'I.G. (5), qui revendique « enfin » de bons rendements, obtenus à

⁽¹⁾ Cf. WINTHER, Pa'ente, 1, 738.

⁽²⁾ Hugo Erdmann, Ann Chem , 275 (1893), 198.

⁽³⁾ D. R. P., 90 878, Frdl., 4, 1334.

⁽⁴⁾ D. R. P., 90 og6, Frdl., 4, 585.

⁽⁵⁾ G. Z. II (1931), 3 266.

température assez élevée et sous pression : par exemple, en chauffant 5 à 10 heures, à 200°, 1 partie de dioxy G, 10 parties d'eau, 3 parties de SO⁴H²; ou encore 0,1 ClH à 24 Baumé, 10 heures à 185°.

Mais en fait, notre recherche a un objet bien dissérent, qui est de trouver les conditions optima de température, de durée de chaussage, de titre de l'acide, et enfin de la fixation éventuelle de SO'H² mis en liberté par la réaction.

L'hydrolyse des acides sulfoniques par les acides minéraux est en effet une réaction réversible, donc limitée. Aussi, en précipitant SO'H² par Cl²Ba, doit-on faire reculer la limite, la réaction devenant irréversible, donc complète; mais la vitesse de réaction, liée au nombre d'ions H⁺, n'est d'ailleurs pas, pour cela, nécessairement accrue.

Première série d'essais. — Action de CIH en flacon fermé, sans agitation.

A partir de 13 g. 1 (o mol. o5) de dioxy G purifié, nous avons d'abord déterminé l'influence de la température, dans l'action de 150 cm³ de ClH, de titre $\theta = 3,3$.

Le premier essai, à 100°, pendant 9 heures, n'a donné aucune trace de dihydroxy 1-7. Il en a été de même dans le second essai, effectué à la température d'ébullition du mélange (bain d'huile à 157°), pendant 9 heures. Nous avons alors utilisé l'autoclave, le mélange étant placé dans un flacon bouché, entouré lui-même d'eau pour équilibrer la pression intérieure; la température mesurée était celle du bain d'huile. A température suffisamment élevée, il y a eu hydrolyse, et formation de dihydroxy 1-7-naphtalène.

De nombreux essais nous ont permis ensuite de préciser les conditions optima de température (220° à 225°), de durée de chauffage (5 heures) et de titre de CIH (1,5 N).

Deuxième série. — Action de ClH en autoclave, avec agitation mécanique.

Nous avons opéré sur environ o mol. 5 de dioxy G, dans un autoclave de 3 litres en fonte émaillée, muni d'agitateur mécanique, de manomètre et de gaine thermométrique, ce qui nous a permis de connaître la température du milieu d'hydrolyse lui-même, et de la régler plus exactement.

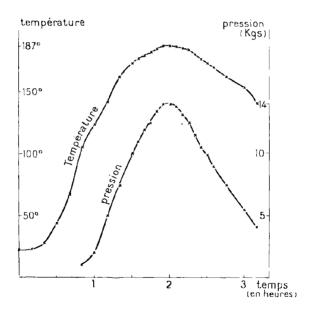


Fig. 3. - 350 hydrolyse de l'acide dioxy G.

A titre d'exemple, on peut suivre, sur les courbes, la marche de la 35° hydrolyse. A l'ouverture de l'autoclave, il se manifeste une faible odeur phénolique. Une mince couche de résines survage; le liquide renferme de nombreux cristaux jaunes, aiguilles et paillettes; l'agitateur est garni de

.

Hydrolyses de l'acide dioxy G par ClH.

	Dihydroxy 1-7 pur (approxi- matif)		47,8	42,0 34,4 39,3		==	30,7	33,2	40,0	40,0	0 10 0 10 0 10	46,5	51,2	45,9	25.0 1.0	58,3	62,7	72,2	7,80		55,1	57,7
ats	Total du produit soluble			0,470 0,030 0,630,490		éther toluène					26.0 53.5		_	_				9,8	1,9 01,2		10,0 55,4	14,5 57.7
Résultats	Resines insolubles éther		1,88	14,7	olecute).			0,91		_	28,0					_	_		_		0,42	0,81
	Produit total	135 g. (0,463 molécule)	59,1 64,6	69,7 63,9 67,79	9		83,45	30,7	92,2	96,2	97,1	0,00	4, 66	86,0 0,0	97. 60.	82,08	99,3	9,86			89,4	6,00
	SOtH2	135 g. (0		0,381	: 270 g.				0,614	0,629	0,000	0,562	0,561	0,597	0,000	0,621	0,562	0,633	-		0,500	0.637
	Pression	: 0/0 6,68 1	11,5-12,1	17,5-21 16-22 15,5-18,1	Dioxy G brut a 66,4 0/0 : 270		18.5-21	16,5-17	91-61	17-18,9	18-21,5	61-21	15,9-17,1	1,71-6,61	17, S	18,1-19	3c, 11-11	13,5-14	gL'11-11		13,1-13,1	13,5-15
Chauffage	Température	Dioxy G	185-187° 190-193°	193-201° 193-204° 192,5-196°	Dioxy G bru		197-200°	193-195°	189-1945	130-1950	100-195	140-142	189-1925	189-19205	194-194-5	195.197.5	175-1780	184-187°	176-177°8		177-182	170-178"
Cha	Durée		30 min.	50 n 150 n 45 n	-	_	20 min.	2	30 »	30 0	43 30 30	, A	40 »	« ōʻ	15 0 1	; a	35 »	25 v	a 05)5 g. 2).	× 92	et 30 n
	Titre acide		2,5	ននន	-	-	, e	~ @	a	۵,	7		n	1,5	2 :		a	я	<u>*</u>	(+ Cl2Ba: 195	0,1	(1.200 cm ³)
	No de l'essai		50	108			21	22	23	72	را ال	ွတ္လ	29	30	es e	3 65	37	35	98		37	38

touffes de grandes aiguilles; au fond, il y a une masse molle formée de résines et de cristaux.

Après essorage, le solide est traité, plusieurs fois, à l'ébullition, pendant une heure, par 1 000 cm³ de toluène (de préférence au benzène). A froid, il se dépose une poussière légèrement jaunâtre, fondant de 175° à 180°, c'est donc du dihydroxy 1-7 assez pur; le résidu insoluble dans le toluène est traité par l'éther au Soxhlet; on isole ainsi un produit vert ou noir, F = 120°-130°. Restent alors des résines insolubles dans l'éther. Quant au filtrat, il est épuisé à l'éther, soit dans un décanteur, soit par épuisement continu dans un appareil mis au point pour cette opération (¹). Et enfin, en vue d'apprécier plus exactement le taux d'hydrolyse, on dose par Cl²Ba, SO⁴H² formé.

Dans cette 35° hydrolyse, nous avons recueilli 82 g. de produit soluble dans le toluène et l'éther (dont 72 g. de dihydroxy 1-7 pur d'emblée), soit un rendement de 70 à 75 o/o, et 16 g. 6 de résines. Par ailleurs, le dosage indique g2,5 o/o de la quantité théorique de SO⁴H².

Influence des divers facteurs.

1º Influence de la température.

Pour chaque série d'essais, et pour un même titre d'acide, nous avons construit des courbes, en portant en abscisses la température, et en ordonnées, le produit formé, soit total, soit extrait au toluène ou à l'éther, soit le produit pur (approximatif), ou encore le nombre de molécules de SO^4H^2 (voir par exemple les courbes d'hydrolyse du dioxy G à 66,4 o/o, avec ClH de titre $\theta = 1,5$).

a) L'hydrolyse est déjà commencée vers 154° (essai 32).

⁽¹⁾ A. LEMAN, Bull. Soc. Chim., [4], 53 (1933), 635.

22 A. LEMAN

b) Le taux d'hydrolyse croît avec la température jusqu'à un maximum, puis diminue assez rapidement; le produit devient moins beau (essai 33, F = 150°), les résines sont plus abondantes (essai 21); il doit y avoir resulfonation par SO'H² libéré, car dans les essais 26 (193°) et 30 (190°5), on trouve moins de SO'H² que dans l'essai 35 (186°).

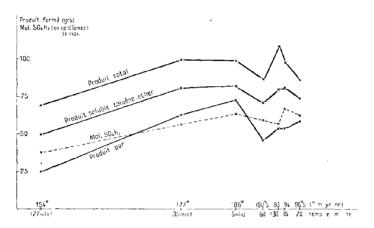


Fig. 4. — Hydrolyse de l'acide dioxy G (à 66,4 o o), par CIH 1,5 N.

c) La température optimum, dans nos essais en flacon fermé, avec ClH $\theta = 3.3$ et un chauffage de 5 heures, est voisine de 225° (t° du bain d'huile). Le dihydroxy 1-7 formé est : à 220°, 5 g. 25 ; à 225°, 5 g. 70 ; à 230°, 4 g. 70 (8 g. si l'hydrolyse était intégrale). En autoclave, la température optimum est de 191°-192°, avec ClH $\theta = 2.5$, à partir de dioxy G soit à 89,9 0/0 (essais 15 à 19), soit à 66,4 0/0 (essais 21 à 24); avec ClH $\theta = 1.5$ (essais 26, et 30 à 35), le meilleur rendement s'obtient vers 186°. On peut remarquer ici l'importance qu'il y a de se maintenir exactement à la température optimum : 5 à 6° en plus ou en moins sont cause d'une diminution sensible du rendement.

2º Influence de la durée de chauffage.

Trois groupes d'essais sont à signaler:

- a) Les essais 17 et 18, avec ClH $\theta = 2.5$, vers 197°-198° (6° au-dessus de la t° optimum) : une durée de chaussage de 50 minutes, au lieu de 150, conduit à un rendement plus élevé :
- b) Les essais 30 et 31, avec Cllt $\emptyset = 1,5$, à des températures supérieures à la température optimum : le rendement est meilleur en chauffant à 194° pendant 15 minutes qu'à 190°5 pendant 60 minutes ;
- c) En flacon fermé, à 220° (5° au-dessous de la t° optimum) avec CIH $\theta = 3.3$:

Durée		2	3	4	5	6	8	heures
		_	_	_	_	_		
Produit total.		4,2	5,7	6,1	6,4	5,4	$_{5,2}$	${f g}$.
Dihydroxy pur		3,2	4,4	4,4	4,5	4,4	3,7	\mathbf{g} .

Il faut donc distinguer deux régions de températures :

- à des températures inférieures à la température optimum, le taux d'hydrolyse augmente assez longtemps avec la durée de chauffage; l'équilibre étant atteint, le rendement diminue si on prolonge le chauffage;
- à des températures supérieures, il faut chausser peu de temps, soit 30 minutes à la température optimum (essai 35), soit 15 minutes à une température supérieure de 5 à 10° (essai 31); autrement, par résinification et sulfonation il y a diminution du produit extrait, et même de SO⁴H² libéré.

3º Influence du titre de l'acide minéral.

En flacon fermé, à 220°, pour une durée uniforme de chauffage de 5 heures, nous avons obtenu:

Titre de ClH		C	(+ Cl ² Ba)	0.39	1,06		
_			_	_			_
Dihydroxy 1-7 (g.)			O	3,4	4,05	5,70	5,25

A. LEMAN

2/i

En autoclave, nous pouvons comparer les hydrolyses effectuées:

- soit vers 180°, pendant 30 minutes, avec ClH detitre 1,0 (37) ou 1,5 (34);
- soit vers 192°, pendant environ 30 minutes, avec ClH de titre 1,5 (essai 26); 2,0 (28 et 29); 2,5 (23 et 24); 4,0 (25);
- soit à 1940, pendant 20 minutes, avec ClH de titre 1,5 (31) ou 2,5 (22).

En résumé : a) en l'absence d'acide, même en ajoutant Cl²Ba, il n'y a pas hydrolyse ;

- b) une certaine concentration d'acide est nécessaire pour atteiudre le meilleur rendement. Dans tous nos essais, le titre le plus favorable a été $\theta = 1.5$;
- c) un titre trop élevé provoque une résinification abondante : avec l'acide $\theta = 4,0$, à 192°, on a 40 g. de résines (au lieu de 20) et le rendement est très inférieur. De plus, on trouve moins de SO^4H^2 (5 0/0) qu'avec l'acide $\theta = 2,5$. La réaction inverse de l'hydrolyse, la sulfonation, se fait donc assez facilement par SO^4H^2 en faible quantité, mais en milieu fortement acide.

4) Influence du Cl²Ba.

Voici cinq groupes d'essais, effectués dans des conditions semblables :

	en flacon fermé	en autoclave
Titre de ClH. Température. Durée du chauffage avec Cl ² Ba: produit total. produit pur sans Cl ² Ba: produit total. produit pur		2 h. 1 h 35 min. 40 min.

Ainsi donc: a) l'addition de Cl^2Ba élève la limite de l'hydrolyse, pour un chauffage prolongé, avec ClH assez concentré (deux premiers groupes d'essais en flacon fermé); b) la vitesse semble au contraire diminuée, avec ClH $\theta = 1.5$ et pour un chauffage de courte durée, à partir de dioxy G à 66.4 o/o.

Conclusions de l'hydrolyse chlorhydrique de l'acide dioxy G. — 1° Contrairement à ce qu'on pouvait prévoir d'après la position du groupe sulfo en β, nous avons prouvé que l'hydrolyse de l'acide dihydroxy-1-7-naphtalène-sulfonique-3 (dioxy G) peut être effectuée par les acides minéraux, dans des conditions convenables, avec de bons rendements (jusque 70 o/o) en dihydroxy-1-7 naphtalène.

2º Le taux d'hydrolyse, ou rendement, dépend d'abord de la température: il est nul à 100°; il croît avec la température, passe par un maximum, puis décroît rapidement. La température optimum a été, dans notre série d'essais en flacon fermé, 220°-225° (t° du bain d'huile) et en autoclave, 186°-192° (t° du bain d'hydrolyse). Cette température optimum s'élève légèrement avec la concentration de l'acide.

3° La durée du chauffage intervient surtout quand la température est supérieure à la température optimum : dans ce cas, un chauffage un peu prolongé diminue le rendement, par suite de formation de résines et de resulfonation. Pour obtenir le rendement maximum, il faut chausser de moins en moins longtemps à mesure que la température s'élève.

 4° L'acide minéral ne doit être ni trop concentré, ni trop dilué: un titre trop faible se montre incapable de réaliser l'hydrolyse; un titre trop fort provoque la résinification. Dans nos deux séries d'essais, le titre le plus favorable a été $\theta = 1.5$.

5º La réaction d'hydrolyse obéit à la loi du déplacement de l'équilibre; en isolant, par Cl²Ba, SO⁴H² formé, on augmente le taux d'hydrolyse, à condition toutefois que le chauffage soit assez prolongé.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTIVITÉ COMPARÉE DES HYDROXYLES NAPHTOLIQUES α ET β

Etudiant, dans la première partie de notre travail, la mobilité du groupe sulfo dans les acides naphtol-sulfoniques, nons avons abouti au remplacement d'un groupe sulfo en α par un hydroxyle, en β par un atome d'hydrogène, et obtenu ainsi le dihydroxy-1-7-naphtalène, matière première principale de nos essais. A titre de comparaison, nous avons dû étudier aussi quelques isomères de ce dihydroxy, et les naphtols α et β eux-mêmes.

Pour mettre en évidence une différence possible de réactivité entre les deux fonctions α et β naphtol, nous avons étudié en effet (deuxième partie), la réactivité des hydroxyles naphtoliques dans l'acidylation, et ensuite (troisième partie) la mobilité des atomes d'hydrogène nucléaires sous l'influence des hydroxyles naphtoliques.

D'une manière générale, l'acidylation des naphtols par les anhydrides ou les chlorures d'acides conduit à deux sortes de dérivés : d'une part, en présence d'agents de condensation tels que Cl²Zn, Cl³Al, à des dérivés cétoniques de condensation; d'autre part, par action sur le naphtol, seul ou en présence soit d'un alcali, soit d'une base organique, à des esters généralement bien caractérisés. C'est cette seconde réaction qui fait l'objet de notre deuxième partie.

Nous pensions n'avoir qu'à réaliser la mono- et la diacidylation du dihydroxy-1-7 pour être renseigné sur la différence de réactivité de l'hydroxyle naphtolique suivant sa position α ou β . Mais la grande difficulté d'aboutir à des conclusions certaines dans la mono-acidylation (4) nous a obligé à ramener le problème à des données plus élémentaires, à savoir, l'étude de la réactivité comparée des naphtols α et β , avant d'aborder l'étude plus complexe des dihydroxynaphtalènes.

C'est cet ordre logique, du simple au composé, que nous suivrons dans l'exposé de nos recherches, soit sur l'acétylation (chap. II), soit sur la benzoylation (chap. III) des naphtols.

⁽¹⁾ Cf. L. PALFRAY et A. LEMAN, G. R., 200 (1935), 1330-1331.

CHAPITRE PREMIER

NAPHTOLS UTILISÉS CARACTÉRISATION DU DIHYDROXY-1-7-NAPHTALÈNE

Les deux naphtols α et β se trouvent dans le commerce dans un grand état de pureté; nous avons utilisé les produits R. P.; l' α -naphtol se présente en petites aiguilles blanches $(F = 94^{\circ})$, le β en poudre cristalline blanche $(F = 123^{\circ})$.

Analyse du β naphtol. — Subst. 0,1928; CO², 0,5902; H²O, 0,0987. Trouvé 0/0: C, 83,49; H, 5,73. Calculé pour C¹⁰H⁸O: C, 83,30; H, 5,60.

Les dihydroxynaphtalènes ne se trouvent pas dans le commerce : en dehors du 1-7 que nous avons préparé, nous avons pu nous procurer un peu de 2-7 et de 1-5.

Le dihydroxy 2-7, gris clair, $F = 182^{\circ}$, était à 95 o/o de pureté. Après 4 cristallisations dans le toluène, la poussière cristalline est encore légèrement jaune verdâtre, $F = 189^{\circ}$ (indiqué, 185 à 190) (1).

Le dihydroxy 1-5, blanc grisâtre, $F=220^\circ$, était à 85 o/o. Par l'éther, nous l'avons séparé d'un résidu insoluble ; il fond alors peu nettement à 250°, nettement à 260° (indiqué, 250 à 255°) (¹), et d'après nos dosages est à 97,3 o/o. Nos essais de cristallisation fractionnée dans l'acétone, l'alcool à 95°, l'eau, le toluène, nous ont fourni un produit moins propre, $F=230^\circ$ -240°.

⁽¹⁾ Cf. Van Den Kam, Tabellarische der Naphtalinderivate, Haag (1927), tafel 8.

Dihydroxy-1-7-naphtalène. — 1° Il a été obtenu pour la première fois par Emmert (¹) en petites aiguilles blanches, $F = 178^{\circ}$ (benzène); d'après Friedlaender et Zinberg (²), $F = 175^{\circ}$ (eau chaude); d'après Morgan et Vining (³), aiguilles presque incolores, $F = 178^{\circ}$ (benzène).

Le dihydroxy 1-7 provenant des hydrolyses (voir p. 21) se présente, après plusieurs cristallisations dans le toluène sous la forme d'une fine poussière blanche, très légèrement jaunâtre. Cette coloration peut résulter de la présence d'un peu de dérivé de condensation. Le produit des fusions alcalines (voir p. 12) est pratiquement blanc. Le point de fusion instantanée est 181°5. Au tube capillaire, il est visqueux vers 179° et entièrement fondu à 180° (corrigé).

Analyse. — Subst. 0,2065; CO², 0,5639; H²O, 0,0897. Trouvé 0/0: C, 74,48; H, 4,86. Calculé pour C¹⁰H⁸O²: C, 74,97; H, 5,03.

2° Action de la chaleur. — Le dihydroxy 1-7 se sublime, déjà lentement vers 110°, en fines aiguilles blanches, $F = 181^{\circ}$. Chauffé plus fortement, une partie seulement se sublime, le résidu devenant verdâtre.

3º Solubilités. — Les auteurs cités plus haut indiquent que le dihydroxy 1-7 est facilement soluble dans l'eau chaude, le benzène, l'alcool et l'éther, et que toutes ces solutions se colorent rapidement en brun à l'air (4). L'eau ne le dissout presque pas à froid ($S^{15^{\circ}} = 0,186$); il est encore moins soluble en présence de ClH, guère plus en présence de CO^3NaH (en 10 minutes, il se développe une coloration rose très pâle), davantage en présence de CO^3Na^2 (coloration rose-rouge immédiate). Une goutte de NaOH provoque rapidement une coloration rose violacé, qui brunit ensuite (on peut utiliser ce virage pour le dosage des acides). Enfin, il est peu soluble dans le toluène à froid, mais soluble à l'ébullition.

⁽¹⁾ A. EMMERT, Ann. Chem., 241 (1887). 371.

⁽²⁾ FRIEDLAENDER et ZINBERG, Ber. d. chem., Ges., 29 (1896), 40.

⁽³⁾ Morgan et Vining, Chem. Soc. London, 119 (1921), 1709.

⁽¹⁾ Cf. EMMERT, Loc. cit., 372.

4º Caractérisation. — En plus des dérivés diacétylé et dibenzoylé, dont nous parlerons plus loin en détail, nous avons préparé les di-paranitrobenzoate, dicinnamate, bisphényluréthane et diallophanate.

A partir du dihydroxy 1-7, nous avons obtenu le di-paranitrobenzoate, C²⁴H¹⁴O⁸N⁴, par action, en milieu benzénique, du chlorure de para-nitrobenzoyle, en excès de 50 o/o (premier essai) ou de 90 o/o (deuxième essai). L'addition de pyridine provoque d'abord un échauffement notable, et ensuite, la prise en masse du mélange. Finalement, nous avons chauffé sur bain-marie, pendant 5 ou 60 minutes (rendements, 40 et 55 o/o). Par ailleurs, en l'absence de pyridine, même après un contact de plusieurs jours, suivi d'un chauffage de 30 minutes sur bain-marie, il ne s'est pas fait de di-paranitrobenzoate.

Celui-ci est insoluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool (\$20° = 0,006; \$\frac{\text{Sebull}}{20} = 0,16); dans le benzène, il est un peu soluble à froid, et soluble à l'ébullition. Jaune très pâle, il fond à 182°-183°; sur bloc Maquenne, il fond instantanément à 182°-183°, se solidifie presque aussitôt, et refond vers 185°.

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl, après réduction par l'hydrosulfite). — Subst. 0,0986; SO4H2 N/20. Trouvé: 8,42. Calculé: 8,60. N 0/0. Trouvé: 5,99. Calculé: 6,11.

Le dicinnamate, C²⁸H²⁰O⁴, a été préparé, en milieu benzénique, par action du chlorure de cinnamoyle (excès de 50 o/o), et en présence de pyridine. On termine en maintenant 75 minutes sur bain-marie (rendement, 75 o/o). Un essai identique, mais en l'absence de pyridine, nous a fourni 30 o/o de dicinnamate. Dans un troisième essai, nous avons fait réagir, sur 3 g. 2 de dihydroxy 1-7 (0,02 mol.), 10 g. de chlorure de cinnamoyle (0,06 mol.) et 10 cm³ de pyridine. Il s'est produit aussitôt un échauffement considérable, et la prise en masse de mélange. Nous avons alors ajouté 25 cm³

de benzène, et chauffé une heure sur bain-marie. Le rendement est sensiblement théorique.

Le dicinnamate est insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène; dans l'alcool, il est très peu soluble à froid $(S^{10^\circ}=0,1)$, mais soluble à l'ébullition $(S^{\acute{e}bull}=1,9)$. Il se présente sous forme de poudre cristalline blanche (petites aiguilles), et fond à 125°.

Analyse. — Subst. 0,1817. CO2, 0,5298; H2O, 0,0772. Trouvé 0/0: C, 79,52; H, 4,75. Calculé C, 79,97; H. 4,80.

Le bis-phényluréthane (1), $C^{24}H^{18}O^4N^2$, s'est formé par l'action de 4 g. 5 d'isocyanate de phényle sur 1 g. 6 de dihydroxy-1-7, au bain-marie; après avoir enlevé l'excès d'isocyanate par la ligroïne et l'eau, nous avons obtenu des cristaux jaunes, $F = 1/45^\circ$; mais par recristallisation dans l'alcool, on a finalement des cristaux blanc grisâtre, $F = 203^\circ$ -20 4° , très peu solubles dans l'éther et le benzène, solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool.

Dosage d'azote (micro-Kjeldahl). — Subst. 0,0246; ClH N/70, 8 cm³ 62. Trouvé 0/0 : N, 7,008. Calculé, 7,035.

Le diallophanate, C¹⁴H¹²O⁶N⁴, a été préparé suivant la technique décrite par Bougault et Leboucq (²). Blanc, il fond à 243°; il est insoluble dans l'eau, dans le benzène à froid, très peu soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à 95°, même à l'ébullition (moins de o g. 01 dans 100 cm³), soluble dans l'acide acétique.

Dosage d'azote (semi-micro-Kjeldahl). — Subst. 0,0400 ; SO*H² N/20, 9,52. Trouvé 0/0 : N, 16,67. Calculé, 16,87.

⁽¹⁾ L. Palfray et Liman. C. R., 200 (1935), 1329.

⁽²⁾ J. Bougainer et J. Leboucq. Bull. Soc. Chim., 47 (1930), 594.

CHAPITRE II

ACÉTYLATION COMPARÉE DES NAPHTOLS

Les dérivés acétylés des naphtols α (F=46° à 49°) et β (F=70°), sont bien connus; on les a notamment préparés à partir des naphtols soit par action de l'acide acétique à haute température, 200° et 240° (¹), soit par action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle à l'ébullition, ou à froid en présence de NaOH ou pyridine. On a préparé de même les diacétates des dihydroxy-naphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7.

En les reprenant, notre but a été de comparer la facilité de formation de ces dérivés, selon la position α ou β de l'hydroxyle naphtolique. Nous étudierons d'abord l'acétylation comparée des naphtols α et β, puis celle des dihydroxynaphtalènes, et cela soit en milieu pyridinique (article 1^{er}), soit en milieu acétique (article 2) (²); dans un dernier article, nous résumerons nos recherches sur l'acétylation du dihydroxy 1-7.

Article premier. — Acétylation des naphtols PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE, EN MILIEU PYRIDINIQUE

10 Acétylation des naphtols α et β .

1° Acétylation complète. — Nouvelle méthode de dosage. — Nos essais d'application aux naphtols de la technique indiquée

^{(&#}x27;) GRAEBE. Ann. Chem., 209 (1881), 150 et 151.

⁽¹⁾ La substance de ces deux articles a fait l'objet d'une note aux G. R., 202 (1936), 579-581.

par MM. Delaby et Sabetay (1) pour le dosage des hydroxyles des alcools primaires et secondaires, ont parfaitement réussi.

Nous indiquons d'abord le marche de l'opération. Dans un ballon à saponification, une quantité connue de naphtol est mélangée à 5 cm³ d'un mélange acétylant formé, à volumes égaux, d'anhydride acétique et de pyridine (distillée et conservée sur KOH). Il y a dissolution en quelques secondes avec léger échauffement. On maintient à 100° (le ballon plongeant dans l'eau d'un bain-marie bouillant) pendant un certain temps (1 heure dans la technique Delaby-Sabetay). Nous avons varié les essais pour étudier l'influence de la température, de la durée de réaction et de la composition du mélange acétylant.

Pour détruire l'excès d'anhydride, on ajoute 50 cm³ d'eau, et maintient 15 minutes à 100°, en agitant de temps en temps. A froid, le dérivé acétyle reste sous forme d'huile dans le cas de l'a-naphtol, tandis que dans le cas du 3 naphtol, on a une masse rosée compacte, à côté de paillettes blanches.

Pour le dosage, on se sert d'une solution normale, soit de NaOH, soit de KOH, après avoir ajouté 10 à 50 cm³ d'alcool, et quelques gouttes de phtaléine comme indicateur. Le virage est très net; on le contrôle d'ailleurs par des touches sur papier à la phtaléine (Il est nécessaire de bien agiter l'huile qui constitue l'acétate d' α naphtyle, car elle retient fortement de l'acide acétique; de même, il faut écraser en poudre fine la masse formée par le dérivé β).

Le taux d'acetylation (quantité trouvée rapportée à la quantité théorique) est : $t = \frac{(N-n).\theta.14.406}{p}$, où (N-n) mesure le nombre de centimètres cubes de la solution alcaline, de titre θ , absorbés dans la réaction (par rapport à un essai à blanc); p est le poids de naphtol mis en œuvre.

⁽¹⁾ Raymond Delaby et S. Sabetay. Bull. Soc. Chim., [5], 2 (1935), 1720-1721.

Par cristallisation dans le benzène on obtient, pour le dérivé α , de petits cristaux blancs, $F=46^{\circ}$; pour le dérivé β , une poudre cristalline blanche, $F=70^{\circ}$: ce sont donc les acétates d' α et de β naphtyle.

De nos essais, résumés dans le tableau ci-contre, nous extrayons les résultats suivants :

- a) Avec 5 cm³ de mélange à 50 o/o d'anhydride acétique (en volume), l'acétylation est pratiquement complète pour des prises d'essai de 2 à 3 g. de naphtol (anhydride en excès, 65 à 95 o/o), même après un simple chauffage de 15 minutes à 35°; à froid, elle est à peine moins complète. A 100°, l'α naphtol s'acétyle à un taux d'environ 99 o/o; le déchet de 1 o/o pourrait s'expliquer par une légère déshydratation que provoquerait l'anhydride à cette température. D'ailleurs (essais 20 à 23), en présence d'un grand excès d'anhydride (160 o/o), l'acétylation des deux naphtols varie de 95 à 100 o/o, la déshydratation étant apparemment plus énergique.
- b) Avec un mélange à 33 o/o d'anhydride, l'acétylation des deux naphtols est presque complète (déficit de 2 o/o), après un contact de 15 minutes à froid. Pour le β naphtol, elle est totale en 60 minutes à 50°.
- c) Avec un mélange à 25 0, 0 d'anhydride, l'acétylation est encore à peu près complète (déficit de 1,5 0/0) après un contact de 60 minutes à 100°.

Nous avons ainsi mis au point une méthode rapide et commode de dosage des naphtols α et β, soit par action d'un mélange à volumes égaux de pyridine et d'anhydride acétique, et contact de 15 minutes à froid, soit par action d'un mélange de deux volumes de pyridine pour un volume d'anhydride, et contact à chaud pendant 15 minutes.

	Į.	d'anhydride			160 0/0	*	F	2	0/0 56		æ	0/0 99	2	8	-		o/ o o6	8	æ		0 0 99		110 0 0	8	~	~	*
	-	Taux d'acétylation	_		95,2	0,001	98,45	1,86	6,66		6,66	93,5	100,3	8,99	1 6,66		[50,001]	8,66	98,25		98,6		6,06	93,3	93,4	9,86	91,9
et 5:	3 naphtol	N – n	de.		9,48	9,98	9,64	88,0	27,93		13,89	40,07	40,37	40,11	39,87		66,6	96.6	9,90		9,82		9,14	9.43	9,37	9.36	9,24
apntots a		Poids	o d'anhydri		1,4346	1,4391	1,4538	1,4419	1,997		866,1	2,900	2,900	2,8954	2,8930	d'anhydride.	1,4383	1.4375	1,4506	d'anhydride.	1,4350	d'anhydride.	1,4483	1,4550	1,4460	1,4567	1,4486
Acetylation pyridinique des naphtols a		Taux d'acetylation	cm³ de mélange acétylant à 50 0/0 d'anhydride.		95,0	67,4	0,00	8 ,05	9,86	0,89	98,4	99,15	101,3	266	96,4	à 33 o/o			1,84,	Mélange acétylant à 25 o o d'a	98,3	0/0 0% 0	92,2	0,4,6	1,2,1	64.2	i,2.5
n pyridu	z naphtol	N-n	mėlange ace		9,43	9,65	9,77	9,71	27,07	27,16	13,50	39,91	40,80	40,18	39,84	ge acétylant			68.6	nge acetylar	9,77	de mélange	9.27	16,6	6,85	67.6	6,26
cetylatio		Poids	5 cm³ de		1,4294	1,4268	, 4215	1,4358	1,978	1,978	1,976	3,900	2,900	9,88/10	2,8884	Mélanye	-		1,4510	Melai	1,4316	to cm ³	1,4484	1,4568	1,4472	6167,1	1.4473
<i>y</i> .	Titre	de l'alcali			NaOH.N/1	•	^	_	NaOH. N/2	*	NaOH.N/1	NaOH N/2		<u>_</u>	<u>.</u>		NaOH. N/11		2		NaOH.N/1		KOH N/1	2	£	2	a
		Conditions		100°, 60 min. (mélange	extemporané)	100°, 60 min.	50°, 15 »	35°, 15 »	100, 60 "	100°, 30 "	100°, 15 "		50°, 15 »	35°, 15	120, 15 » [100°, 15 min.	_	17°, 15 »		11000, 60 min. NaOH.N/1		50°, 8 min.	n con a	" 30 "	» eo »	3 120 B
Ì	å	de Fessai		20		31	32	23	м	es.	60	•	rc	9			œ		. 01		11		31	32	23	35	36

2° Essais d'acétylation pyridinique partielle des naphtols α et β. — a) Par un mélange à faible concentration en anhydride acétique. — En vue de comparer la réactivité des deux fonctions α et β naphtol, nous avons essayé de réaliser une acétylation partielle. Pour cela, nous avons fait réagir 10 cm³ de mélange à 20 o/o d'anhydride sur g. 44 de naphtol (excès d'anhydride, 110 o/o¹, en maintenant à 50° pendant des temps différents (essais 31 à 36). L'acétylation est très rapide; après 8 minutes, son taux est déjà de 91-92 o/o pour chacun des deux naphtols; il est à peine plus élevé après 30 et 60 minutes : 93-94 o/o. De ces résultats, nous ne pouvons tirer aucune conclusion sur une différence de réactivité.

b) En présence d'un excès de naphtol. — L'acétylation pyridinique étant très rapide en présence d'un excès d'anhydride, nous avons alors cherché si, en présence d'un excès de naphtol, il y aurait une différence sensible dans les taux d'acétylation. Sur 1/100 molécule de naphtol, nous avons fait réagir 5 cm² de mélange, soit à 16,5 o/o d'anhydride (excès de naphtol, 10 o/o) pendant 2 heures à 16º (essai 12) ou pendant 1 heure à 100º (essai 13), soit à 12,2 o/o d'anhydride (excès de naphtol, 40 o o) pendant 15 minutes à 19º (essai 14). Dans les trois cas, nous avons obtenu le même taux d'acétylation pour les deux naphtols, c'est-à-dire un rendement sensiblement théorique par rapport à la quantité d'anhydride acétique utilisée.

Nº de l'essai		α naphto	l		β naphto	1
1. de rensur	Poids	N — n	Taux	Poids	N-n	Taux
12 13 14	1,4454 1,4376 1,4496	8,87 8,62 5,73	88,4 86,3 58,9	1,4486 1,4440 1,4497	8,80 2 8,68 5,65	87,5 86,6 58,1

c) En presence d'eau, avec excès d'anhydride acétique. — Une question restait à préciser : dans la décomposition de l'anhydride acétique par l'eau en présence de naphtol, deux réactions sont possibles, la première fournissant deux molécules d'acide acétique par action d'une molécule d'eau, la seconde donnant une molécule d'acide acétique et une molécule d'acétate de naphtyle par acétylation du naphtol :

(1)
$$(CH^3 - CO)^2O + H - OH \rightarrow 2CH^3 - COOH$$

(5)
$$(CH_3 - CO)_5O + C_{10}H_2 - OH$$

Quelle est la réaction prédominante? Les deux naphtols se comporteront-ils de même manière?

Pour répondre à ces questions, nous avons fait réagir 1/100 molécule de naphtol, en suspension dans 50 cm³ d'eau, sur 5 cm³ de mélange, soit à 33 o/o d'anhydride acétique, en portant immédiatement à 100° et maintenant 15 minutes à cette température (essai 15), soit à 25 o/o d'anhydride, en laissant réagir 15 minutes à 10° tout en agitant fréquemment, et décomposant ensuite l'anhydride par chaussage à 100° pendant 15 minutes (essai 16). Nous avons constaté qu'en présence d'eau, surtout après contact à froid, le taux d'acétylation est très faible, et de même ordre pour les deux naphtols.

Nº de l'essai		α naphto			3 naplito	1
Tr de ressar	Poids	N-n	Taux	Poids	N-n	Taux
15 16	1,4514	1,54	15,3	1,4486 1,4336	1,35 0,73	13,5 7,4

Conclusions — Il n'y a pas de différence sensible dans l'acétylation pyridinique des naphtols α et β; les deux hydroxyles se montrent trop réactifs pour qu'on ait le temps de discerner une différence. Par simple action, pendant 15 minu-

tes et à froid, d'un mélange suffisamment riche en anhydride, tous deux sont acétylés dans la même proportion, qui est sensiblement théorique par rapport à la quantité d'anhydride en présence. De là, nous avons déduit une méthode de dosage des naphtols.

En présence d'eau, le taux d'acétylation est au contraire très faible.

20 Acétylation pyridinique des dihydroxynaphtalènes.

En possession d'une méthode de dosage des naphtols x et 3 par acétylation pyridinique, nous avons d'abord cherché si, en l'appliquant aux dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7, on obtenait également une acétylation complète. Nous avons ensuite essayé d'obtenir des acétylations assez incomplètes, en vue de mettre en évidence des différences de réactivité.

Le mode opératoire a été exactement celui qui a été décrit plus haut (p. 33) pour les naphtols α et β (les numéros des essais se correspondent), les prises d'essai étant de 1 g. 6 (1/100 mol.) ou o g. 8 (1/200 mol.). Avec le mélange à 50 o/o d'anhydride, les dihydroxy réagissent à froid, avec échauffement notable (plus important pour le 1-5 et le 2-7 que pour le 1-7).

Dans le dosage, le virage des liqueurs est parfois difficile à saisir, à cause de fortes colorations (voir p. 57). Il faut prendre, comme terme du dosage, la touche rose-violet persistante sur papier à la phtaléine. Nous avons enfin confirmé le résultat des essais 31 à 36 en filtrant après virage, et titrant en retour par KOH N/1, après addition de 10 cm³ de SO4H2N/1.

Par cristallisation répétée dans le benzène, nous avons obtenu :

— le diacétate du dihydroxy 1-5 en touffes de petites aiguilles blanches, $F = 161^{\circ}$ (Bernthsen (1) indique 159°-160°);

⁽¹⁾ BERNTHSEN, Ber. d. chem. Ges., 20 (1887), 938.

Poids N - n Taux Poids N - n Taux Poids N - n N - n	Š	Hxcès	g- I	(à 97,3 o/o)	(0)		1-1			a-7 (à 95 o/o)	
160 o/0 0.7970 8.58 88.55 0.7964 8.75 87.9 0.7965 8.63	de l'essai	d'anhydride	Poids	$\langle + + $	Taux	Poids	(Taux	Poids	/	Taux
160 o/o 0,7970 8,58 88,55 0,7964 8,75 88,95 88,95 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 88,69 1,604 1,705 1,604 38,89 99,8 1,600 39,45 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 99,8 1,604 39,49 89,70 1,604 1,755 (N/1) 1,584 39,43 30,43 86,40 1,604 1,755 (N/1) 1,584 39,41 1,604 39,41 1,604 1,755 (N/1) 1,584 39,41 1,604 1,755 1,594 1,604 1,604 1,755 1,104 1,755 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,105 1,104 1,10		-		Mel	ange à 50	o/o d'anhy	dride.		-		_
66 0.0 0, 7977 8,58 88,5 0, 7995 88,15 0, 80,43 8,69	30	0/0 091	0,7970	8,58	1 88,55	0,7964	8.75	6,78	9,7995	8,63	92,1
66 0/0 1,600 38,35 98,5 1,600 38,32 95.9 1,6049 77,21 (N/1) "" 1,600 38,89 99,8 1,600 36,29 99,8	23		0,7977	8,58	88,5	0,7995	%,8°	88, 15	0.8043		92,1
## 1,600 38,89 99,8 1,600 36,39 99,8 1,600 36,39 99,8 1,600 34,43 39,98 1,504 32,33 31,25 1,5931 34,33 86,0 1,6074 17,55 (N/1) ##clange à 33 o/o d'anhydride. ##clange à 20 o/o d'anhydride. ##clange à 20, 20, 20 o/o anhydride. ##clange à 20, 20, 20, 20, 20, 20, 20, 20, 20, 2	 ~	0/0 99	1,600	38,35		1,600	38,32	0.00 0.00	1,6049		90.4
Second S	বদ	2 6	1 600	38 80	8	000,1	36.30	000			
90 0/0 0.8004 9.31 90.25 1.5943 33.32 81.1 1.50.44 35.13 91.25 1.5943 33.32 81.1 1.50.4 1.50	ે લ		200,	% % %	200	1,5031	36,36	, c	1 6056	17 K7 /N/17	•
90 0/0 0,8004 9,37 96,3 0,7980 9,05 90,8 0,7991 8,77 Mélange à 20 o' d'anhydride. 66 0.0 0,7964 8,80 90,95 0,7993 8,52 75,1 0,8005 9,16 15 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,74 7,74 7,74 7,75 8 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,84 7,57 7,53 15 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,74 7,57 7,57 8 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,74 7,57 0,8055 7,36 15 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,77 7,51 8 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,77 7,51 15 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,77 7,51 15 min. 110 0/01 0,8038 7,66 0,8058 7,77 7,51 15 min. 110 0/01 0,8034 7,17 7,51 15 min. 110 0/01 0,8034 7,17 7,51 16 0,8054 7,17 7,51 17 0,8057 7,11 18 0,8057 7,11 20 0,8057 7,11 20 0,8057 7,11 20 0,8057 0,9050 0,8050 20 0,8057 0,9050 0,9050 20 0,8054 0,8051 20 0,8054 0,8051 20 0,8054 0,8051 20 0,8054 0,8051 20 0,8054 0,8051 20 0,8054 0,9051 20 0,8054 0,9051 20 0,7959 0,7959 20 0,8054 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,8055 0,7959 20 0,9055 0,7959 20 0,9055 0,7959 20 0,9055 0,7959 2	O 1-	* *	1,5834	35,13	97,4	1,5943	32,32	8r,1	1/20.	(, /,, ,, ,,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	, ,
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•			Melu	ange à 33	o/o d'anhy	dride.				
66 0.0 0,8015 9,21 14,75 0,800 9,10 9,11 0,800 9,16 Melange à 25 0/0 d'antydride. 66 0.0 0,7964 8,80 90,95 0,7938 8,52 85,4 10 cm³ de melange à 20 0/0 d'antydride, à 50°. 8 min. 110 0/0 0,8038 7,66 78,4 0,807 7,84 76,1 0,8025 7,30 15	œ	0,000	800%	3,	. 90	0.7080	0.00	8 00	1007.00	200	7 60
Meltange à 25 o/o d'anhydride. 66 o/o 0,7964 8,80 90,95 0,7963 8,52 85,4 (dihydro.cy 2-7 puri) 15 15 16 17,52 17,51 17,51	0 0) } }	2000	2,00	200	0.8000	01.10	1 10	0.8000	91.0	90
66 0.0 0,7964 8,80 90,95 0,7963 8,52 86,2	101		0,8011	00,00		0.8015	7,52	75,1			£ 1.00
66 0.0 0,7964 8,80 90,95 0,7963 8,58 86,2				Mela		o d'antige	Iride.				
8 min. 110 0/01 0,8038 7,60 78,4 0,8007 7,84 78,4 0,8051 8,10 0,001 0,8038 7,60 78,4 0,8007 7,84 76,4 0,8051 7,43 7,43 7,44 7,57 75,3 0,8025 7,45 7,45 7,57 75,3 0,8025 7,45 7,45 7,57 75,3 0,8025 7,45 7,45 7,57 7,57 75,3 0,8025 7,45 7,45 7,57 7,57 75,3 0,8025 7,45 7,45 7,45 7,45 7,45 7,45 7,45 7,4	11		7902-0	8.80	00.05	0.7063	8.58	86.2		_	
8 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,8037 7,84 78,4 0,8061 8,10 0,00 0,8038 7,66 78,4 0,8037 7,42 74,1 0,8051 7,39 30 0,8055 7,30 0,8055 0,20 0,8055 0,20 0,8055 0,20 0,8055 0,20 0,8055 0,20 0,8055 0,805 0,8			1.6745	<u></u>		0,793a	8,52	7, 58			
8 min. 110 0/01 0,8038 7,66 78,4 0,8037 7,84 78,4 0,8061 8,10 0,803 1.5 0,8038 7,66 1.2 1.3 0,8018 7,42 7,41 0,805 7,30 1.3 0,803 1.		ro cm3	de melang	ġ		ide, à 500.			(dihya	ro.r.y 2-7 pur	(£3).
15 15	31	min, 110		2,66	78.4	1 208,0	7,84	78.4	1908.0	8,10	80.4
30 x	32	a		6,21	63,7	8018	7,42	74,1	0,8025	7,39	73.7
45 10 0.8034 0.54 67,0 0.8035 7.72 76,3 0.8018 7,63 7,63 60 1.00 7,17 73,6 0.8039 83,3 83,9 0.8078 7,67 7,67 120 1.00 0.8057 6.91 70,6 7,93 7,89 7,89 7,87 7,11 1.00 1	33	30	0.8065	6.84	8.6g	o,8n58	7.57	75,3	0,8022	7,45	74,3
65 0.8010	34	. 45	\$608,0	6,54	67,0	. 8095	7,72	76,3	8108,0	7,63	76.3
120	35	°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°°	0.8010	7,17	73,6	6,8039	8,33	82,9	0.8078	7,67	26.0
dihydroxy 1-5 (à 97.3 0/0). dihydroxy 1-7. excès de naphtol, 15 minutes à 19° 0,8000 0,78 8,0 0.8004 0,83 50 cm³ d'eau, 15 minutes à 100° 0,8000 0,78 8,0 0.8004 0,83 » 15 » à 19° 0,7986 0,11 1,2 0,7979 0.79	36	120 "	0.8057	16.9	9,07	8048		78,9	0,8025	7.11	6,02
50 cm³ d'eau, 15 minutes à 10° 0,8000 0,78 8,0 0.8004 0,83 8,0 0.7979 0.79						dihydrox	p) g-r	7,3 0/0).	dili	.1-1 hxosph	
50 cm³ d'eau, 15 minutes à 100° 0,8000 0,78 8,0 0.8004 0,83 % 15 " 1,2 0,7979 0.79 0,797	71	exces de na	phtol, 15 I	minutes à	10,	0,8010		52,4	1108,0	5,05	52.2
» 15 » à 19° 0,7986 0,11 1,2 0,799 0.79	15	50 cm³ d'eau	i is minut	tes à 100°		0,8000	0,78	0,8	0.8004	0,83	8,25
	16	2	ž.	°61 ×		0,7986	0,11	1,2	0,7979	0.79	7.9

- le diacétate du dihydroxy 1-7 en cristaux blancs (losanges), F = 107°5 (Emmert (1) indique 108°);
- le diacétate du dihydroxy 2-7 en une masse feutrée d'aiguilles blanches, F = 130°5 (A. Weber (2) indique 129°, et Clausius (3) 136°).

Du tableau de nos différents essais, nous pouvons extraire les résultats suivants :

1º Avec un mélange très riche en anhydride acétique (mélange à 50 o/o) et un excès d'anhydride de 66 o/o, l'acétylation est à peu près complète à 50° pour le 1-5, vers 90° pour le 1-7; à froid, elle est très incomplète, surtout pour le 1-7; ainsi, à 12°, après un contact de 15 minutes, le taux est de 91,2 pour le 1-5, mais de 81,1 seulement pour le 1-7. Pour le 2-7, le taux reste voisin de 92 o/o. Si l'excès d'anhydride est très grand (160 o/o dans les essais 20 et 22), le taux, resté le même pour le 2-7, est abaissé pour les deux autres, comme il l'était pour les naphtols α et β.

2º En utilisant des mélanges moins riches en anhydride, l'acétylation est encore plus incomplète, sauf pour le 2-7: à 17º, après un contact de 15 minutes, le mélange à 33 o/o d'anhydride donne 82,9 o/o pour le 1-5 et 75,1 o/o pour le 1-7.

3º Nous avons alors étudié l'action d'un mélange pauvre en anhydride acétique (20 o/o), (essais 31 à 36). Sur 0,8 de dihydroxy, nous faisons agir 10 cm³ de mélange (excès d'anhydride, 110 o/o), en maintenant à 50º pendant des temps variables. Le taux d'acétylation, déjà très important après un contact de 8 minutes, est sensiblement le même pour les trois dihydroxy: 78,4 o/o pour le 1-5 et le 1-7, 80,4 o/o pour le 2-7. Après des contacts plus prolongés, de 15 à 45 minutes, les taux sont légèrement inférieurs, surtout pour le 1-5: 68 o/o, au lieu de 75 o/o pour le 1-7 et le 2-7.

⁽¹⁾ A. EMMERT, Ann. Chem., 241 (1887). 372.

⁽²⁾ A. Weber, Ber. d. chem. Ges., 14 (1881), 2209.

⁽³⁾ GLAUSIUS, Ber. d. chem. Ges., 23 (1890), 500.

Pour des contacts de 60 à 120 minutes, le taux du 1-7 (80 à 83 o/o) est nettement supérieur à ceux du 1-5 et du 2-7 (71 à 76 o/o).

4º En présence d'un excès de 40 o o de dihydroxy 1-5 et 1-7, le taux d'acétylation a été de 52,3 o/o pour les deux dérivés, soit environ 6 o/o de moins que le rendement théorique (essai 14).

5° En présence de 50 cm³ d'eau, soit en portant immédiatement à 100° (essai 15), soit en laissant d'abord réagir à froid pendant 15 minutes (essai 16), le taux d'acétylation des dihydroxy 1-5 et 1-7 a été très faible, moins de 10 o/o. Le taux encore plus faible, 1,2 o/o, du 1-5 dans le contact à froid peut s'expliquer par la très faible solubilité de ce dérivé, et donc par un contact très imparfait avec l'anhydride acétique réagissant.

Conclusions. — 1º Sauf à partir d'un mélange riche en anhydride et vers 100º, le taux d'acétylation des dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7 est nettement inférieur à celui des naphtols α et β. Les deux hydroxyles naphtoliques, fixés sur les deux noyaux d'une même molécule, semblent donc diminuer mutuellement leur réactivité propre.

2º Dans la comparaison des dihydroxynaphtalènes entre eux, il faut distinguer l'action du mélange acétylant suivant sa richesse en anhydride acétique : le taux d'acétylation du dihydroxy i-5 ($\alpha-\alpha$) est supérieur d'environ 10 o/o à celui du dihydroxy i-7 ($\alpha-\beta$) dans l'action d'un mélange très riche en anhydride, réagissant pendant 15 minutes; mais, en revanche, il lui est inférieur de la même quantité dans le cas de mélanges pauvres en anhydride; le taux du dihydroxy 2 7 ($\beta-\beta$) est, de son côté, intermédiaire.

3º Si l'on veut appliquer la méthode d'acétylation pyridinique au dosage plus ou moins approché des dihydroxynaphtalènes, il faut utiliser un mélange riche en anhydride, opérer à température élevée (ballons sur bain-marie), et

42 A. LEMAN

prendre 1 g. 6 pour 5 cm³ de mélange acétylant, afin d'éviter un trop grand excès d'anhydride.

En définitive, nos recherches sur l'acétylation pyridinique comparée des naphtols ne permettent pas de conclure à une différence de réactivité entre les hydroxyles naphtoliques en α et en β , puisque :

- d'une part, nous n'avons pu mettre en évidence aucune différence nette dans les taux d'acétylation des naphtols α et β ;
- et d'autre part, les différences constatées dans le cas des dihydroxynaphtalènes 1-5 (α - α), 1-7 (α - β) et 2-7 (β - β) sont ou trop faibles, ou trop dépendantes des conditions d'expérience.

Article II. — Acétylation des naphtols PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE, EN MILIEU ACIDE ACÉTIQUE

L'acétylation pyridinique des naphtols étant très rapide, nous avons cherché si, par l'emploi d'acide et d'anhydride acétiques, sans pyridine, on ne ralentirait pas suffisamment la réaction pour rendre mesurables des différences de vitesse.

Etudiant d'abord le cas plus simple des naphtols 'α et β, nous avons effectué leur acétylation comparée, en catalysant par un peu de SO⁴H²: l'acétylation a été rapidement presque complète. Nous avons alors essayé l'action de l'acide acétique seul, à 100°: l'acétylation est pratiquement nulle. Entre ces deux limites, l'action de mélanges à concentrations variées d'anhydride acétique nous a enfin fourni des différences très nettes entre les taux d'acétylation des naphtols α et β, ainsi qu'entre ceux des dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7.

10 Acétylation comparée des naphtols α et β , à froid, en catalysant par deux gouttes de SO^4H^2 .

14 g. 4 de naphtol (1/10 mol.) se dissolvent partiellement dans 22 cm³ d'acide acétique (fort refroidissement dans le cas de l'a naphtol). On ajoute 20 cm³ d'anhydride acétique (environ le double de la quantité théorique), puis une goutte de SO'H²; il se produit un échaussement notable; une deuxième goutte de SO'H² produit un nouvel échaussement pour l'a naphtol seul.

On précipite par l'eau. Il suffit de 5 cm³ pour que le dérivé β se prenne en une masse blanche, et de 20 cm³ pour que le dérivé α se dépose en une huile légèrement colorée. On recueille 17 g. de dérivé α qui, par cristallisation dans l'alcool, fournit de belles aiguilles blanches, $F = 46^{\circ}$; et 17 g. 6 de dérivé β , poudre cristalline blanche (petites aiguilles), $F = 70^{\circ}$. Ce sont les acétates d' α et de β naphtyle.

Analyse de l'acétate d'a naphtyle. — Subst. 0,1755; CO², 0,4965; H²O, 0,0864. Trouvé 0/0 : C, 77,16; H, 5,51. Calculé pour C¹²H¹⁰O² : C, 77,39; H, 5,41.

Les rendements sont comparables, 92,4 o/o pour l'α et 94,6 o/o pour le β naphtol. L'acétylation a donc été facile et presque complète, grâce au catalyseur (SO⁴H²), avec une très légère différence en faveur du β naphtol.

20 Essais d'acétylation des naphtols par l'acide acétique, à 100°.

Les naphtols α et β, d'après Græbe (¹), sont acétylables par l'acide acétique à 200° et 240°. Nous avons cherché si, à 100°, il ne se faisait pas une certaine acétylation. Nous avons donc utilisé l'acide acétique soit à 100 0/0, seul ou en présence de SO+H², soit à 50 0/0 d'eau, en chauffant à 100° de 30 à 180 minutes.

⁽¹⁾ GRASSE, Ann. Chem., 209 (1881), 150 et 151.

On prend 5 cm³ d'acide pur pour 2 g. 9 ou 1 g. 45 de naphtol. A la fin de l'opération, après addition de 50 cm³ d'eau et d'un peu d'alcool, on dose l'acidité par NaOH N/1. La différence avec un essai à blanc, N-n, indique la quantité d'acide entrée en réaction. Voici quelques-uns de nos essais:

Essai	Réactif	Durée du	α	naphto	1	β	naphto	ol
2	51000111	chauf- fage	Poids	N — n	Taux	Poids	N - n	Taux
I	10 cm³ d'acide à							
	50 o/o							
3	5 cm³ d'acide pur.		1,4496	-0,05	0	ı,453o	+0.08	0
3	5 cm ³ + 1 goutte SO ⁴ H ²		2,8866	2,13	10.7	2,8980	2,36	11,7
4	5 cm ³ + 1 goutte] `		'			, ,
	SO'H2		2,8866	2,40	12,0	2,8986	1,64	8,2
5	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1,4527	1,18	11,7	1,4397	1,35	13,5

A 100°, il n'y a donc pratiquement pas d'acétylation des naphtols par l'acide acétique, seul ou en présence d'eau. En présence de SO'H², il y a probablement sulfonation, ce qui expliquerait les colorations des liqueurs, vert glauque dans le cas de l'α naphtol, orangé foncé dans le cas du β naphtol; SO'H² vient donc gêner la détermination du taux d'acétylation. Enfin, les résultats négatifs obtenus avec l'α naphtol en présence d'eau (essai 1) pourraient s'expliquer par la destruction d'un peu d'α naphtol en un dérivé acide, absorbant de l'alcali lors du dosage.

3º Essais d'acétylation partielle, par l'anhydride acétique en milieu acétique.

Nous avons employé le mélange acide et anhydride acétiques sans catalyseur, en faisant varier la proportion d'anhydride et la durée de chauffage, la température étant maintenue à 100°. Dans tous les cas, nous utilisons 5 cm³ de

mélange acétylant pour 1 g. 45 de naphtol (1/100 mol.) ou o g. 8 de dihydroxynaphtalène (1/200 mol.).

A 100°, la dissolution est totale en moins d'une minute, sauf dans le cas du dihydroxy 1-5; aussi, avons-nous agité fréquemment la masse en réaction. Dans tous nos essais, nous n'avons observé de dissolution totale du dihydroxy 1-5 que sous l'action d'un mélange à 50 0/0 d'anhydride, après 150 minutes de chauffage.

A la fin de la réaction, nous détruisons l'anhydride acétique qui n'a pas réagi en ajoutant 50 cm³ d'eau et chauffant pendant 15 minutes à 100°. Le dosage donne lieu aux remarques signalées plus haut (pp. 33 et 38), lors des acétylations en présence de pyridine.

Les produits récupérés avaient des points de fusion très variables, ce qui s'explique par la variété des taux d'acétylation, de 5 à 90 o/o. Par cristallisation dans l'alcool ou le benzène du produit des acétylations assez complètes, puis par des fusions mélangées, nous nous sommes assuré que ces dérivés étaient identiques aux dérivés acétylés obtenus dans l'acétylation pyridinique.

Résultats. — a) Comme il est naturel, en l'absence de pyridine, l'acétylation des naphtols α et β, ainsi que celle des dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7, est beaucoup moins rapide. Par action de mélanges à 40 ou 50 o/o d'anhydride, réagissant pendant une heure à 100°, le β naphtol subit une acétylation inférieure à 50 o/o, alors qu'en milieu pyridinique, le simple contact à froid pendant 15 minutes conduisait à une acétylation complète.

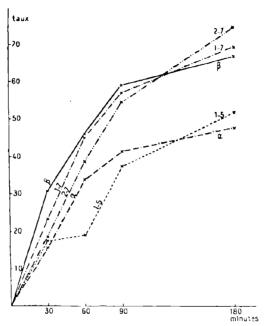
b) En comparant les taux d'acétylation des deux naphtols z et β, on constate une différence, souvent très importante, en faveur du β naphtol, qui se montre, sans conteste, le plus réactif. Pour mettre cette différence en évidence, nous avons tracé des courbes de taux d'acétylation, soit en fonction de la durée de réaction (courbes de vitesse d'acétylation), soit en fonction de la concentration de l'anhydride acétique. Le β naphtol s'acétyle plus rapidement que l'a : par un mélange à 50 o/o d'anhydride (fig. 5), le taux d'acétylation, à 100°, est supérieur de 12 à 15 o/o pour une durée de chauffage de 30 à 60 minutes. Cette différence s'accentue encore avec le temps, puisqu'elle est de 19 o/o pour un chauffage de 3 heures.

Acétylation des naphtols α et β par l'anhydride acétique en milieu acide acétique à 100°.

Feeni	Mélange	Temps	Titre	αN	vapht	ol	β	Napht	ol
Essai		(minutes)	de l'alcali	Poids	N-n	Taux	Poids	N—n	Taux
1 2 3 4 5 6 7 8 9 11 12 14	9 0/0 20 0/0 21 0/0 33 0/0 50 0/0 0 100 0/0	30 180 70 30 60 90	NaOH.N/I NaOH.N/I NaOH.N/I NaOH.N/I NaOH.N/I NaOH.N/I NaOH.N/I KOH.N/I	1,4505 1,4423 1,4418 1,4435 1,4437 1,4437 1,4439 1,4439 1,4439 1,4449	1,40 0,68 1,02 3,31 1,84 9,37 7,24 3,19 3,38 4,12 4,79	13,9 6,8 33,0 9,6 36,1 55,8 41,8	1,4476 1,4472 1,4417 1,4456 1,4456 1,4460 1,4480 1,4480 1,4488 1,4488	1,54 1,44 2,04 4,25 4,10 9,86 6,19 4,593 6,68	14,4 20,3 42.3 20,4 57.5 49.0

Acétylation des dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7, par l'anhydride acétique en milieu acide acétique à 100° (dosages par KOH (N)).

Essai	1-5	(à 97,3	0/0)		1-7			2-7	
Essai	Poids	N n	Taux	Poids	N-n	Taux	Poids	N — n	Taux
4 9 11 12 14 15	0,8095 0,8098 0,7939 0,7952 0,8022 0,7789	1,73 1,84 3,64 5,06	9,4 17,6 19,1 37,6 51,9 38,2	0,8047 0,8008 0,8011 0,7964 0,8046 0,8112	2,34 4,52 5,66 6,96	16,7 23,4 45,1 56,9 69,2 89,7	0,8068 0,8033 0,8127 0,7933 0,8031 0,8168	1,88 3,94 5,41 7,48	12,3 18,7 38,8 54,6 74.6 80,4



· Fig. 5. — Vitesse d'acétylation, à 100°, par un mélange à 50 o/o d'ambydride.

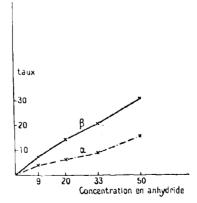


Fig. 6. — Chauffage de 30 minutes. Taux d'acétylation, à 1000, en fonction de la concentration en anhydride.

La supériorité du taux d'acétylation du 3 naphtol s'accentue aussi avec la richesse du mélange en anhydride acétique, comme en témoignent les courbes correspondant à une durée de chauffage soit de 30 (fig. 6), soit de 60 (fig. 8), soit de 180 minutes (fig. 7). Assez faible, 2 à 3 o/o, pour un mélange à 9 o/o d'anhydride, elle est de 8 à 10 o/o pour un mélange à 20 o/o d'anhydride, de 11 o/o pour un mélange à 33 o/o d'anhydride, de 13 o/o pour un mélange à 43 o/o d'anhydride, de 15 à 19 o/o pour un mélange à 50 o/o

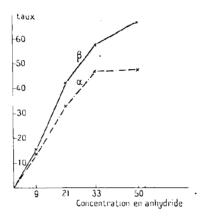


Fig. 7. -- Chauffage de 180 minutes.

d'anhydride, et même de 28 o/o pour l'anhydride employé seul.

c) En comparant les taux d'acétylation des naphtols α et β à ceux des dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7, on constate que les résultats ne sont pas identiques à ceux précédemment obtenus en présence de pyridine. Alors que les deux naphtols subissaient, en milieu pyridinique, une acétylation plus rapide et plus complète, ils fournissent ici des taux voisins de ceux des dihydroxynaphtalènes.

Les courbes de vitesse d'acétylation montrent en effet que, par action, pendant 30 minutes, du mélange à 50 o/o d'anhydride, le β naphtol s'acétyle le plus rapidement; viennent ensuite le dihydroxy 1-7 (différence de 7,4 o/o), les dihydroxy 2-7, 1-5, et l'α naphtol (différences de 12 à 15 o/o). En augmentant la durée du chaussage, 60 à 90 minutes, les taux d'acétylation des dihydroxy 1-7 et 2-7 se rapprochent de celui du β naphtol, tandis que le taux du 1-5 reste inférieur à celui de l'α naphtol (le taux assez faible du 1-5 pour

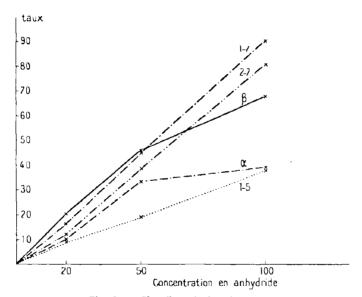


Fig. 8. - Chauffage de 60 minutes.

un chauffage de 60 minutes s'explique par la solubilité difficile de ce dérivé, qui se trouve ainsi en moindre concentration vis-à-vis de l'anhydride acétique). Enfin, lors d'un chauffage assez prolongé, 3 heures, le taux d'acétylation du β naphtol, toujours voisin de celui du dihydroxy 1-7, est maintenant plus faible de 8 o/o que celui du 2-7, alors que le taux de l'α naphtol est inférieur de 4 o/o à celui du 1-5.

Les courbes de taux d'acétylation en fonction de la concentration en anhydride acétique, la durée de chauffage étant de 60 minutes, confirment ces observations. Par action d'un mélange peu riche en anhydride, 20 0/0, c'est le β naphtol qui a le taux le plus élevé; viennent ensuite le dihydroxy 1-7 (différence de 3,6 0/0), les dihydroxy 2-7, 1-5, et l'α naphtol (différences de 8 à 10 0/0). Mais par action de l'anhydride acétique seul, le taux d'acétylation du β naphtol est fortement dépassé par ceux du dihydroxy 1-7 (différence de 23 0/0) et du 2-7 (différence de 14 0/0), tandis que le taux du 1-5 égale celui de l'α naphtol (inférieur de 28 0/0 à celui du β naphtol).

Sur les deux séries de courbes précédentes, on remarque une différence d'allure entre la réaction des naphtols α et β , et celle des dihydroxynaphtalènes. Alors que les courbes de ces derniers, — surtout des dihydroxy 1-7 et 2-7 —, croissent régulièrement, les courbes des naphtols α et β présentent un α coude » très prononcé (surtout pour $\Gamma \alpha$). Leur acétylation, d'abord assez rapide, se ralentit fortement quand la proportion du dérivé acétylé est d'environ 50 o/o.

Conclusion. — Ces résultats permettent de conclure qu'en milieu acétique la réactivité de l'hydroxyle, mesurée par le taux de son acétylation, est :

- dans les naphtols, plus grande en β qu'en α;
- dans les dihydroxynaphtalènes, plus grande dans le 1-7 $(\alpha-\beta)$ et le 2-7 $(\beta-\beta)$ que dans le 1-5 $(\alpha-\alpha)$.

Nous avons ainsi trouvé une première différence de réactivité de l'hydroxyle naphtolique, en faveur de ta position β.

Article III. - Acétylation du dihydroxy-1-7-naphtalène (1) 10 Diacétylation.

Nous avons montré, en collaboration avec M. Palfray, que le diacétate du dihydroxy 1-7 se préparait, par action du chlorure d'acétyle en milieu chloroformique et en présence de pyridine, avec un rendement plus élevé que par action, soit du même réactif en milieu benzénique, mais en l'absence de pyridine, soit de l'anhydride acétique, en présence de SO⁴H². De plus, nous avons vu précédemment (p. 40) qu'on peut aussi faire réagir avec succès le mélange acétylant pyridine et anhydride acétique, à volumes égaux, en chauffant sur bain-marie pendant une heure.

Après de nombreuses cristallisations dans l'alcool et le benzène, les produits étaient encore légèrement colorés en jaune pâle, alors que théoriquement le diester doit être absolument blanc ou incolore. Aussi avons-nous repris sa préparation par l'anhydride acétique, avec et sans pyridine.

Sur 4 g. (1/40 mol.) de dihydroxy 1-7 nous avons fait réagir, d'une part, 6 cm³ g d'anhydride (excès, 50 o/o) en présence de 7 cm³ de pyridine, pendant 50 minutes à froid, puis 45 minutes sur bain-marie, et d'autre part, 25 cm³ d'anhydride pendant 2 heures à 100°.

Dans le premier essaì, nous avons recueilli 6 g. 1 (rendement théorique en diacétate) de cristaux légèrement jaunes (losanges) qui, après deux cristallisations dans l'alcool, fournissent un produit toujours légèrement coloré, $F = 107^{\circ}$. Mais, après traitement au charbon activé dans le benzène à l'ébullition, nous avons obtenu des cristaux blancs, $F = 107^{\circ}$.

Dans le second essai (sans pyridine), le dérivé, pesant 5 g. 7 (rendement, 92 o/o), est de suite presque incolore; et

⁽¹⁾ La substance de cet article a fait l'objet d'une note aux G. R. par MM. L. Palfray et A. Leman, G. R., 200 (1935), 1329-1330.

après deux cristallisations dans le benzène, les cristaux, blancs, fondent à 107°5.

En présence de pyridine, il se fait donc probablement un peu de produit de condensation, qui colore le diester.

Le diacétate du dihydroxy 1-7 est très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, soluble, à froid, dans le benzène et dans l'acide acétique, très soluble, à l'ébullition, dans le chloroforme, l'alcool ou le benzène. Il se présente en cristaux blancs, losanges (benzène), F = 107°-107°5.

20 Monoacétylation.

Nos essais de monoacétylation (4) par action du chlorure d'acétyle, en milieu CHCl³ et en présence de CO³Ca, n'ont pas abouti.

Dans la purification du produit des acétylations incomplètes par l'anhydride acétique en milieu acide acétique (p. 46), nous avons isolé, d'une part un corps faiblement jaunûtre, fondant à 57°, d'autre part un corps blanc grisâtre, fondant à 153° (fusion mélangée avec le dihydroxy, F = 134°). Ce sont peut-être des monoacétates, mais nous avons recueilli trop peu de produit pour en poursuivre actuellement l'étude.

⁽¹⁾ L. PALFRAY et A. LEMAN, Ib., 1330.

CHAPITRE III

BENZOYLATION COMPARÉE DES NAPHTOLS

En vue de contrôler les résultats de l'acétylation, nous avons essayé l'action du chlorure et de l'anhydride benzoïques. Le carboxyle benzoïque étant moins actif que le carboxyle acétique, on pouvait prévoir que les vitesses de réaction diminueraient assez pour rendre plus observables les différences de taux d'estérification.

Article premier. — Action du chlorure de benzoyle en milieu benzénique, en présence de $\mathrm{CO}^3\mathrm{K}^2$ anhydre $({}^1)$

10 Benzoylation des naphtols α et β .

Le benzoate d'a naphtyle, $F = 56^{\circ}$, a été préparé, par Autenrieh (2), par action du chlorure de benzoyle sur une solution sodique de naphtol. Le benzoate de β naphtyle, $F = 107^{\circ}-110^{\circ}$, est utilisé en médecine sous le nom de benzonaphtol (3).

Nous avons cherché s'il y avait une différence de rendement dans la préparation de ces deux benzoates par action du chlorure de benzoyle, en utilisant un carbonate alcalin pour fixer ClH.

⁽¹⁾ Ces résultats ont fait l'objet d'une communication verbale à la Société Chimique, Lille, Bull. [5], 2 (1935), 1280.

⁽²⁾ W. AUTENBIEH, Paul Muhlinghaus, Ber. d. chem. Ges., 40 (1507), 748.

⁽³⁾ Codex, éd. (1927), 434.

Sur 28 g. 8 de naphtol (1/5 mol.) en solution dans 100 cm³ de benzène, et en présence de 42 g. de CO³K² (0,3 mol.), nous avons fait agir 29 g. de chlorure de benzoyle (1/5 mol.), en chauffant au bain-marie pendant 150 à 180 minutes. Le filtrat ne précipitant pas à froid, on chasse le solvant.

Finalement, on recueille 45 g. 9 de dérivé α, et 46 g. 9 de dérivé β. Notre mode opératoire nous a conduit sensiblement au même rendement, 93-95 o/o, pour les deux naphtols.

Par cristallisation dans l'alcool, le dérivé α fournit des petits cristaux transparents, $F=56^{\circ}5-57^{\circ}$, et le dérivé β , une poudre cristalline blanche, $F=108^{\circ}$ (voir p. 80 le dosage par le brome).

Dosage du benzoate de β naphtyle, par saponification. — Subst. 0,5089; KOH N/5. Trouvé: 10,15. Calculé pour C¹⁷H¹²O²: 10,25.

Les deux benzoates sont très solubles dans le benzène (l' α est pratiquement miscible), et l'alcool (l' α est beaucoup plus soluble que le β , à froid et à chaud).

2º Dibenzoylation du dihydroxy-1-7-naphtalène.

En collaboration avec M. Palfray (1), nous avons préparé le dibenzoate du dihydroxy 1-7 par action du chlorure de benzoyle, en présence de CO³K² (rendement, 90 o/o). La coloration jaune très pâle du produit obtenu peut provenir d'un peu de dérivé de condensation.

Par des cristallisations répétées dans l'alcool ou le benzène, en présence de charbon, nous avons finalement obtenu :

- soit, en plus forte proportion, des aiguilles blanches fondant à 108°;
- soit des paillettes blanches, losanges et triangles, mélangées aux aiguilles, et fondant de 113° à 115° (fusion mélangée avec les aiguilles fondant à 108°, F = 109°-110°).

Nous avons repris la préparation par action de 20 g.

⁽¹⁾ L. PALEBAY et A. LEMAN, G. R., 200 (1935), 1330,

d'anhydride beuzoïque sur 4 g. de dihydroxy 1-7. en présence de 20 cm³ de pyridine Après avoir chaussé 1 heure sur bain-marie, nous avons ajouté 100 cm³ d'eau, et chaussé de nouveau 1 heure, afin de décomposer l'excès d'anhydride beuzoïque. Après traitement, en solution beuzénique, par CO³Na², nous avons obtenu un premier dépôt, blanc, pesant 2 g. 2 et fondant de suite à 108°, puis, après élimination du solvant, 6 g. 9 d'un résidu légèrement coloré et fondant à 105°, soit au total 9 g. 1 (rendement théorique, 9 g. 2). La cristallisation dans l'alcool nous a donné uniquement de belles tousses d'aiguilles blanches, F = 108°.

Ce dibenzoate du dihydroxy-1-7-naphtalène est pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, la pyridine chauffée, l'alcool à l'ébullition (peu soluble à froid), très soluble dans le benzène (plus de 50 g. à l'ébullition, environ 20 g. à froid).

Analyse. — Subst. 0,2094; CO^2 , 0,6040; H^2O , 0,0797. Trouvé 0/0: C, 78,67; II, 4,26. Calculé pour $C^{24}H^{16}O^3$: C, 78,23; H, 4,38.

Article H. — Action comparée de l'anhydride benzoïque sur les napthols, en milieu pyridinique $\binom{4}{2}$

La difficulté de formation d'un monobenzoate (²) du dihydroxy 1-7, ainsi que la presque égalité des rendements obtenus dans l'action du chlorure de benzoyle sur les naphtols \(\alpha \) et \(\beta \), nous ont conduit à chercher des différences de vitesse de benzoylation des naphtols, dans l'action de l'anhydride benzoïque. Avant d'indiquer les résultats, nous exposons la mise au point du mode opératoire.

⁽¹⁾ Cf. comm. Soc Chim. Lille, Bull. Soc. Chim. [5], 3 (1936), 1257-(2) Cf. L. Palfray et A. Leman, G. R., 200 (1935), 1330.

56 A. LEMAN

10 Mode opératoire.

A une prise d'essai de naphtol (1/100 mol.), ou de dihydroxynaphtalène (1/200 mol.), nous ajoutons 10 cm³ de mélange benzoylant contenant, pour 100 cm³ de pyridine, un poids variable d'anhydride benzoïque, et nous laissons réagir un certain temps, à une température déterminée.

Nous avons dû, au préalable, étudier la décomposition de l'anhydride benzoïque qui n'a pas réagi, et le dosage de l'acide benzoïque en présence des naphtols.

1º Décomposition de l'exces d'anhydride benzoïque. — Pour décomposer l'anhydride benzoïque qui reste, une fois la réaction finie, nous avions tout d'abord chauffé 15 minutes à 100° en présence de 50 cm³ d'eau, comme dans l'acétylation pyridinique: des anomalies rencontrées dans nos premiers résultats nous ont amené à étudier, de plus près, la vitesse de décomposition par l'eau à 100°.

5 cm³ du mélange à 100 g. d'anhydride sont additionnés de 50 cm³ d'eau; on porte à 100°. Après refroidissement, on lave le ballon avec 5 cm³ d'alcool et on dose par NaOH N/1, en présence de phtaléine, l'acide benzoïque formé, tout en notant la touche rose-violet persistante, même 15 minutes après la fin du dosage, sur papier à la phtaléine.

Chauffage de 15 minutes: solution aqueuse incolore et dépôt d'huile jaune pâle (se solidifie pendant le dosage); la liqueur vire au bleu pâle rosé pour 19 cm³ 35 (papier, 19,56).

Chauffage de 30 minutes : un peu de solide; même virage pour 22 cm³ 70 (papier, 22,85).

Chauffage de 1 heure: solution incolore; virage très net au rose pour 23 cm³ 11 (papier, 23,21).

Chauffage de 2 heures: solution incolore; virage au rose pour 23 cm³ 11 (papier, 23,21).

Chauffage de 3 heures : solution incolore; virage au rose pour 23 cm³ 11 (papier, 23,21).

Nous avons ainsi montré qu'il faut chauffer une heure en présence de 50 cm³ d'eau pour être certain de décomposer tout l'anhydride benzoïque en excès. Nous retrouvons le fait déjà signalé par Gerhardt (¹) : « l'eau bouillante l'acidifie; toutefois, la transformation complète du corps en acide benzoïque hydraté exige une ébullition prolongée. » Peut-être faut-il chercher dans cette décomposition incomplète de l'anhydride benzoïque la raison des résultats peu satisfaisants, annoncés par MM. Delaby et Sabetay (²), dans les essais de dosage des alcools.

2º Dosage de l'acide benzoïque en présence des naphtols. — Dans le dosage de l'acide benzoïque provenant de la décomposition de l'anhydride, on se trouve en présence, non seulement du benzoate formé, mais encore du naphtol resté à l'état libre. Et ceci explique que le dosage, assez facile dans le cas des benzoylations presque complètes, est plus délicat dans les opérations moins complètes, à cause des colorations prises par les liqueurs, et marquées également dans les touches sur papier à la phtaléine. Aussi avons-nous étudié le dosage de l'acide benzoïque en présence des naphtols.

Nous avons d'abord constaté que, dans le dosage de l'acide benzolque seul, le virage était net, à froid et à chaud, en présence de phtaléine; à froid, mais non à l'ébullition, en présence de rouge de méthyle; il est moins net en présence de résazurine. Les touches sur papier indicateur sont très nettes avec le tournesol et la phtaléine. Par contre, en présence de pyridine, on ne peut se servir ni de résazurine, ni de papier au tournesol, la pyridine agissant sur ces indicateurs de hases faibles.

Nous avons ensuite étudié ce même dosage, en présence des naphtols et des dihydroxynaphtalenes, par des solutions normales de CO³Na², de NaOH, ou de KOH.

⁽¹⁾ Ch. Gerhardt, Traité de Chimie Organique, Firmin Didot, Paris, 3 [1854], 209.

⁽²⁾ R. Delaby et S. Sabetay, Bull. Soc. Ghim. [5], 2 (1935), 1720.

58 A. LEMAN

La solution de CO³Na², à l'ébullition, en présence de phtaléine comme indicateur, fournit un virage net dans le cas du β naphtol, mais très peu net dans le cas de l'a naphtol, et ne peut être employée. Les deux solutions d'alcali peuvent, au contraire, être utilisées, KOH occasionnant pourtant un virage plus net. Les virages ont lieu pour un très léger excès d'alcali.

Dans le cas des dihydroxynaphtalènes, les solutions normales de NaOH ou KOH conduisent à des virages nets, même en l'absence d'indicateur, d'une part avec le 1-5, qui fournit, pour un léger excès d'alcali, une coloration rose foncé, virant en quelques minutes au rouge-violet, puis au violet; et d'autre part avec le 1-7, qui donne une coloration rouge groseille. Par contre, avec le dihydroxy 2-7 seul, on n'obtient pas de virage net: pour un léger excès d'alcali, la liqueur prend une forte fluorescence verte, passeen quelques minutes au bleu-vert, puis au bleu pâle, et enfin, après 30 minutes, au bleu d'azur. En présence de phtalèine, tous ces virages sont plus nets.

Une excellente confirmation du virage consiste dans l'essai, sur papier à la phtaléine, de la touche d'une goutte de solution. Cette touche est colorée en rose; la coloration est fugace pour une addition de o cm³ o5 de solution normale d'alcali (après virage de la liqueur), elle est très colorée, persistante plus de 50 secondes, pour 0,15 à o cm³ 20. On peut ainsi être certain du virage, même dans le cas de liqueurs colorées, où il est difficile de saisir avec netteté le virage de la liqueur elle-même. Ce virage à la touche est très net dans le cas des naphtols α et β , et du dihydroxy 1-7. Il est un peu plus délicat à observer dans le cas des dihydroxy 1-5 et 2-7, à cause de la coloration communiquée au papier avant virage, jaune plus ou moins orangé pour le 1-5, vert assez clair pour le 2-7. Quand cette coloration est par trop prononcée, on peut atténuer son effet en diluant convenablement la solution à doser.

D'après ces mises au point, voici le mode opératoire qui

nous semble le meilleur. Le naphtol ayant réagi sur l'anhydride benzoïque le temps voulu par l'essai, on ajoute 50 cm³ d'eau dans le ballon à saponification, et porte pendant une heure à 100°. On transvase alors dans une fiole conique de 250 cm³, et lave le ballon avec 15 cm³ d'alcool. On dose l'acide benzoïque par KOH, en présence de 5 à 6 gouttes de solution de phénolphtaléine à 2 o/o, en notant le virage de la liqueur, puis la touche rosée persistante (au moins 50 secondes), même 15 minutes après la fin du dosage.

On peut enfin chercher une dernière confirmation, en filtrant la liqueur virée, donc neutralisée: le dérivé benzoylé, solide sauf dans le cas de l'a naphtol, est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, pour enlever l'acide benzoïque ou l'alcali qu'il pourrait retenir. On ajoute 10 cm³ de SO'H² N/1 et dose en retour par KOH N/1: si le dosage a été bien effectué, on doit verser 10 cm³, à 0,05 ou 0,10 près.

Mais on ne peut pas doser l'acide benzoïque, après décomposition de l'anhydride, en filtrant de suite le produit de la réaction, et en lavant à l'eau bouillante, ou même à l'alcool, le dérivé solide (β, 1-5, 2-7) ou visqueux (α, 1-7). Nous avons constaté en effet que l'acide benzoïque est retenu énergiquement, surtout dans le cas de l'α naphtol et du dihydroxy 1-7, où on trouve un défaut de 2 à 5 cm³ de KOH.

Voici enfin quelques remarques particulières. Les naphtols α et β se dissolvent totalement à froid dans le mélange benzoylant. Les dérivés formés sont identiques aux benzoates décrits plus haut (p. 54). Les dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7 ne se dissolvent que partiellement à froid; la dissolution est totale à 50°, sauf pour le 1-5 qui ne se dissout qu'à 100°.

Après plusieurs cristallisations, le dérivé i-5 forme une poudre blanche (benzène), $F = 242^{\circ}5$ (O. Fischer (1) indique

⁽¹⁾ Otto Fischer und C. Bauer, J. prakt. Chem. [2], 94 (1916), 14.

235° pour le dibenzoate); fusion mélangée avec le dihydroxy 1-5, F = 216°-218°:

- le dérivé 1-7 est identique au dibenzoate $F = 108^{\circ}$ (p. 55);
- le dérivé 2-7 est en feuillets feutrés, formés de petites aiguilles incolores (benzène ou alcool), F = 139°-139°5 (corr.); sur bloc Maquenne, il fond instantanément à 133°, se solidifie rapidement, et refond à 139°-139°5 (A. Weber et Clausius (1) indiquent 138°-139° pour le dibenzoate).

Analyse du dibenzoate 2-7, $F = 133^{\circ}$. — Subst. 0,1938; CO², 0,5517; H²O, 0,0758. Trouvé 0/0: C, 77,64; H, 4,37. Calculé pour-C²⁴H¹⁶O⁴: C, 78,23; H, 4,38.

Le dérivé fondant à 139°5 est-il un isomère du dibenzoate fondant à 133°? Pour répondre à cette question, nous avons d'abord fondu, vers 133°-140°, dans une capsule de verre, o g. 984 de dibenzoate 2-7. La perte de poids est insignifiante, o g. 002 (1/500). Le produit, blanc grisâtre, fond vers 135°. Par cristallisation dans l'alcool, il fournit des aiguilles blanches, F = 133° (puis 139°5); c'est donc le dibenzoate primitif.

Nous avons ensuite fait fondre, à $133^{\circ}-134^{\circ}$, sur le bloc Maquenne, et par petites portions, une certaine quantité de dibenzoate 2-7, et nous avons recueilli un solide blanc, qui fond nettement à 139° (le mélange avec le dibenzoate, $F = 133^{\circ}$, fond en partie de 136° à 138° , et totalement à 139°), mais qui, par cristallisation dans l'alcool, donne de nouveau des aiguilles blanches, $F = 133^{\circ}$ (puis $139^{\circ}5$).

Nous avons donc lieu de croire à une transformation du dibenzoate 2-7 en une forme isomorphe lors de la fusion.

⁽¹⁾ A. Weber, Ber. d. chem. Ges., 14 (1881), 2206; Clausius, Ibid., 23 (1890), 520.

20 Résultats.

1º Benzoylation complète. Nouvelle méthode de dosage des naphtols et des dihydroxynaphtalènes. — A partir d'un mélange suffisamment riche en anhydride benzoïque (100 g.

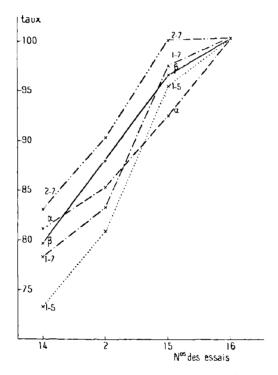


Fig. g. — Benzoylation comparée, à 100°, par un mélange à 100 g. d'anhydride.

dans 100 cm³ de pyridine), et en maintenant pendant 60 minutes à 100°, la benzoylation est complète, non seulement pour les naphtols α et β, mais encore pour les dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7. Les taux de benzoylation sont de 100 0/0, à moins de 1/200 près (essai 16). En suivant le

Renzoylation pyridinique des naphtols a et 3.

Différence	des taux			ر ت ت		6,35		2,1	6,9	7.7	÷		14,8	13,0	6,5		7,1	4,1			— o,4	<u>ب</u>	س س	1,6		0,7	6,3
	Taux	_	100,2	6.7 6.0	20° E	73,4		96,6	85,0	50.2	1 (6)		83,1	9,68	88,2	€	1 9,67	9,96			70.1	84,1	89,3	93,7		54,8	67,8
3 naphtol	$\frac{N-n}{NaOH.N/1}$	0/0).	10,08	oc oc	7.31	7,39	10).	9,73	ee œ	5.04	t 2.0		8,32	ე,ი3	8,90	teme	8,03	9,70			7,03	8.44	00,6	9,44		5,49	6,79
	Poids	ès : 130	1,4502	1,4428	4512	1,6492	(o o o o o	1,4522	1,4458	7,4660			1,4414	1,4522	1,4544	, immédia	1,4530	1,4464		50 0/0).	1,4457	1,4456	1,4517	1,4521	10 0/0).	1,4423	1,44,28
	Taux	 dride (ex	101,101	XO ເ ໝັກ ພັກ	6.83	67,05	ydride (excès	94,5	78,1	70	• • •	d'annydride	68,3	9,77	81,7	unhydride,	81,1	93,5	100,2	e (excès : 50 a/a).	70,5	0,18	o, 08	92,1	e exces :	54,1	67,5
a naphtol	$\frac{N-n}{NaOH N/r}$	100 g. d'anhydride (excès : 130	10,18	χo ι	, v , w , w , w	6,75	up	9,53	7,84	70	• no ()	à 100 g.	6,81	7,8	8,23	décomposition de l'a	8,16	9,23	10,06	r. d'anhydride	7,08	80	8,62	9,26	r d'anhydride	5,43	6,75
	Poids	uélange à	1,4502	4044,1	7,4400	1,4506	melange à	6564,1	1,4452	1877	1044	Melange	1,4354	1,4470	r,4510		1,4500	_	1,4462	Mélange à 70 g	1,4463	r.4436	1,4447	1,4484	Melange à 50 g	1,4469	1,4405
ons	Temps	10 cm³ de mélunge à	69 minutes		2.2	, e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		60 minutes	15 "	70			30 minutes	° ∞		partir de cet essai,	o (eau de suite)	8 minutes	60 "	Mélai	o minutes	15 »	30 »	180 "	Mela	o minutes	60 »
Conditions	Température		0001	1000	500	130		100	0001	(+ 10 cm ³ eau)			500	ĸ	^	(à par	1000	~	*		1000	~ ~	*	^		1000	2
N°	de l'essai		-	00	0 ~			85		· ∞			11	71	13		7,1	15	91		17	20.	61	00		21.0	23

N∘ de	1-5 (à	97,3	0/0)		1-7		2-7	(à 95	0/0)
l'essai	Poids	N-n	Taux	Poids	N-n	Taux	Poids	N-n	Taux
				·					
2	0,8566		80,8	0,8578	8,92	83,0	o,85g	9,20	90,2
3	0,7990	6.74	69,4	0,7990	7,16	71,7	0,7994	8,30	85,4
4 5	0.8014 0.8000	5,65 5,75	50.1	0.8608 0,7986		58 8 58 8	ი,8004 ი,8 ი ან		80,4 70,8
6	0,7:84	9,19	94.7	0,7958	8,74	87.7	0,8004	9,05	95.3
7 8	0,8000	0,45	67,1	0.7949	8,03	80,8	o,8000	8,88	93,5
8	0,7990	5,u7	D2, 5	0,7958	5,11	51,4	0,8014	5,24	5 5 , r
							Dihydr	oxy 2-	7 purifi
17	0.8079	7,31		0,8024		68,o	0.8023	8.441	84.2
13	0,8031 0,7983	6.59 7.41	67,5	0,8019	7,92	79,0	0,8069	8,80	
14	0,8108	7,41		0,8015		78.3	0.8079 0.8006	9,05 8,31	8а,6 83,т
15	o 8073	9,37	95,5	0,8141	9,92	97,5	0.8094	10,13	100,15
16	0,8055			0,8063		100,3	0,8003		100,3
23	0,8003	6,77	09,1	0,8038	6,94	- bg, r.	0,8060	7,03	69,8
17				0,8024	7,24	72,2			
18				0,8042	8,15	81,1			
19 20				0,8108 0,8097	8,26 9,13	81,5 90,2			

Benzoylation pyridinique des dihydroxynaphtalènes 15, 1-7 et 2-7.

mode opératoire que nous avons mis au point, on possède donc une méthode de dosage heaucoup plus précise que la méthode d'acétylation pyridinique (p. 41). La raison en est probablement que, dans le cas de l'anhydride benzoïque, il n'y a pas à craindre d'action déshydratante comme dans le cas de l'anhydride acétique.

2º Benzoylation partielle comparée. — Un simple coup d'œil jeté sur les tableaux, permet de se rendre compte des différences notables que nous avons trouvées dans les taux de benzoylation. Malheureusement, il nous a été impossible d'établir des courbes de vitesse réelle de benzoylation, comme dans l'acétylation acétique. Aussi y avons-nous supplée en dressant des graphiques d'après l'ordre des taux

64 A. LEMAN

croissant, tel celui indiquant l'action, à 100°, d'un mélange à 100 g. d'anhydride (fig. 9).

Dans l'établissement des courbes de vitesse, nous nous sommes heurté à la lenteur de décomposition de l'anhydride benzoïque par l'eau, à 100°. Chaque point de nos courbes indique le total de deux réactions: la première est la benzoylation en milieu pyridine-anhydre, pendant un temps variable, à la température choisie; et la seconde, en milieu pyridine et eau, pendant une heure à 100°, est la décomposition de l'anhydride benzoïque par l'eau, concurremment à la benzoylation du naphtol resté à l'état libre:

$$\begin{array}{l} (C^6H^5 + CO)^2O + H^2O {\rightarrow} _2C^6H^5 - COOH \\ (C^9H^3 - CO)^2O + C^{10}H^7 - OH {\rightarrow} C^9H^3 - COOH + C^{10}H^7 - O - CO - C^9H^5 \\ \end{array}$$

En vue d'apprécier, dans une certaine mesure, l'effet de cette seconde réaction, nous avons réalisé quelques essais de benzoylation en présence d'eau (essais 8, 14, 17, 21). Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'anhydride acétique (p. 37), nous avons constaté que le taux de benzoylation des naphtols reste très élevé en présence de 50 cm³ d'eau; il est, en effet, de 80 o/o dans l'action du mélange à 100 g. d'anhydride benzoïque (14) et de 70 o/o dans l'action du mélange à 70 g. (17).

La difficulté d'établissement des courbes de vitesse s'accroît considérablement par le fait qu'en présence d'eau, les naphtols sont peu solubles, et se trouvent soit sous forme solide (dihydroxy 1-5), soit sous forme huileuse (naphtols α et β, dihydroxy 1-7 et 2-7), plus ou moins intimement mélangés au benzoate déjà formé et à l'anhydride benzoique. Le taux de benzoylation du dérivé naphtolique dépend alors beaucoup de l'agitation du mélange et de la température de réaction. C'est ainsi que, dans l'action du mélange à 80 g. d'anhydride en présence de 10 cm² d'eau, et en maintenant d'abord à 50° pendant 15 minutes (essai 8), il n'a été que de 50 à 60 o/o, alors qu'il égalait 70 o/o dans l'action du

mélange à 70 g. en présence de 50 cm³ d'eau, mais en opérant de suite à 100° (essai 17). Le taux de henzoylation en présence d'eau s'élève donc avec la température.

Dans nos premiers essais (1 à 13 inclus), la décomposition de l'anhydride par l'eau a été effectuée sans précautions spéciales; nous avons ajouté 50 cm³ d'eau à froid puis, après 15 minutes environ, porté les ballons dans le bainmarie bouillant. En revanche, à partir de l'essai 14, nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions: laissant le ballon de réaction dans le bain-marie bouillant, nous avons ajouté les 50 cm³ d'eau, et agité régulièrement (Ainsi s'explique, par exemple, la différence entre les résultats des essais 4 et 14).

Dans l'espoir de provoquer une décomposition plus rapide de l'anhydride benzoïque, et par suite une benzoylation moins importante lors de la seconde réaction, nous avons essayé d'opérer en présence de KOH. A une prise d'essai de 1/100 mol. de β naphtol, nous avons ajouté 10 cm³ de mélange à 50 g. d'anhydride et 50 cm³ de KOH N/5. Dans l'essai 24, nous avons porté de suite à 100°, tandis que dans l'essai 25, nous avons d'abord maintenu pendant 30 minutes à froid.

Essai 24. β naphtol, 1 g. 4485; N·n = 5 cm³ 24 KOH. N/t; taux = 52,1 0/0.

Essai 25. β naphtol, 1 g. 4500; N-n = 5 cm³ 41 KOH. N/1; taux = 53.7 o/o.

Dans la décomposition par l'eau seule (essai 21), le taux était de 54,8 o/o.

Il n'y a donc pas de différence sensible dans le partage de l'anhydride entre l'eau et le β naphtol; en présence ou en l'absence de KOH, et on n'a pas intérêt à modifier le mode opératoire mis au point précèdemment.

Chaque essai ayant lieu dans les mêmes conditions pour tous les naphtols mis en œuvre, les résultats nous renseignent par conséquent sur leur réactivité relative; mais les courbes de vitesse demandent à être interprétées : les courbes de la figure 10 sont approximatives (surtout celle du dihydroxy 1-5, qui ne se dissout que partiellement), la décomposition de l'anhydride ayant été effectuée sans précautions spéciales; les courbes de la figure 11 serrent de plus près la réalité, la décomposition de l'anhydride ayant été faite immédiatement à 100°.

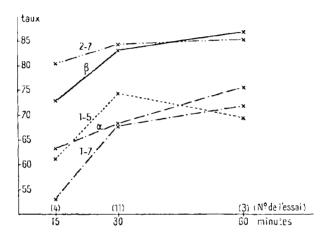


Fig. 10. — Vitesse (approximative) de benzoylation, à 50°, par un mélange à 100 g, d'anhydride.

De l'ensemble des résultats nous pouvons tirer les constatations suivantes :

1º Comme on pouvait s'y attendre, l'anhydride benzoïque agit plus lentement que l'anhydride acétique. Alors que le taux d'estérification des naphtols α et β était presque théorique (98 o/o) après action à froid, pendant 15 minutes, d'un mélange à 33 o/o d'anhydride acétique (excès d'anhydride, 90 o/o), il n'est ici que de 70 o/o après action, à froid, pendant 60 minutes, d'un mélange à 100 g. d'anhydride benzoïque (excès d'anhydride, 130 o/o).

2º En comparant les taux d'estérification des naphtols

x et β dans les benzoylations incomplètes, on observe toujours une différence en faveur du β naphtol. Cette différence est assez faible dans les opérations effectuées à 100°, 3 0/0 dans l'action du mélange à 70 g. (essais 18 et 19), 4 0/0 dans l'action du mélange à 100 g. (essai 15); elle est beau-

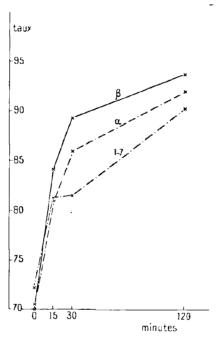


Fig. 11. - Vitesse de benzoylation, à 100°, par un mélange à 70 g. d'anhydride.

coup plus sensible dans les opérations effectuées à 50°, 12 à 14 0/0 (essais 11 et 13).

3° En comparant les taux de benzoylation des dihydroxy-naphtalènes entre eux, et à ceux des naphtols α et β, on constate que le dihydroxy 2-7 a une réactivité supérieure, non seulement à celle de ses isomères 1-5 et 1-7, mais même légèrement supérieure à celle du β naphtol (comparer les

réactions de courte durée). Cette réactivité supérieure peut s'expliquer par ce fait que ses hydroxyles, tous deux en β , sont en outre en position non quinogène, donc s'influencent assez peu. Le taux de benzoylation du dihydroxy 1-7 est voisin de celui de l'a naphtol; légèrement supérieur dans les opérations de courte durée (essai 15, 5 o/o), il est inférieur dans les opérations prolongées (essai 19, 4,5 o/o). Quant au dihydroxy 1-5, sous les réserves que nous avons faites à cause de sa plus faible solubilité, il a un taux de benzoylation voisin, mais souvent inférieur, à ceux de l'a naphtol et du dihydroxy 1-7.

Conclusions. — 1º Par action d'un mélange riche en anhydride benzoïque, réagissant à 100°, pendant une heure, la benzoylation pyridinique est rigoureusement théorique pour les naphtols α et β, et pour les dihydroxynaphtalènes 1-5, 1-7 et 2-7. Nous avons ainsi mis au point une méthode précise de dosage de l'hydroxyle naphtolique dans ces dérivés.

- 2º Par benzoylation incomplète, en milieu pyridinique, nous avons trouvé une nouvelle différence de réactivité entre les hydroxyles naphtoliques α et β , et elle est de même sens que par acétylation en milieu acétique. Elle peut s'énoncer ainsi : vis-à-vis de l'anhydride benzoïque, en milieu pyridinique, l'hydroxyle naphtolique est nettement plus réactif en β qu'en α :
- — d'une part, en effet, le taux de henzoylation du β naphtol est plus élevé que celui de l' α ;
- d'autre part, le taux de benzoylation du dihydroxy 2-7 $(\beta-\beta)$ est plus élevé que celui des isomères 1-7 $(\alpha-\beta)$, et surtout 1-5 $(\alpha-\alpha)$.

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LA SUBSTITUTION DES ATOMES D'HYDROGÈNE NUCLÉAIRES, SOUS L'INFLUENCE DES HYDROXYLES NAPHTOLIQUES α ET β

Ayant d'abord examiné les différences de réactivité entre les hydroxyles naphtoliques α et β eux-mêmes, nous avons ensuite recherché leur influence sur la mobilité des atomes d'hydrogène nucléaires, soit dans la nitrosation par NO²H ou la copulation avec les diazoïques, soit dans l'action des halogènes, brome et iode.

Nous pensions apporter ainsi une contribution à l'étude de la substitution dans la série du naphtalène, et notamment à la prévision de la place que vont occuper les substituants. Mais nous n'avons pu déterminer la formule des colorants, nitrosés ou azoïques, du dihydroxy-1-7-naphtalène, car il nous a été impossible d'obtenir, par réduction ultérieure, de dérivés aminés stables. De plus, dans l'action des halogènes, au lieu des dérivés de substitution attendus, il s'est formé des dérivés quinoniques d'oxydation.

Préliminaires. — Substitution dans la série du naphtalène, et constitution du dihydroxy-1-7-naphtalène.

Le noyau naphtalénique peut être considéré comme formé de deux noyaux benzéniques soudés soit par une simple, 70 A. LEMAN

soit par une double liaison (1); on n'a jamais pu déceler une différence entre ces deux formes.

r° La première substitution (en α, sauf pour la sulfonation à haute température (²)) crée une dissymétrie dans la molécule, l'un des noyaux prenant un caractère aliphatique, tandis que l'autre garde le caractère benzénique (³). Les groupements positifs (OH, alcoyle...) impriment au noyau qui les supporte un caractère aliphatique (dérivés du premier type), et les groupements négatifs (NO², SO³H, COOH), un caractère benzénique (dérivés du deuxième type).

2º Pour trouver la place où se fera la deuxième substitution (sauf dans la sulfonation), il faut distinguer, — comme dans la série benzénique —, les deux types de monodérivés. Les dérivés du premier type (donc les naphtols α et β), orientent vers les positions « quinogènes », correspondant aux naphtoquinones, d'abord vers les positions des quinones stables, 1-4 et 1-2, puis vers les positions des quinones instatables, 2-6, 1-7, 2-3 et 1-5. D'où, à partir de l'α naphtol, l'orientation se fait vers les positions 4, 2, 7, 5, et à partir du β naphtol, vers 1, 6, 3, 8. Les dérivés du deuxième type ont une tendance à orienter en α, mais dans le noyau non substitué. Pour résumer, la deuxième substitution, au moins pour la plus grande partie, se fera sur le noyau à caractère aliphatique.

3° Le problème de la place que viendra prendre un troisième substituant est plus compliqué. D'après Veselý et Jakeš, si les deux premiers substituants sont en position non quinogène, 1-3, 1-6, 1-8, 2-7, ils orientent vers les deux dernières positions non quinogènes, pour donner finalement les dérivés 1-3-6-8; sinon, aucune orientation ne peut être prévue.

C'est ce qui arrive pour le dihydroxy-1-7-naphtalène:

⁽¹⁾ Cf. F. REVERDIN et E. NORLTING, Mémoire sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés, Bull. Soc. Indust., Mulhouse (1887), 477.

⁽²⁾ Cf. V. Vesely, M. Jakes. Bull. Soc. Chim. [4], 33 (1923), 955.

⁽²⁾ M. N. Woroshtzow, Bull. Soc. Chim., 35 (1924), 998.

l'hydroxyle naphtolique en α tendrait à orienter les substituants vers 4, 2, (7), et 5; et l'hydroxyle en 3 (7), vers 8, 3, 6 et (1). Le problème de la position où se fixera le premier substituant est ainsi ramené à celui de la différence de réactivité des deux hydroxyles α et β .

Si nous pouvions établir que la première substitution se fait, de préférence, sur tel noyau, nous aurions un argument en faveur du caractère aliphatique de ce noyau, et nous pourrions choisir entre les formules dissymétriques I et II, où les deux noyaux sont soudés par une simple liaison; mais dans le cas où l'on obtiendrait, en proportion presque égale, le mélange des monodérivés, il faudrait admettre la formule symétrique III, avec une double liaison médiane.

D'après Nakata (1), seules les positions a auraient un caractère aromatique, et par conséquent il faudrait adopter la formule I.

Morgan et Vining (²) ont créé la fonction aldéhyde sur le dihydroxy 1-7, par la réaction de Gattermann (HCN + ClH + Cl²Zn); ils ont obtenu un mélange de deux monoaldéhydes, l'une en 4, sur le noyau de l'α naphtol (produit « principal », 44 o/o), l'autre en 8, sur le noyau du β naphtol (produit « secondaire », 38 o/o). Ces résultats indiqueraient une mobilité de l'hydrogène un peu plus grande en 4 qu'en 8, et correspondraient donc à la formule II.

En dehors de ces formules, il y a possibilité de 5 formes tautomères, la fonction naphtol pouvant être considérée soit comme énolique, soit comme cétonique (3).

⁽¹⁾ N. NAKATA, Bull. Soc. Chim. Docum. (1936), 104.

⁽²⁾ MOBGAN, VINING, J. Chem. Soc., London, 119 (1921), 186.

⁽³⁾ Cf. Woroshtzow, Bull. Soc. Chim. [4], 35 (1924), 999.

CHAPITRE PREMIER

NITROSATION ET COPULATION DU DIHYDROXY-1-7-NAPHTALÈNE

Article premier. - NITROSATION

Dans l'action de NO²H sur les naphtols, NO se place, sur l'a, surtout en 2 et un peu en 4, tandis que sur le β, il se place en 1. En ce qui concerne les dihydroxynaphtalènes (¹), dans le 1-6 (α-β) la nitrosation est dirigée par le groupement 2 naphtol, NO se plaçant en 2 ou 4, dans le 1-7, la position n'a pas été déterminée, NO peut se trouver en 2 (I), 4 (II) ou 8 (III).

Le dérivé mononitrosé du dihydroxy 1-7 a été sommairement décrit dans un brevet (²) : « prendre 2 kg. 5 de α β dioxynaphtaline (il s'agit du 1-7), dissoudre à froid dans la lessive de soude, ajouter 1 kg. 2 de NO²Na, et aciduler faiblement par l'acide acétique. Après un temps court, le mononitroso précipite, rougeêtre. »

⁽¹⁾ VAN DER KAM, Tabellarische der Naphtalinderivate, Haag (1927), tafel 28.

⁽²⁾ D. R. P. 53 915; Frdl., 2 (1891), 224.

Nous avons repris sa préparation, soit en versant la solution de NO²Na dans la solution acétique de dihydroxy 1-7, soit en versant la quantité théorique de ClH dans la solution sodique de NO²Na et de dihydroxy, ou dans la suspension de dihydroxy dans la solution de nitrite, en maintenant toujours la température aux environs de o⁰, par addition de glace.

Le dérivé nitrosé, humide, est rouge brique, essoré, brun rougeâtre, desséché, rouge orangé, avec des reflets violets à la surface. Il se décompose, sans fondre, vers 200°.

Dosage d'azote, par Kjeldahl, après réduction de NO en NH² suivant la technique Sisley-David (1); la minéralisation demande 8 jours de chauffage. — Subst. 0.0401; CHI N/40, 4.94. Trouvé 0/0: N, 4.32. Calculé pour C¹⁰H⁷O³N; 7,41. Subst. 0,3780 et 0,3394; SO⁴H² N/10, 11,90 et 11,28. Trouvé 0/0: N, 4,42 et 4,65.

Ces résultats indiquent une réduction incomplète de NO en NH².

Dosage d'azote, par Dumas. — Subst. 0,2317; N, 14 cm² 9, à 13°5, H = 762. N 0/0, 7,63.

Par l'alcool bouillant, nous avons séparé trois fractions : une première (25 o/o), se dépose rapidement au refroidissement; brun foncé, elle se décompose vers 250°; une seconde (20 o/o), précipite par addition d'eau; rouge-brun, elle se décompose vers 225°; une troisième (55 o/o), est presque insoluble dans l'alcool bouillant, le benzène et le toluène, tout à fait insoluble dans l'éther de pétrole; elle est noire, et brûle sans fondre et sans laisser de résidu.

Ces diverses fractions n'ayant pas de point de fusion, il nous a été impossible de nous assurer d'avoir séparé trois isomères. Leur solution sulfurique est pourtant différente : bleu-violet pour la première, rouge-brun pour la seconde (semblable à la coloration que donne l'a nitroso-3 naphtol,

¹¹⁾ P. Sisley et M. David, Bull. Soc. Chim., 45 (1929), 312-314.

la « Gambine Y » (¹)), bleue pour la troisième. De plus, par action de Cl³Fe en milieu ammoniacal, nous avons obtenu des solutions colorant fortement le papier en jaune intense dans le cas des deux premières fractions, et sans pouvoir colorant dans le cas de la troisième. Or, on sait (cf. Thorpe, 4, 498) que seuls les dérivés nitrosés en ortho par rapport aux hydroxyles fournissent des colorants, en présence de mordants métalliques.

De ces essais, on ne peut retenir qu'une simple indication sur la position du groupe NO: il serait en para, en 4 (II), dans la troisième fraction, en 8 (III) dans la seconde, et par suite en 2 (I) dans la première. Au total, NO se fixerait surtout sur le noyau portant l'hydroxyle en α .

En réduisant par l'hydrosulfite le dérivé nitrosé, nous avons surtout obtenu des résines. Les amino-dihydroxy-naphtalènes sont d'ailleurs connues comme étant très oxy-dables à l'air (cf. Thorpe, 5, 607).

Article II. - COPULATION AVEC LES DIAZOÏQUES

Dans la formation des colorants azoïques à partir des naphtols, le groupement azoïque se place, sur l' α naphtol, surtout en 4 et un peu en 2, et sur le β naphtol, en 1 (2).

10 Action du diazobenzène.

a) Préparation de monoasoïque. — Dans une solution sodique de dihydroxy 1-7, en présence de CH³.CO²Na, on verse peu à peu la solution froide de diazoïque. Dès le début, il se forme un colorant rouge-violet, puis rouge foncé à reflets vert doré (analogie avec l'α naphtol). Le colorant, acajou, ne se dessèche que très lentement. Sec, il est marron foncé, F = 225°-228°. Dans SO⁴H², on obtient un mélange

⁽¹⁾ Gustav Schultz. Farbstofftabellen, Leipzig (1931), no 2.

⁽²⁾ VAN DER KAM, Loc. cit., introduction, p. 18.

de deux violets, l'un à nuance rouge (prédominant), l'autre à nuance bleue. Et, en effet, par NaOH à 4 o/o, nous avons pu séparer 86 o/o de colorant facilement soluble, marron foncé, $F=243^{\circ}-246^{\circ}$ (déc.), dont la solution sulfurique est violet rouge, et 14 o/o de colorant insoluble, $F=131^{\circ}-135^{\circ}$, dont la solution sulfurique est violet bleu.

Les colorants paraazoïques étant solubles dans NaOH à 4 o/o, alors que les orthoazoïques sont insolubles (cf. Thorpe, 4, 466), la copulation du dihydroxy 1-7 se fait donc surtout en 4, sur le noyau qui porte l'hydroxyle en a. D'ailleurs, la solution sulfurique des colorants paraazoïques est rougeviolet (¹), tandis qu'elle est rouge pour les orthoazoïques (²). On retrouve cette influence prédominante de l'hydroxyle en a dans les azoïques de l'acide dihydroxy-1-7-naphtalène-sulfonique 4, où l'azoïque se place en 2 (³).

Tous nos essais de réduction, par SnCl² ou l'hydrosulfite, ont abouti à des solides noirs, ou noir verdâtre, sans point de fusion défini.

b) Préparation de bisazoique. — Nous avons fait réagir, dans un premier essai, deux molécules de diazoïque sur une de dihydroxy 1-7. La masse est brun chocolat. Le colorant fond vers 146°; sa solution sulfurique est noire, avec une légère nuance violette.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst. 0,1311 et 0,1284; N, 13 cm³ 6, à 16°5; H, 767, et 13 cm³ 25, à 17°; H, 773. Trouvé 0/0: N, 12,2. Calculé pour $C^{22}H^{18}O^{2}N^{4}$ (bisazoïque', 15,21; pour $C^{16}H^{12}O^{2}N^{2}$ (monoazoïque), 10,60.

Nous avons donc vraisemblablement un mélange de mono- et de bisazoïque.

Dans un second essai, après action d'une première molécule de diazoïque, nous avons solubilisé, par NaOH, le colorant formé, puis introduit une seconde molécule. Le colo-

⁽¹⁾ Cf. G. SCHULTZ, Furbstofftabellen, nº 185.

⁽²⁾ Ibid , no 33, 34, 35.

⁽³⁾ Ibid., nes 502 et 503,

rant, marron foncé, fond à 171°-172°. Par NaOH diluée, nous avons séparé une portion soluble (13 o/o), F = 236° (solution sulfurique violette); c'est donc le monoazoïque décrit plus haut; et une portion insoluble (87 o/o), F = 161° (solution sulfurique, gris noir). Nous avons réduit, par SnCl², ce colorant insoluble, mais nous n'avons pu obtenir aucun produit défini.

20 Action du diazo-para-nitrobenzène.

Nous avons essayé de doser le dihydroxy 1-7 par une solution titrée de diazo de paranitraniline (correspondant à une solution N/10 de β naphtol). Dans des prises d'essai de 200 cm³ d'une solution N/100 de dihydroxy 1-7, en présence de 10 g. d'acétate de sodium, on ajoute la solution de diazoïque, et on suit le dosage par des touches, d'une part avec le diazoïque pour voir si la copulation est terminée, d'autre part avec le β naphtol pour voir s'il y a excès de diazoïque.

Jusqu'à ce qu'on eût introduit 18 à 19 cm³ de solution N 10 de diazoïque, il se forme rapidement un colorant brun-violet (monoazoïque); mais quand on arrive à des volumes de 24 à 43 cm³, il se forme très lentement un bisazoïque. On ne peut donc utiliser ce dosage du dihydroxy 1-7.

Conclusion. — L'absence de points de fusion nets, la difficulté de dessécher les colorants, l'instabilité des produits de réduction, ne nous ont pas permis de déterminer la position du premier substituant, soit nitroso, soit azoïque, dans la molécule du dihydroxy-1-7-naphtalène. Nous avons simplement une probabilité de fixation sur le novau portant l'hydroxyle en a, surtout en position 4.

CHAPITRE II

HALOGÉNATION DES NAPHTOLS ET DU DIHYDROXY-1-7 NAPHTALÈNE

Nous avons repris l'étude de l'action des halogènes sur les naphtols a et 3, en vue de la comparer à leur action sur le dihydroxy 1-7. Après avoir amélioré la technique du dosage des naphtols par le brome, nous avons constaté qu'elle ne peut s'appliquer au dihydroxy 1-7. Et, en effet, une recherche plus approfondie nous a permis de démontrer qu'au lieu d'une action de substitution, les halogènes, brome et iode, ont d'abord une action d'oxydation sur le dihydroxy 1-7.

Article premier. -- Bromuration des naphtols a et \beta

10 Dosage bromométrique, en milieu hydroalcoolique.

Le dosage des naphtols par le brome est bien connu; l'α naphtol absorbe 4 Br et le β, 2 Br. Le procédé du Codex (¹), dans lequel on utilise le brome naissant de l'action de ClONa sur BrK, conduit à un virage incertain; aussi, de nombreux auteurs ont-ils modifié la méthode, en faisant d'abord agir un excès de brome, excès qu'on dose ensuite sous forme d'iode libéré de IK, et titré par l'hyposulfite.

Le mode opératoire de Luce (2) est devenu classique (3):

⁽¹⁾ Ed. 1927, 318-319.

⁽²⁾ Emile Luce, J. Pharm. Chim. [7], 27 (1923), 489.

⁽³⁾ Cf. Caron et Raquet, Analyse chimique quantitative. Vuibert, Paris (1934), 141-143.

on dissout o g. 2 de naphtol dans 10 cm³ d'alcool et 10 cm³ de NaOH au 1/10, puis on amène à 100 cm³ avec de l'eau. Dans des prises d'essai de 10 cm³, on verse 10 cm³ de BrK au 1/3, 30 cm³ d'alcool, exactement 5 cm³ de BrO³K N 10, et enfin 10 cm³ de ClH au 1/10; il y a mise en liberté de brome (6 Br par mol. de bromate). Après 2 minutes exactement, on ajoute 10 cm³ de IK au 1/10; le brome qui n'a pas réagi sur le naphtol déplace l'iode. Les chiffres publiés par Luce accusent un excès de 4 et 8 0/0 pour l'a naphtol, de 2,5,4 et 8 0/0 pour le 5 naphtol.

1º Essais sur l'a naphtol. — Le virage est très net, en présence d'empois. Le nombre d'atomes de brome absorbés, par molécule de naphtol, est : $x=\frac{(n\cdot n')\cdot \theta\cdot 1,4406}{p}$, où n égale le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite, de titre θ , correspondant à tout le brome libéré par $5~{\rm cm}^3$ de ${\rm BrO}^3{\rm K}, \, n'$ celui qui correspond au brome en excès, p le poids du naphtol.

Subst. 0,1993; hyposulfite N/10: n-n' = 5,66; Br absorbé, 4,089; pour une prise d'essai de 20 cm³, n-n' = 11,60; Br absorbé, 4,189.

Ces résultats indiquent une absorption de 4 Br, par formation de dibromo-2-4-naphtol-1, avec un excès de 2,2 et 4,8 o/o.

Pour éliminer une première cause d'erreur, l'altération de l'a naphtol en milieu sodique (on sait que les phénols sont facilement oxydables en milieu alcalin), nous l'avons dissous dans l'alcool à 50 o/o, en l'absence d'alcali.

Subst. 0,1974; hyposulfite N/10: trouvé, 5,52; calculé, 5,48; Br absorbé, 4,03.

L'écart avec la théorie est donc de moins de 1 o/o.

Nous avons ensuite cherché l'influence du milieu de réaction, en remplaçant les 30 cm³ d'alcool par 30 cm³ d'eau ou 10 cm³ de CHCl³. Les virages sont difficiles à saisir : dans l'essai avec l'eau, la solution passe du bleu-violet au gris sale, puis, en quelques minutes, devient verdâtre; dans l'essai avec CHCl³, la portion aqueuse devient incolore, la portion chloroformique restant légèrement orangée.

Avec l'eau: n = 29.60; n-n' = 5.59; excès de 2 0/0.

Avec CHCl³: n = 29.45; n - n' = 5.52 et 5,11; le premier résultat est quantitatif, il manque 7 o/o au second.

Le dosage direct du bromate donnait n=28,74. La différence des valeurs de n montre l'importance capitale de faire un essai à blanc, exactement dans les mêmes conditions; on ne peut donc se servir, dans le calcul, du dosage direct de la solution de bromate.

Nous avons ensin étudié l'influence du temps de réaction sur la perte en brome, en introduisant IK après des temps différents. Nous avons constaté que, tout en augmentant légèrement avec le temps de contact, elle était moins élevée en présence d'alcool qu'en présence d'eau.

En définitive, le meilleur mode opératoire est le suivant : dissoudre le naphtol dans l'alcool à 50 o/o, puis suivre la technique classique, tout en effectuant un essai à blanc dans les mêmes conditions.

2° Essais sur le β naphtol. — Le virage est très net.

Subst. 0,1981; hyposulfite N/10, 2,78; Br absorbé, 2,02; excès de 10/0.

Ce résultat indique une absorption de 2 Br, par formation du bromo-1-naphtol-2 (Luce place Br en 3; c'est contraire à ce que l'on sait de la substitution du brome dans le naphtol (1).

L'erreur relative sur n-n' est plus forte que dans le cas de l' α naphtol, puisque l'absorption du brome est moitié moindre. On a donc avantage à partir de o g. 4 de β naphtol, ou à faire des prises d'essai de 20 cm³.

Comme précédemment, nous avons essayé de remplacer

⁽¹⁾ Cf. Smith, J. Chem. Soc. London, 35 (1879), 789

l'alcool par l'eau ou CHCl3; les virages sont un peu plus nets:

- avec l'eau: hyposulfite N/10, 2,88; Br absorbé, 2,092; excès, 4,6 o/0; sur 20 cm³: hyposulfite N/10, 5,82; Br absorbé, 2,117; excès, 5.8 o/0;
- avec CHCl3: hyposulfite N/ro, 2,85; Br absorbé, 2,070; excès, 3,5 o/o;
- avec l'alcool, sur 20 cm³ : hyposulfite N/10, 5,59; Br absorbé. 2,034; excès, 1,7 0/0.

Il n'y a donc pas d'intérêt à modifier le milieu de réaction; l'emploi de l'alcool se révèle, ici encore, le meilleur.

3º Dérivés acidylés des naphtols α et β. — Le dosage bromométrique apporte une excellente confirmation aux résultats du dosage par saponification. Nous donnons en exemple le dosage des benzoates (appliqué avec succès par Luce au dérivé β). Après saponification, on amène à 100 cm³, et on opère sur des prises d'essai de 20 cm³.

Benzoate d'a naphtyle. — Subst. 0,2520; n-n' trouvé, 7,08. Calculé, 8,13.

Benzoate de 3 naphtyle. — Subst. 0,2480; n.n' trouvé, 3,98. Galculé, 3,97.

Avant saponification, les benzoates n'absorbent pas de brome.

Benzoate de 3 naphty/e. — Subst. 0,2492; on amène à 100 cm³ par l'alcool à 70 0/0; sur des prises d'essai de 10 cm³, n-n' = 0,01.

20 Action de deux molécules de brome, en milieu acétique.

Suivant la technique de Dahmer (1), dans une solution acétique (70 cm²) de 14 g. 4 de naphtol, nous avons fait tomber peu à peu, en refroidissant, une solution acétique de 32 g. de brome. Après quelque temps, il se forme un dépôt (plus rapidement dans le cas de l'a naphtol); par addition d'eau, on provoque la précipitation d'une nouvelle portion.

^(*) DAHMER, Ann. Chem., 333 (1904), 367.

Nous avons recueilli 27 g. 9 de dérivé α , blanc violacé, $F = 107^{\circ}$, et 29 g. 9 de dérivé β , $F = 103^{\circ}$. Après cristallisation dans l'alcool, ce dernier se présente en feuillets blanc grisâtre, $F = 108^{\circ}$.

Dosage du brome dans le dérivé 3. — Subst. 0, 1556; NO³Ag N/10, 9,99. Trouvé o/o: Br, 51,62. Calculé pour C¹⁰H⁶OBr², 52,94.

Les points de fusion sont voisins de ceux que donne la littérature pour le dibromo-2-4-naphtol-1 (105°-111°), et pour le dibromo-1-6-naphtol-2 (106°). La bromuration des naphtols par 2Br² en milieu acétique se fait donc avec de bons rendements en dérivés dibromés (93 o/o pour l'α, 99 o/o pour le β).

Conclusions. — L'action du brome sur les naplitols, en milieu hydro-alcoolique ou acétique, est donc une action de substitution;

- elle suit la règle relative aux monodérivés « positifs » du naphtalène (voir p. 70) : l'orientation s'exerce vers les positions quinogènes;
- la substitution est surtout facile dans les positions des quinones stables, 1-2 et 1-4, puisque en présence d'un grand excès de brome, en milieu hydro-alcoolique, seuls les hydrogènes occupant ces positions ont été substitués.

Article II. — Halogénation Du dihydroxy-i-7-naphtalène

10 Essais d'application du dosage bromométrique.

Normalement, si chaque hydroxyle naphtolique agit sur les hydrogènes de son noyau, il doit y avoir absorption de 6 Br, et formation du dérivé tribromé 2-4-8.

1º Technique ordinaire (p. 78). — A partir de o g. 2 de dihydroxy 1-7, dissous en présence de NaOH. La liqueur se fonce vers la fin de la réaction, et on observe le dépôt d'un

solide brun. Le virage est difficile à saisir; l'ensemble reste coloré en brun foncé, mais un peu d'empois ne donne plus de stries bleu violacé.

Subst. 0,2000; hyposulfite N/10, 6,16; Br absorbé, 4,95.

2º Modifications à cette technique. — Tout d'abord, nous dissolvons le dihydroxy 1-7 dans l'alcool à 50 o/o, en l'absence d'alcali; et nous ajoutons à la prise d'essai (10 cm³), soit 30 cm³ d'alcool, soit 30 cm³ d'eau, soit 10 cm³ de CHCl³.

On observe des colorations intenses, se modifiant rapidement; violette d'abord; puis, en milieu alcoolique, rouge sang et orangé brun, en milieu aqueux, verte et jaune verdâtre, en imilieu CHCl³, verte, jaune, marron. Après 20 à 30 secondes, commence le dépôt de nombreux grumeaux bruns. Aussi les virages sont-ils difficiles à apprécier.

En vue de préciser si le temps depuis lequel le dihydroxy 1-7 était dissous avait quelque influence, nous avons opéré après des temps variables.

Subst. o g. 4786; on amène à 250 cm³ par l'alcool à 50 o/o; prises d'essai, 10 cm³; hyposulfite N/10: tableau des valeurs de n-n'.

Temps	18 min.	39 min.	гh.	2 h.	3 h.	6 h.	8 h,	24 h.
Alcool . Eau CHCl ³	6,72 5,05		7.87 6.60 5,48	6,77	8.02 6,77 5,71	7,95 6,77 6,27	8,28 6,77 4,98	6,49

En milieu CHCl³, les résultats sont capricieux; ils ne sont comparables que dans l'intervalle de 30 minutes à 3 heures; la moyenne de n-n' est alors de 5,69; Br absorbé, 4,63; en milieu alcoolique ou aqueux, ils sont pratiquement identiques pendant les 6 premières heures; en milieu alcoolique, n-n' = 7,90; Br absorbé, 6,44; en milieu aqueux, n-n' = 6,77; Br absorbé, 5,52.

Le dosage du dihydroxy 1-7 ne peut donc se faire par le brome. En dehors du fait que les virages sont délicats à saisir, l'absorption de brome est très variable : en milieu alcoolique, elle est de 5 Br (solution sodique du dihydroxy 1-7) ou de 6,5 Br (solution hydro-alcoolique); en milieu aqueux ou chloroformique, de 4,5 à 5,5 Br.

20 Bromuration du dihydroxy 1-7-naphtalène.

L'action du brome est donc complexe. Aussi l'avons-nous limitée en utilisant, par molécule de dihydroxy 1-7, d'abord deux molécules, soit en milieu acétique, soit à l'état naissant et en milieu aqueux, puis une seule molécule.

1° Action de deux molécules de brome, a) en milieu acétique. — Sur 16 g. de dihydroxy 1-7, nous avons fait agir peu à peu 32 g. de brome, en milieu acétique (voir p. 80). La solution, d'abord verte, est presque noire à la fin.

Par addition d'eau, on provoque le dépôt d'un solide marron, qui vire au vert foncé en 2 minutes. Il se dissout, à chaud, dans l'alcool à 95 o/o, mais ne précipite pas à froid; il faut ajouter un égal volume d'eau pour obtenir 19 g. 1 d'un solide vert foncé (le rendement théorique en dibromo serait 31 g. 8) qui, à 300°, se décompose en quelques minutes, à 360° ne foud pas encore instantanément, à la lame de platine, brûle sans fondre et sans laisser de résidu.

Dosage du brome. — Subst. 0,2081; NO³Ag N/to, 6,73. Trouvé o/o : Br, 25,84. Calculé pour $C^{10}H^{6}O^{2}Br^{2}$, 50,28; pour $C^{10}H^{7}O^{2}Br$, 33,44.

b) En milieu aqueux, à l'état naissant. — Dans 150 cm³ d'eau, nous avons dissous 3 g. 1 de BrO³K, puis ajouté 40 cm³ de BrK au 1/3, 4 g. de dihydroxy 1-7 (excès de bromate, 10 0/0), et peu à peu 50 cm³ de ClH N/1. On observe, dès les premières gouttes, une coloration violette, puis rapidement la formation de grumeaux violets très abondants.

84 A. LEMAN

Desséché, le solide, violet foncé, pèse 5 g. 45; il brûle sans fondre et sans laisser de résidu.

Dosage du brome. — Subst. 0,1878; NO3Ag N/10, 6,32; Br 0/0, 26,91.

On retrouve sensiblement le même résultat que dans la bromuration acétique (le pourcentage un peu plus élevé du brome s'explique par l'excès de bromate). Les produits obtenus ne correspondent ni à un dérivé dibromé, ni même à un monobromé. La moitié, au minimum, du brome employé a donc servi à une autre réaction que la substitution, probablement à une oxydation, le produit d'oxydation (quinonique, d'après les colorations intenses des solutions et des solides) se bromurant ensuite sous l'action d'un excès de brome.

2º Action d'une molécule de brome naissant. — Il fallait vérifier l'hypothèse de la formation première d'un produit d'oxydation. Aussi avons-nous fait agir une seule molécule de brome naissant, en reprenant l'opération précédente, mais avec 1 g. 5 de BrO³K.

La solution, bleu violacé, est remplie de granulations vertes. Après repos à l'abri de la lumière, la liqueur est jaune clair, et le dépôt, formé de grains jaunes, très fins (non retenus par les filtres en verre d'Iéna n° 2, de porosité 40 à 90 μ, mais retenus par les filtres n° 4, de porosité 5 à 15 μ). Sec, le solide jaune grisâtre pèse 4 g.; repris, humide, par l'éther, il se dissout et fournit ensuite un solide noir brillant.

Dosage du brome. — Subst. 0,1590; NO3Ag N/10, 0,86; Br o/0, 4,33.

Il s'est donc fixé très peu de brome; le produit principal de la réaction n'est pas un dérivé bromé. Il est peu soluble dans le benzène ou le CHCl³, facilement soluble dans l'éther ou l'alcool. Il brûle sans fondre.

Nous avons cherché si la fonction quinonique présumée

était réduite par IH (1). Dans la solution alcoolique, nous avons versé un mélange de 20 cm³ de ClH et de 20 cm³ d'alcool, dans lequel on venait d'introduire 20 cm³ de IK au 1/10. L'iode libéré est dosé par l'hyposulfite.

Parabenzoquinone. — Subst. 0,1984; hyposulfite N/10: trouvé, 36,78. Calculé, 36,74

Dérivé à 4.33 o/o Br. — Subst. 0,2012 (2 essais); hyposulfite N/10, 2,12 et 2,60.

La réduction par IH, quantitative pour la para-benzoquinone, est donc négligeable pour notre dérivé. Le même fait d'ailleurs été signalé pour l'a naphtoquinone (2).

3. Ioduration du dihydroxy-1-7-naphtalène.

Il était intéressant de voir si l'iode agirait comme oxydant, à la manière du brome. On aurait alors une réaction comparable à celle étudiée par Valeur (3) sur l'hydroquinone, qui est oxydée en quinone par l'iode, en milieu CO3NaH.

Nous avons donc fait agir l'iode en milieu neutre, CO³NaH ou CO³Na², à froid et à chaud, à des dilutions différentes. Pour vérifier si la réaction est une oxydation ou une substitution, nous avons dosé IH formé. En effet, en cas d'oxydation, le nombre de molécules d'acide formées doit être égal au nombre d'atomes d'iode absorbés, en cas de substitution, seulement la moité.

```
Oxydation. — C^{10}H^8O^2 + 2I → C^{10}H^6O^2 + 2IH.
Substitution. — C^{10}H^8O^2 + 2I → C^{10}H^7O^2I + 1H.
```

En milieu neutre, le liquide contient de nombreux grumeaux en suspension; l'ensemble est vert foncé par transparence, et bleu par réflexion. Ces colorations rendent difficile le dosage d'iode; aussi est il préférable (essais 5 à 7), de séparer d'abord la liqueur des grumeaux (essorer sur léna

⁽¹⁾ Cf. Amand Valgur. Ann. de Chimie [7], 21 (1900), 524.

⁽¹⁾ Ibid., 526.

⁽³⁾ Iibd., 528.

Action de l'iode sur le dihydroxynaphtalène 1-7.

		Dilution	tion	-			-	111
Milieu	Dihydroxy (g.)	initiale	finale	$\theta = 0, \text{ ro3r} \\ (\text{cm}^3)$	Conditions	Hypo. N/10	absorbé (Atomes)	formé (mol.)
neutre	1,6058	a	27	250	15 minutes, à froid	188,26	0,69	0,76
* *	1,5983	0,10	3.55	250 250	5 heures, tiède A heures, à froid	26,10	2,32	17.7
		1	,	} 3	(agité mécaniquement)			
*	ct/6c',1	000	08	280,0	24 neures, a troid, puis a chaud	6,0	2,987	5,085
CO3NaH								
2 g. 520	1.6021	7,5	32.5	250	40 minutes, à froid	150.06	1,07	1,02
200		Ü	30	250	4 heures, à frond	110,85	1,415	,
200		100	130	300	10 minutes, à 60-70°	76,12	2,875	2.80
88		001	150	500	40 minutes, a froid	230,4	2.853	2,516
CO3Na3					(+ 6 h. après acide)			
g. 180	1,6039	ro	30	250	2 heures, à froid	0	2,57	2,913
					(essoré, 3 heures)			
2	1,6021	ıc	25	300	5 minutes, a froid	0	30,6	2,332
		1	c	1	(essore, 3 heures)	,	١	
2	1,0030	C	90	250	ro minutes, a froid	0,20	2,02	2,431
g 36	1,5996	rO	78	500	4 heures, a froid	141,2	3,745	3,232
					(essoré, 4 heures)			

n° 4), de doser ensuite l'iode, puis l'acidité (par NaOH). En milieu CO³NaH, les colorations sont plus foncées : bleu marine, bleu mat, violet, et enfin violet presque noir. En milieu CO³Na², la coloration est d'abord verte, puis bleu foncé; il se forme ensuite des grumeaux bleu-noir. Les solides obtenus, fortement colorés (du vert au noir), brûlent facilement, sans fusion préalable.

Sur le tableau résumant quelques essais, nous pouvons faire les constatations suivantes : l'iode est absorbé par le dihydroxy-1-7-naphtalène; le nombre d'atomes absorbés augmente :

- a) avec la dilution (= nombre de litres pour dissoudre une molécule); par exemple, en milieu CO³NaH, absorption de 1,41 atome pour une dilution de 30, et de 2,85 atomes pour une dilution de 150 (essais 2 et 4);
- b) avec la durée de contact : en milieu neutre, absorption de 0,69 après 15 minutes et de 1,545 après 4 heures (essais 4 et 6); en milieu CO³Na², absorption de 2,52 après 10 minutes et de 3,745 après 4 heures (essais 3 et 4);
- c) avec la température : en milieu neutre, absorption de 1,545 à froid et de 2,32 quand on tiédit (essais 6 et 5);
- d) avec l'alcalinité du milieu: la rapidité d'absorption, sensiblement la même en milieu neutre ou CO³NaH, est accentuée en milieu CO³Na²; dans un contact de 10 à 40 minutes, absorption de 1,07(CO³NaH) contre 2,52 (CO³Na²); et dans un contact de 4 heures, absorption de 1,545 (milieu neutre) contre 3,745 (CO³Na²).

Pouvons-nous déterminer la réaction qui s'est produite?

En milieu neutre ou CO³NaH, le nombre de molécules de IH formées est sensiblement égal au nombre d'atomes d'iode absorbés, même pour une absorption d'environ 3 I (sauf dans l'essai 4, en milieu CO³NaH). On a donc surtout une réaction d'oxydation, et non de substitution. La preuve en est que les produits de la réaction ne manifestent, au fil de cuivre, aucune trace, — ou une trace très faible, — d'halogène.

De cette oxydation peut résulter : soit la naphtoquinone 1-7, C¹⁰H⁶O²(I), par enlèvement des hydrogènes naphtoliques, soit un dinaphtol C²⁰H¹⁴O⁴(II par exemple), par enlèvement d'un hydrogène nucléaire et soudure de deux restes. Les deux

réactions peuvent d'ailleurs se succéder, et fournir soit une dihydroxy-dinaphtoquinone, C²⁰H¹²O⁴ (III), soit une dinaphto-diquinone, C²⁰H¹⁰O⁴ (IV) (obtenue en feuillets orangés F = 217° (déc.), par Morgan et Vining dans l'oxydation, par PbO², du dihydroxy 1-7) (1).

En vue de préciser la réaction initiale, nous avons étudié le produit résultant de l'action de 1 atome d'iode. Insoluble dans le toluène bouillant, il est noir brillant, ne fond pas, mais brûle facilement, sans résidu. Son poids est intermédiaire entre ceux résultant de la formation, soit de I ou III, soit de II.

Dosage des hydroxytes (acétylation pyridinique). — Subst. 0,8048; NaOH N/1, 7,40.

D'après cette analyse, le dérivé aurait un poids moléculaire M = 217.4, s'il renfermait 2(OH) dans sa molécule, et M = 434.8 s'il en renfermait 4. Or les dérivés II et III ont des poids moléculaires de 318 et 316.

⁽¹⁾ Morgan et Vining. J. Chem. Soc. London, 119 (1921), 1707.

On ne peut donc se prononcer entre les diverses réactions d'oxydation.

En milieu CO³Na², alors que le nombre de molécules de IH est, dans l'essai 3 (contact de 10 minutes). égal au nombre d'atomes d'iode absorbés, il lui est notablement supérieur dans les essais 1 et 2 (contact de plusieurs heures, avec absorption totale de l'iode), inférieur au contraire dans l'essai 4 (contact de plusieurs heures, en présence d'un excès d'iode).

En présence d'une quantité insuffisante d'iode, IH viendrait, non seulement de l'iode mis en réaction, mais encore de l'iode libéré de IK. On sait en effet (¹) que l'iode, en solution CO³Na², se transforme peu à peu en iodate; un des produits intermédiaires, hypoïodite ou iodite, peut s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'air, et, par suite, la décomposition du mélange iodate et iodure fournirait l'iode supplémentaire.

En présence d'un excès d'iode, après contact prolongé, la quantité de IH est nettement inférieure (0,51 mol. dans l'essai 4); il y a, en plus de l'oxydation, une réaction de substitution; et en effet le produit formé donne une coloration très nette d'halogène, au fil de cuivre, alors qu'il n'y en a pas de trace dans le produit des essais 1 et 2.

Finalement, on aurait donc d'abord une réaction d'oxydation absorbant 3 I, et ensuite substitution aux dépens d'un atome d'hydrogène du noyau.

Conclusion. — Les halogènes, brome et iode, provoquent d'abord l'oxydation du dihydroxy-1-7-naphtalène, avant de se substituer aux hydrogènes nucléaires.

Le produit d'oxydation est probablement quinonique, mais nous n'avons pas encore trouvé de fait caractéristique qui nous permette de discerner entre les divers dérivés quinoniques possibles.

⁽¹⁾ Omer Lievin. Les solutions alcalines d'iode, Paris, Hermann (1923), 36 à 46.

CONCLUSIONS

Nous nous étions proposé d'étudier la différence de réactivité entre les hydroxyles naphtoliques α et β. Un dérivé approprié à cette étude nous avait paru être le dihydroxy-1-7-naphtalène, où les deux fonctions, étant sur des noyaux différents, devraient être plus indépendantes l'une de l'autre. Nous espérions pouvoir mettre en évidence une différence de réactivité d'abord entre les hydroxyles, vis-à-vis des agents d'acidylation, ensuite entre les atomes d'hydrogène nucléaires, dans les réactions de substitution.

* .

Le dihydroxy-1-7-naphtalène ne se trouve pas dans le commerce, mais l'industrie des matières colorantes produit deux acides sulfoniques, à partir desquels on peut le préparer, l'acide crocéique — ou naphtol-2-sulfonique-8, et l'acide dioxy G ou dihydroxy-1-7-sulfonique-3.

Nous avons d'abord mis au point la fusion alcaline de l'acide crocéique, et nous avons ainsi établi que, malgré l'avantage d'ordre économique que comporterait l'usage de NaOH, seul l'emploi de KOH, ou au moins du mélange KOH et NaOH, était capable de conduire à de bons rendements, soit jusqu'à 75 o/o. Ensuite, nous avons dû étudier systématiquement l'hydrolyse acide du dioxy G, où le groupe sulfo, étant en β , est réputé comme particulièrement résistant. Nous avons réussi à déterminer les conditions de température, de durée de chauffage et du titre d'acide qui conduisent aux

meilleurs rendements. Tel a été l'objet de notre première partie.

.

Dans une seconde partie, nous avons d'abord étudié quelques dérivés aptes à la caractérisation du dihydroxy-1-7 naphtalène. Nous avons repris la préparation du dérivé diacétylé, et nous avons préparé, pour la première fois, les dibenzoate, diparanitrobenzoate, dicinnamate, bis-phényluréthane et diallophanate.

Nous avions surtout une autre préoccupation, c'était d'essayer de réaliser une estérification sélective des deux hydroxyles. Mais les difficultés rencontrées dans la préparation d'un monoacétate ou d'un monobenzoate nous ont obligé à reprendre le problème par la base, c'est-à-dire à partir des naphtols α et β eux-mêmes, et à étudier comparativement leur acidylation, ainsi que celle des trois dihydroxynaphtalènes 1-5 (α - α), 1-7 (α - β) et 2-7 (β - β).

Nous avons alors constaté qu'en présence de pyridine, la vitesse d'acétylation des naphtols α et β par l'anhydride acétique était importante (d'où nous avons tiré une méthode de dosage par acétylation pyridinique), et du même ordre de grandeur, ce qui ne nous a pas permis de les distinguer l'un de l'autre. Sans doute, les trois dihydroxynaphtalènes nous ont-ils montré une vitesse d'acétylation légèrement inférieure à celle des naphtols, mais nous n'avons pu tirer de conclusion de leurs vitesses relatives, trop dépendantes des conditions de réaction.

Au contraire, par l'anhydride acétique en milieu acétique, l'acétylation a été beaucoup moins rapide, et nous avons pu discerner une différence très nette dans les taux d'acétylation : le β naphtol s'acétyle plus rapidement que l'α naphtol, et on retrouve cette même différence dans les dihydroxynaphtalènes : les dihydroxy 1-7 et 2-7, qui ont un ou deux hydro-

92 A. LEMAN

xyles en β , s'acétylent plus rapidement que le 1-5, qui possède ses deux hydroxyles en α .

La benzoylation conduit aux mêmes conclusions. Car, si le chlorure de benzoyle réagit trop facilement pour qu'on puisse discerner une différence de vitesse dans la benzoylation des naphtols α et β, l'anhydride benzoïque, en présence de pyridine, permet de retrouver le même classement qu'avec l'anhydride acétique, en l'absence de pyridine. A cette occasion, nous avons trouvé et mis au point une méthode de dosage des naphtols et des dihydroxynaphtalènes par benzoylation pyridinique.

٠.

Dans la troisième partie, nous avons cherché quelle influence pouvaient exercer les hydroxyles naphtoliques, suivant leur position α ou β, sur les atomes d'hydrogène du noyau. L'influence sur la position des substituants est connuc dans la nitrosation et la copulation des naphtols. Mais, à partir du dihydroxy-1-7-naphtalène, ni les dérivés nitrosés, ni les azoïques, ni leurs dérivés de réduction, ne nous ont permis de démontrer l'influence prépondérante d'un des deux hydroxyles; ils nous ont pourtant fourni des probabilités sur la première substitution, qui se ferait surtout snr le noyau où l'hydroxyle est en α.

Nous avons alors étudié l'action des halogènes. Nous avons réussi à améliorer la technique du dosage des naphtols zet β par le brome en excès, en milieu hydroalcoolique; et par comparaison avec son action en milieu acétique, nous avons montré que la réaction, qui est une substitution, déplace les hydrogènes qui sont en position quinogène, et beaucoup plus facilement en 1-2 et 1-4, positions des naphtoquinones stables

Nous avons constaté que la réaction sur le dihydroxy-1-7naphtalène était beaucoup plus complexe. En examinant de plus près l'action du brome, nous avons démontré qu'au lieu de substitution, il y a d'abord une réaction d'oxydation. L'iode agit également comme oxydant. Dans cette oxydation, il peut y avoir formation de plusieurs types de dérivés quinoniques, entre lesquels nous n'avons trouvé aucun moyen de choisir.

En résumé, nous n'avons trouvé qu'une réponse partielle à la question que nous nous étions posée : dans l'estérification, l'hydroxyle naphtolique est plus réactif en β qu'en α ; dans les réactions de substitution, au contraire, il est probable que l'hydroxyle en α exerce une influence prépondérante.

Le problème s'est révélé extrêmement touffu, et il reste beaucoup à faire pour le résoudre complètement; mais nous pensons avoir ainsi contribué à déblayer le terrain, ce qui permettra, dans la suite, de l'explorer plus à fond.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Stabilité des solutions colloïdales.

VU ET APPROUVÉ : Lille. le 15 Janvier 1938. Le Doyen de la Faculté des Sciences, A. MAIGE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Lille, le 18 Janvier 1938.

Le Recteur de l'Académie de Lille,
G. HARDY.