

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1932)

Artikel: Recherches sur la chloruration de l'-nitronaphtalène
Autor: Buffle, J. / Corbaz, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-740777>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 08.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

RECHERCHES SUR LA CHLORURATION DE L' α -NITRONAPHTALÈNE

PAR

J. BUFFLE et J. CORBAZ¹

Deux produits se trouvent actuellement à disposition de l'industrie en quantités considérables: ce sont le chlore et le naphtalène.

L'un et l'autre sont en surproduction: le chlore à cause du grand développement pris par l'électrolyse des chlorures alcalins, le naphtalène par suite de l'augmentation croissante de la production des usines à gaz et des fours à coke.

Il était donc naturel de chercher à obtenir à partir de ces deux corps des chlornaphtalènes substitués ou non, pouvant présenter un intérêt, notamment comme produits intermédiaires pour la fabrication des colorants.

On connaît depuis longtemps les chlornitrobenzénés. Ces corps sont très intéressants à cause de la mobilité qu'acquiert l'atome de chlore sous l'influence du groupement électro-négatif NO_2 . Ces chlornitrobenzénés ont permis de préparer toute une série de dérivés très intéressants, qu'il aurait été difficile ou même impossible d'obtenir par les méthodes classiques.

¹ Communication présentée à la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, dans sa séance du 19 mai 1932.

Devant ces succès, remportés avec les dérivés benzéniques, on essaya de préparer les produits correspondants de la série naphthalénique. Mais les résultats furent loin de répondre aux espoirs qu'on avait fondés sur ces synthèses. La fabrication des chlornitronaphtalènes se révéla délicate, l'obtention d'isomères purs, entre autre, étant particulièrement malaisée.

Du point de vue industriel il n'y a guère que la nitration et la chloruration qui peuvent entrer en ligne de compte pour la préparation des dérivés chlornitrés du naphtalène. Les autres procédés (chloruration oxydante, électrolyse des diazoïques, réaction de Sandmeyer, réaction des sulfochlorures sur les nitronaphtols) étant des synthèses de laboratoire applicables seulement, par suite de leur prix de revient élevé, à de petites quantités de substances.

La première nitration de l' α -chlornaphtalène fut réalisée il y a 60 ans environ, par Faust et Saame (Ann., 169, p. 68, 1871). Ils obtinrent deux dérivés. Beaucoup d'autres auteurs après eux ont repris cette nitration afin de préciser les conditions d'expérience et de déterminer la nature et les quantités relatives des isomères chlornitrés qui prennent naissance dans cette réaction.

Nous citerons parmi les travaux les plus importants ceux d'Atterberg (B., 9, p. 927, 1876), d'Atterberg et Widmann (B., 10, p. 1841, 1877), de Cleve (Bull., 2, 28, p. 509, 1877 et 29, p. 499, 1878), d'Ullmann et Consonno (B., 35, p. 2808, 1902), de Franzen et Helvert (B., 53, p. 320, 1920).

Enfin la nitration de l' α -chlornaphtalène a fait l'objet, dans les laboratoires de chimie technique et théorique de l'Université de Genève, d'un travail de P. Ferrero et C. Caflisch (Helv. 11, 795 (1920); et C. Caflisch, thèse, Genève, 1928).

La principale difficulté industrielle de cette opération résidait autrefois dans l'obtention d' α -chlornaphtalène pur et bon marché. Depuis les travaux de MM. Ferrero et Wunenburger (Helv. 11, 416 (1928); Thèse Wunenburger, Genève, 1928), Ferrero et Fehlmann (Helv. 11, 763 (1928); Thèse Fehlmann, Genève, 1928) et Ferrero et Corbaz (Helv. 13, 1009 (1930); Thèse Corbaz, Genève, 1930), cette considération ne doit plus, semble-t-il, entrer en ligne de compte.

L'opération inverse, la chloruration du nitronaphtalène, a

fait également l'objet de plusieurs recherches industrielles et de laboratoire. Aucune d'elles n'a été sanctionnée par la pratique, sans doute, parce qu'aucun travail systématique n'avait été entrepris jusqu'à ce jour dans ce domaine.

Nous nous proposons donc de faire cette étude systématique afin de préciser les meilleures conditions d'obtention des chloronitronaphtalènes.

A la suite des excellents résultats obtenus par MM. Ferrero, Fehlmann et Corbaz en chlorant le naphtalène dans des dissolvants appropriés, nous pensions étendre ce procédé au cas qui nous occupait.

Nous voulions nous rendre compte de l'influence des divers facteurs intervenant dans cette réaction (température, catalyseur, nature du dissolvant, dilution, débit de chlore, etc...). Mais dès les premiers essais, nous constatâmes que la réaction suivait un cours bien différent de celui des chlorurations habituelles, où un atome de chlore remplace un atome d'hydrogène, en même temps qu'il y a départ d'une molécule d'acide chlorhydrique.

L'action du chlore sur le nitronaphtalène est bien plus complexe. Ce sont nos observations sur ces anomalies que nous rapportons ici.

PARTIE EXPÉRIMENTALE: APPAREILLAGE.

Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par MM. Ferrero, Fehlmann et Corbaz nous avons employé pour nos chlorurations le même appareil que celui de ces auteurs.

Le chlore liquide contenu dans un cylindre d'acier, se détend dans un robinet à pointeau, traverse deux flacons laveurs à eau et acide sulfurique, un tube rempli de CaCl_2 , un anémomètre à CCl_4 et pénètre enfin dans le ballon à réaction par une tubulure latérale.

Un thermomètre est fixé dans la seconde de ces tubulures latérales. Un bouchon de verre, muni d'une part d'un tube de dégagement et d'autre part d'un joint à cloche hermétique, est

rôdé sur le col du ballon. Ce joint à cloche assure l'étanchéité de l'agitateur destiné à brasser le liquide pendant l'opération.

Un réfrigérant à boules est soudé sur le tube de dégagement. Il condense le solvant qui est toujours plus ou moins entraîné par les gaz qui s'échappent du ballon.

Nous avons en outre placé un manomètre à H_2SO_4 entre l'anémomètre et le tube à $CaCl_2$. Ce manomètre fonctionne également comme soupape de sûreté.

Le chlore arrivait primitivement dans le ballon par un tube effilé recourbé, mais comme ce dispositif présentait le grave inconvénient de se boucher trop facilement, nous l'avons remplacé par un tube vertical de diamètre constant, muni d'un piston racleur.

DESCRIPTION D'UNE CHLORURATION.

Nous avons fait tous nos essais avec de l' α -nitronaphtalène technique distillé préalablement pour éliminer le naphtalène qui est presque toujours présent dans le produit commercial.

Dans la plupart de nos essais nous avons procédé comme suit: $\frac{1}{2}$ mol-gr d' α -nitronaphtalène est dissoute dans 50 gr d'un dissolvant approprié (benzène, chlorbenzène, tétrachlorure de carbone).

On ajoute encore $\frac{1}{200}$ de mol-gr d'iode (0,635 gr) ou 2 à 3 gr de chlorure ferrique anhydre comme catalyseur.

On fait alors passer dans la masse et à la température choisie un courant de chlore de 35,5 gr par heure, pendant une heure. La durée est ici le seul critère permettant de contrôler l'opération. On ne peut en effet se baser sur l'augmentation de poids comme dans les chlorurations habituelles, car, le chlore est complètement absorbé par l' α -nitronaphtalène sans dégagement important d'HCl. Dans ces conditions l'augmentation de poids dépendant par trop de la température ne saurait servir de contrôle au degré de chloruration de la substance.

Lorsque la chloruration est terminée on chasse le dissolvant par distillation. Le résidu est formé d'une huile très visqueuse, plus ou moins foncée suivant les cas, absolument analogue par

ailleurs, au produit qui se forme quand on chlore l' α -nitronaphtalène fondu.

Dosage du chlore fixé. --- Nous avons dosé le chlore fixé par la méthode très commode et précise de Boguslav Bobranski (Zeitschr. anal. Chem., 133, p. 225, 1931).

On brûle la substance à doser dans un courant d'oxygène. Les produits de la combustion passent ensuite sur une spirale de platine qui achève leur désagrégation et libère tout le chlore contenu dans la substance sous forme d'HCl. Ce dernier est fixé au moyen de BaCO₃ en poudre.

L'opération terminée, on lave la nacelle contenant le carbonate de baryum, avec de l'eau distillée, on écrase bien le BaCO₃ et l'on titre le chlorure de baryum dissous avec une solution d'AgNO₃N:20. On opère en présence d'empois d'amidon qui empêche AgCl de floculer. On emploie la fluorescéine comme indicateur et l'on se sert d'une burette à peser d'un modèle spécial.

On travaille sur 0,03 à 0,04 gr de substance. Cette méthode de dosage du chlore dans les substances organiques est bien plus commode que les procédés classiques: Liebig ou Carius.

Avec un peu d'habitude et suivant la nature de la substance à doser, on peut faire une détermination en 25 à 30 minutes, avec une erreur relative de 0,15 à 0,20% en plus ou en moins.

PURIFICATION DES PRODUITS OBTENUS.

Nous avons successivement traité les produits de chloruration par cristallisation fractionnée dans divers dissolvants, par entraînement à la vapeur d'eau, surchauffée ou non, par distillation à la pression ordinaire. Aucun de ces procédés ne nous a donné de résultats satisfaisants.

Nous avons alors essayé de la distillation dans le vide malgré les complications d'appareillage nécessitées par la nature des corps à distiller. Nous avons construit un appareil spécial dans ce but. Il se compose d'un ballon de Claisen surmonté d'une petite colonne de Vigreux (20 cm au max.). Le tube de dégagement

ment de la colonne débouche dans une manche en verre entourée d'une résistance électrique permettant de chauffer cette manche juste assez pour que les corps qui distillent soient maintenus en fusion.

La manche débouche dans une cloche à vide. Dans celle-ci se trouve un tourniquet portant quatre petits bechers. Le tourniquet peut être actionné de l'extérieur au moyen d'un fort aimant.

Avant de distiller les produits chlorés, nous avons déterminé le point d'ébullition sous pression réduite des chlornitronaphthalènes 1-5 et 1-8 qui devaient normalement se trouver dans le mélange à distiller.

Nous sommes partis du dinitronaphthalène 1-5 pour préparer le chlornitronaphthalène 1-5, et d' α -chlornaphthalène pour obtenir le 1-8.

Points d'ébullition des chlornitronaphthalènes 1-5 et 1-8:

Pression :	$C_{10}H_7NO_2$	$C_{10}H_7NO_2Cl^{(1-5)}$	$C_{10}H_7NO_2Cl^{(1-8)}$
760 mm	304°	au-dessus de 360°	au-dessus de 360°
12 mm	168°,5	218°	211°
2 mm	129°	181°	175°

Ceci établi, nous pensions faire des fractionnements en nous basant sur les chiffres ci-dessus.

Mais par chauffage, nous avons pu constater que le produit subissait une décomposition progressive, et ceci dès la température de 100 à 105 degrés. Il y a d'abord un fort bouillonnement suivi bientôt d'un dégagement continu d'acide chlorhydrique. Les vapeurs d'HCl d'abord incolores se teintent peu à peu en jaune et l'appareil est finalement rempli d'un gaz rutilant absolument analogue comme aspect et comme couleur au peroxyde d'azote.

Le phénomène est sans doute le suivant: Le chlore est absorbé par l' α -nitronaphthalène en formant simultanément des produits d'addition et de substitution. Par élévation de température, ces produits d'addition (chlorures d' α -nitronaphthalène) qui ne sont pas stables sont décomposés avec mise en liberté d'HCl et

probablement aussi de chlore. Ce dernier se trouverait dans ces conditions dans un état de réactivité très grand, analogue par exemple à l'état naissant. Il chasserait alors de la molécule le groupe NO_2 et c'est ce groupe nitro mis en liberté qui remplirait l'appareil de vapeurs rouges.

Il résulte de cette constatation que le produit final de la chloruration au lieu de se composer d'un peu de nitronaphtalène non transformé, de monochlornitronaphtalènes et éventuellement de dichlornitronaphtalènes, renferme en réalité toute une série de corps non prévus par la théorie.

Nous avons effectivement pu extraire des diverses fractions les corps en question, au moyen de recristallisations répétées.

Lorsque les vapeurs rouges ont complètement cessé de se dégager, ce qui se produit après 40 à 45 minutes, pour 80 gr de substance, on commence à recueillir la première fraction.

Durant tout le passage des vapeurs nitreuses le vide se maintient aux environs de 180 à 200 mm, pour reprendre sa valeur primitive de 11-12 mm lorsque le dégagement a cessé.

Il s'agit bien de vapeurs nitreuses, ainsi que nous l'avons vérifié sur une solution aqueuse de ces gaz, au moyen de diphenylamine et d' H_2SO_4 .

Voici les résultats de distillation des essais nos 3 et 5; les autres essais nous ont fourni des chiffres en tout point semblables.

Vide: 11 mm de Hg.

Substance: 80 gr.

Température	Fraction	Poids	Pf.	Teneur en Cl
0°-140°	I	25 gr	liq.	22,05%
140°-180°	II	21 gr	52	32,87%
180°-220°	III	11 gr	58	33,26%
au-dessus de 220°	IV	4 gr	57	38,15%

Pertes: 19 gr

Vide: 11 mm de Hg.

Substance: 81 gr.

Température	Fraction	Poids	Pf.	Teneur en Cl
0°-140°	I	25 gr	liq.	22,20%
140°-180°	II	21 gr	53	32,80%
180°-200°	III	11 gr	57-58	33,61%
au-dessus de 200°	IV	7 gr	58	40,29%

Pertes: 17 gr

Nous avons soumis ensuite les diverses fractions à des recristallisations répétées dans divers solvants. La première fraction restait liquide même à 0°. Nous l'avons alors redistillée et nous avons dosé le chlore dans le distillat.



Cl calculé: 21,86%

Cl trouvé: 21,60%

Cette première fraction est donc constituée presque uniquement par de l' α -chlornaphtalène.

La seconde fraction recristallisée dans l'aniline puis dans l'alcool nous a fourni de grandes aiguilles incolores fondant à 80°. Comme ce corps ne contenait pas de chlore nous en avons conclu qu'il s'agissait de naphtalène dont il avait également l'odeur.

La troisième fraction recristallisée dans l'acide acétique a laissé déposer de petites aiguilles brillantes et incolores fondant à 102-103 degrés.



Cl calculé: 46,00%

Cl trouvé: 46,41%

Ce corps n'est autre que le trichlornaphtalène.

De la même fraction nous avons encore pu retirer un corps incolore assez bien cristallisé, mais que nous n'avons pu complètement purifier. C'est sans doute un des nombreux dichlornaphtalènes isomères.

Dans l'essai n° 7, nous avons prolongé la durée de chloruration d'une demi-heure. L'opération terminée nous avons mis le ballon à réaction dans la glacière. Trois jours après, de grandes aiguilles jaune très pâle, groupées en rosette, tapissaient les parois du ballon. Après filtration et plusieurs recristallisations dans l'acide acétique, le produit fondait sans changement à 176,5°.



Cl calculé: 45,65%

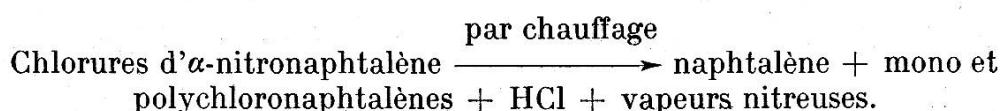
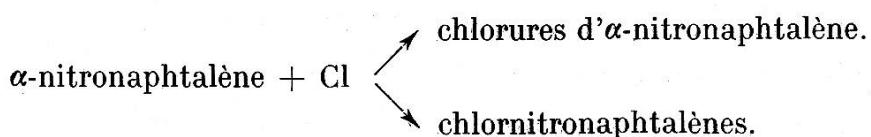
Cl trouvé: 45,24%

En consultant la littérature et en particulier les tables de la naphtaline de Van der Kam, nous n'avons trouvé aucun corps qui possédât les caractéristiques ci-dessus. Il s'agirait donc d'un nouveau dérivé du naphtalène. Des recherches ultérieures seront entreprises pour vérifier la chose.

Signalons enfin que dans les essais faits avec un dissolvant bouillant en dessous de 100 degrés (tétrachlorure de carbone, chloroforme) on peut chasser ce dissolvant sans amener de modifications dans la composition du produit de chloruration.

Il n'en est plus de même si le dissolvant bout au-dessus de 100 degrés (chlorbenzène notamment). Lorsque la température, à l'intérieur du liquide à distiller, atteint 95 degrés, on constate déjà une légère décomposition avec émission de vapeurs nitreuses. A 100 degrés les vapeurs rouges se dégagent abondamment et en dessus de 115 degrés la décomposition se fait avec un très fort bouillonnement.

D'après ce qui précède nous proposons le schéma suivant pour expliquer le processus de la réaction:



Il restait à vérifier que les vapeurs nitreuses ne provenaient pas de la décomposition des chloronitronaphtalènes. En conséquence nous avons chauffé ces derniers seuls ou mélangés avec de l' α -nitronaphtalène. Dans ces conditions, nous n'avons jamais pu observer de décomposition, même lorsque la température dépassait 360°.

Il résulte de cette constatation que le mélange brut de chloruration contient, à part l' α -nitronaphtalène et les chloronitronaphtalènes, d'autres corps, peu stables et qui sont détruits par élévation de température.

Notre intention est de poursuivre nos recherches en vue d'isoler ces produits d'addition et d'étudier leurs propriétés.

CONCLUSIONS.

Quelques réactions simples, bien établies et très générales de la chimie organique comportent parfois des exceptions. C'est ce qui arrive avec les chlorurations, dont un cas particulier, la chloruration de l' α -nitronaphtalène se fait suivant un processus qui diffère notablement de la réaction habituelle.

La chloruration de l' α -nitronaphtalène est une opération qui nous semble dépourvue d'applications pratiques. En effet l'on part l'un produit coûteux, l' α -nitronaphtalène, pour aboutir à des corps de moindre valeur comme l' α -chlornaphtalène et les polychlornaphtalènes. Le résultat final de l'opération conduit donc à une dévalorisation du produit de départ.

Si cette réaction ne peut être retenue, techniquement parlant, elle présente par contre un grand intérêt théorique. Le principal problème qui se pose est celui de savoir quelle est la nature des composés intermédiaires qui prennent naissance, et de quelle façon ces corps sont ensuite décomposés. Nous espérons pouvoir donner bientôt une réponse à cette question.

Qu'il nous soit permis ici d'exprimer tous nos remerciements à M. le Professeur E. Briner, directeur du laboratoire de chimie technique de l'Université de Genève, pour les utiles conseils qu'il a bien voulu nous donner au cours de ces recherches.

*Laboratoire de chimie technique et théorique
de l'Université de Genève. Mai 1932.*