Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 15 (1933)

Artikel: Recherches sur la chloruration de l'acénaphtène
Autor: Paillard, H. / Favarger, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740610

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: 31.07.2025

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

H. Paillard et P. Favarger. — *Recherches sur la chloruration de l'acénaphtène.*

Les premiers auteurs qui s'intéressèrent à cette question, furent Keller et Norton [1] qui obtinrent des dérivés chlorés d'addition instables en soumettant l'hydrocarbure solide à un courant de chlore. Plus tard, H. Crompton [2], opérant en solution chloroformique, prépara un produit défini que Sachs et Moosebach [3], en 1910, identifièrent comme étant le 5 chlore-acénaphtène. Deux autres méthodes, indirectes, permettent aussi d'arriver à ce corps: l'action du chlorure de sulfuryle [4] sur l'acénaphtène et la réaction de Sandmeyer [3] appliquée au 5 amino-acénaphtène.

Seul le procédé direct peut présenter un intérêt technique. L'expérience industrielle de ces dernières années montre la place croissante qu'occupent les dérivés halogènes dans les produits intermédiaires; c'est pour cette raison que nous nous sommes proposés de faire cette étude systématique de la chloruration de l'acénaphtène, carbure retiré des huiles d'anthracène présentant des possibilités d'emploi (colorants) commençant à attirer l'attention du chimiste.

Appareillage, analyse des produits de réaction et détermination des rendements.

La solution d'acénaphtène se trouve dans un ballon à plusieurs tubulures pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, à reflux et d'un tube adducteur de chlore. Ce gaz, provenant d'une bombe, passe dans un anémomètre qui mesure son débit; ce dernier a été fixé à 35,5 gr/h. (0,5 mol.) pour tous nos essais. Ceux-ci ont porté sur 38,5 gr d'acénaphtène (0,25 mol.) et la durée de l'opération était de 30 minutes.

[1] Am. Ch. J. *10* 217 (1888).
[2] Proc. chem. Soc. London *24* 241 (1908).
[3] B. *43*, 2473 (1910).
[4] H. Crompton, Soc. *101* 958 (1912).

Après élimination du dissolvant, le résidu est fractionné sous 12 mm. Comme il distille de 144 à 185° sans que l'on puisse noter de palier, nous avons choisi le fractionnement suivant:

Fraction 1	144-155°	acénaphtène, 70 %; chloracénaphtène, 30 %.
Fraction 2	155-180°	acénaphtène, 10 %; chloracénaphtène, 90 %; fusible à 59° en moyenne.
Fraction 3	180-185°	faible fraction servant à la recherche du dichloracénaphtène.
Résidu indistillable		« résines », teneur moyenne en Cl: 10 %.

La composition de ces fractions ne varie pas sensiblement d'un essai à l'autre; seules leurs proportions changent. De simples pesées suffisent à donner les éléments nécessaires au calcul des rendements; cependant dans presque toutes nos expériences, la teneur en monochloracénaphtène a été contrôlée par un dosage d'halogène selon Bokransky[1]. Il est facile d'extraire l'hydrocarbure monochloré de la fraction 2 par recristallisation dans l'alcool et de l'amener ainsi à un point de fusion de 65°, indiquant une pureté suffisante pour les applications éventuelles. Le chloracénaphtène pur (F.69, 5°; Cl, 18,8%) s'obtiendra de la même fraction par l'intermédiaire de son picrate fusible à 137°.

Notons que nous n'avons jamais pu isoler un dichloracénaphtène, bien que la teneur en halogène de nos substances lors de quelques essais puisse en faire présumer l'existence en petites quantités (env. 4% au max.). D'autre part le pourcentage de chlore fixé dans le résidu non volatil indique que ce dernier semble être formé par des produits de condensation plutôt que par des dérivés polychlorés. De telles réactions ne sont nullement improbables, l'action du chlore sur le fluorène donnant lieu à de tels phénomènes.

Le seul rendement que nous envisageons dans cette note est celui qui est calculé sur l'acénaphtène réellement consommé, donc en tenant compte de l'hydrocarbure non touché que l'on peut récupérer et remettre en œuvre dans l'opération suivante.

[1] Z. für anal. Ch. *84* 225 (1931).

Partie expérimentale.

Action du dissolvant.

Nous avons fait de nombreux essais avec divers dissolvants; la concentration de ces solutions en acénaphtène était de 28% environ; quant à la température dont l'action sur le rendement est assez importante, elle a été comprise entre 65 et 95°. Les dissolvants chlorés aliphatiques ($CHCl_3$ et CCl_4) et aromatiques (C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$) ainsi que le benzène se montrent médiocres. Les corps hydroxylés (CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COOH, C_6H_5OH) exercent une influence favorable et permettent d'atteindre un rendement de 80 à 85% en utilisant l'iode comme catalyseur (sans ce dernier: 65-70%). Pratiquement le meilleur dissolvant est l'acide acétique glacial qui n'est sensiblement pas attaqué par le chlore; les alcools résistant également assez bien tandis que le phénol donne de notables quantités de chlorephénol (20%). La chloruration de l'acénaphtène fondu, essayée à titre comparatif, aboutit surtout à des résines.

Action de la température.

Dans l'acide acétique, le rendement maximum de 80-85% s'observe entre 80 et 90°, à 114° il tombe à 76% et la résinification s'accroit.

Action de la concentration.

L'optimum s'obtient pour une solution (acétique) renfermant 2 parties d'acénaphtène pour 5 parties de dissolvant (solution à 28% en poids).

Action du catalyseur.

L'iode donne les meilleurs résultats; le pentachlorure d'antimoine a un effet favorable mais peu marqué. Le chlorure ferrique accélère les réactions de condensation sans qu'il y ait polyhalogènation marquée, même en prolongeant la durée de l'essai.

Conclusions.

1. La préparation d'un 5 chlore-acénaphtène d'une pureté suffisante au point de vue technique n'offre pas de difficultés

spéciales; les rendements sont bons et le fractionnement dans un appareil industriel permettrait une meilleure séparation qu'au laboratoire.

2. La chloruration poussée ne donne pratiquement pas de dichloracénaphtène, mais des produits de condensation peu halogènés.

3. En comparant nos observations à celles de Ferrero et Corbaz [1] sur le naphtalène et à celles de Buffle [2] sur le fluorène, on constate que l'acénaphtène se comporte vis à vis du chlore sensiblement comme ce dernier hydrocarbure.

4. Le chloracénaphtène offrirait un grand intérêt si l'atome d'halogène était facilement mobile. Nous avons fait quelques essais d'orientation dans ce sens, essais que nous comptons poursuivre sur ce dérivé ainsi que sur ses produits de substitution (nitrochloracénaphtène, etc.).

Genève, Laboratoires de Chimie technique et théorique de l'Université.

Georges Tiercy. — *Les phases respectives d'ionisation minima et du minimum de lumière dans quelques Céphéides.*

On a vu [3] comment le jeu combiné de la variation du rayon R, de la courbe de lumière et de la théorie de l'équilibre radiatif permet de rendre compte du fait essentiel que la phase du maximum d'ionisation précède celle du maximum de lumière, dans huit Céphéides spécialement étudiées.

Rappelons que la variation du degré x d'ionisation dépend de la variation de la température T et de celle de la pression P; or les courbes de variation de T et de P sont dues essentiellement à la connaissance de la courbe des vitesses radiales et à la mise en jeu de la théorie de l'équilibre radiatif.

Pour les huit Céphéides en question [4], j'ai trouvé que les

[1] Helv. *13* 1022 (1930).
[2] J. Buffle, thèse Genève, nº 924 (1932).
[3] C.R. 1933, I.
[4] C.R. 1932 III; le même dans *Publ. Obs. Genève*, fasc. 20.