

Eine kontinuierlich fallende Dichtekurve ist also nicht etwa für heterocyclische Ringsysteme (wie I und II) charakteristisch, sondern wohl allgemein für solche mit relativ geringem Wasserstoffgehalt, unabhängig davon, ob sie carbo- oder heterocyclisch sind. Im Einklang damit steht die gleichzeitig mitgeteilte Beobachtung¹⁾, dass bei den cyclischen Iminen — also sehr wasserstoffreichen Verbindungen — ein den cyclischen Kohlenwasserstoffen entsprechender Verlauf der Dichtekurve auftritt. Das gesamte vorliegende Tatsachenmaterial spricht also übereinstimmend dafür, dass die Ursache der abnormal hohen Dichte bei gewissen Ringen mit etwa 10—14 Ringgliedern in der grossen Wirkungssphäre der Wasserstoffatome bzw. der mit Wasserstoff beladenen Ringglieder zu suchen ist.

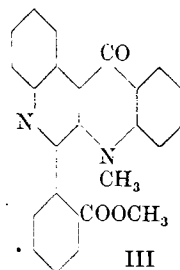
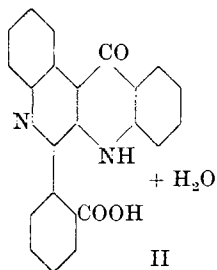
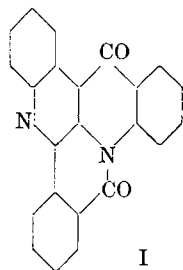
Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

15. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo IV²⁾

par Henri de Diesbach et Edouard Moser.

(29. XII. 36.)

Il y a quelque temps l'un de nous a avec la collaboration de *E. de Bie* et *F. Rubli*³⁾ proposé pour le jaune d'indigo 3 G Ciba (jaune Ciba) la formule I. Par cuisson avec de l'alcali caustique à 15 %, le jaune Ciba se transforme en un dihydrate (II), celui-ci peut être, par l'action du sulfate de diméthyle, transformé en dérivés diméthylé (III) ou monométhylé (IV)⁴⁾, ce dernier donne par perte d'anhydride carbonique un nouveau produit (V)⁵⁾. Si les formules proposées sont exactes, on peut considérer ces différentes substances comme des dérivés de la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3':3,4)-quinoléine (VI).



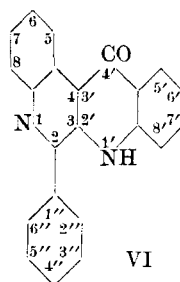
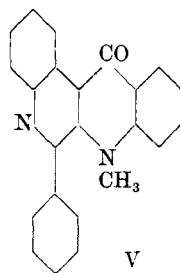
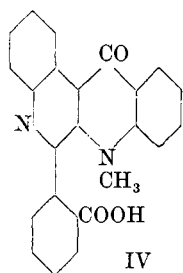
¹⁾ Helv. **20**, 109 (1937).

³⁾ Helv. **17**, 113 (1934).

²⁾ Helv. **19**, 1213 (1936).

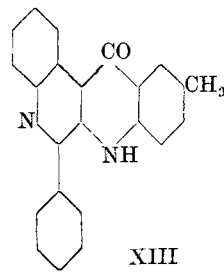
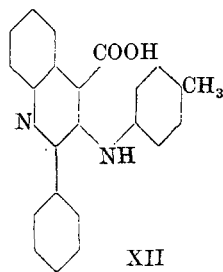
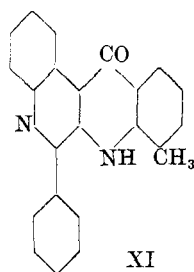
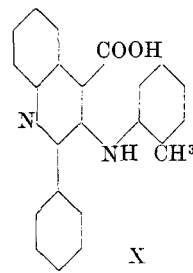
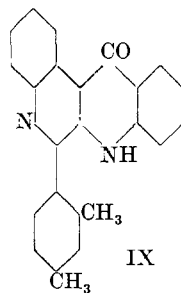
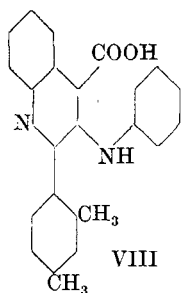
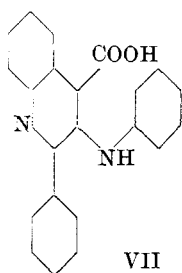
⁴⁾ Posner. B. **59**, 1835 (1926).

⁵⁾ Hope et Richter, Soc. **1932**, 2786.



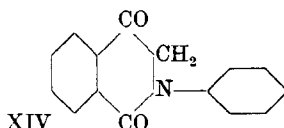
La synthèse du dérivé VI n'offre pas de difficultés: En condensant l' ω -anilido-acétophénone avec l'isatine en solution fortement alcaline on obtient l'acide 2-phényl-3-anilido-quinoléine-4-carbonique (VII) qui donne par condensation interne le dérivé VI. On peut de la même manière en condensant la 2,4-diméthyl- ω -anilido-acétophénone avec l'isatine obtenir l'acide 2-(2', 4'-diméthylphényl)-3-anilido-quinoléine-4-carbonique (VIII) qui se transforme par déshydratation en 2-(2'', 4''-diméthylphényl)-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-quinoléino-2', 3': 3,4)-quinoléine (IX).

En remplaçant dans les synthèses l'anilido-acétophénone par l'*o*-toluido-acétophénone ou la *p*-toluido-acétophénone on obtient: l'acide 2-phényl-3-(2'-méthylanilido)-quinoléine-4-carbonique (X) qui donne par condensation interne la 2-phényl-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-8'-méthylquinoléino-2', 3': 3,4)-quinoléine (XI) et l'acide 2-phényl-3-(4'-méthylanilido)-quinoléine-4-carbonique (XII) qui se transforme en 2-phényl-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-6'-méthylquinoléino-2', 3': 3,4)-quinoléine (XIII).



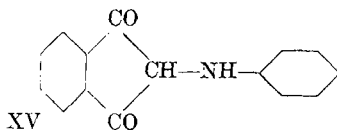
La synthèse du dérivé V devrait pouvoir s'effectuer de deux façons différentes: en méthylant l'azote du groupement iminogène (VI) ou en condensant la N-méthyl-anilido-acétophénone¹⁾ avec l'isatine. Les deux méthodes n'ont pas donné de résultats. La méthylation dans le groupement iminogène, soit du produit VI soit de l'acide VII n'a pas donné de résultats. La ω -(N-méthyl-anilido)-acétophénone d'autre part ne se condense pas avec l'isatine. Si l'on force les conditions de l'expérience (alcali très concentré, haute température), la cétone se transforme en produits huileux qui n'ont pas été étudiés.

La synthèse de l'hydrate du jaune Ciba (II) devrait pouvoir être effectuée en condensant l'acide ω -anilido-acétophénone-2-carbonique avec l'isatine; par déshydratation de l'acide quinoléinique obtenu il devrait se former l'hydrate puis le jaune Ciba lui-même. En condensant l'aniline avec l'acide ω -bromo-acétophénone-2-carbonique nous n'avons pas obtenu l'acide cherché, car celui-ci se transforme immédiatement en 1,4-dioxo-2-phényl-tétrahydro-isoquinoléine



qui est stable en présence d'alcali fort et ne se condense pas avec l'isatine.

Le 1,3-dioxo-2-anilido-hydrindène que nous avons préparé



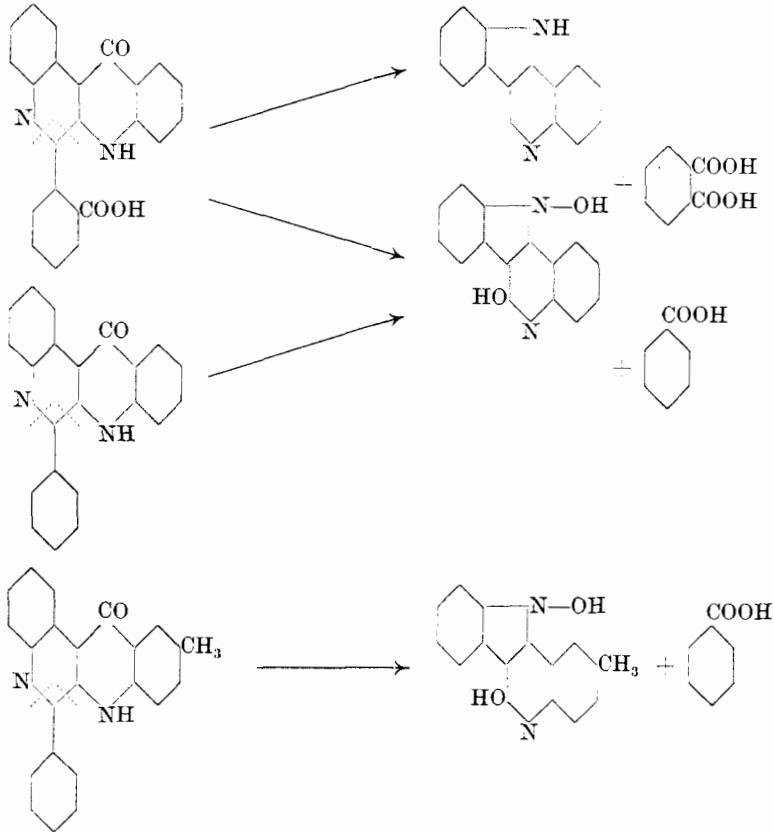
ne se condense également pas avec l'isatine quoique l'alcali fort provoque l'ouverture du noyau.

Quoique les essais précités de synthèse aient échoué, l'étude suivante confirme l'hypothèse proposée. La formule I du jaune Ciba se basait sur le fait que, dans la fusion alcaline, il y a après formation intermédiaire du dihydrate (II) élimination d'acide phtalique; on obtient deux produits de dégradation, la 4,3-indolo-quinoléine et comme produit principal la 4,3-(N-hydroxy)-indolo-2-oxyquinoléine²⁾. Or, l'étude de la dégradation alcaline des dérivés VI, IX et XIII a montré que ce phénomène est général pour tout le groupe en question. Les dérivés VI et IX donnent la même 4,3-(N-hydroxy)-indolo-2-

¹⁾ *Staedel et Siepermann*, B. **14**, 983 (1881).

²⁾ *Helv.* **17**, 113 (1934).

oxyquinoléine que le jaune Ciba avec élimination d'acide benzoïque ou d'acide diméthyl-benzoïque et le dérivé XIII donne la 4,3-(N-hydroxy)-indolo-6-méthyl-2-oxyquinoléine.



Préparation de la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3':3,4)-quinoléine (VI).

On chauffe un mélange de 30 gr. de ω -anilido-acétophénone¹⁾, de 19 gr. d'isatine et de 140 gr. de potasse caustique dans 200 cm³ d'alcool et 200 cm³ d'eau pendant 7 heures sur le bain-marie. Le sel de potassium du produit réactionnel se dépose par refroidissement. On le dissout dans de l'eau bouillante et on précipite par un acide minéral. L'acide 2-phényl-3-anilido-quinoléine-4-carbonique (VII) ainsi obtenu est lavé abondamment avec de l'eau chaude et cristallisé dans l'alcool. Il forme des cristaux jaunes fondant à 250°.

0,3401 gr. subst. ont donné 25,2 cm³ N₂ (16°, 697 mm.)

C₂₂H₁₆O₂N₂ Calculé N 8,23; trouvé N 7,91%

¹⁾ Bischler, B. 25, 2865 (1892).

On prépare l'éther méthylique de cet acide en agitant sa solution alcaline avec du sulfate de diméthyle. Il forme des cristaux jaunes fondant, après cristallisation dans l'alcool, à 142°.

5,048 mg. subst. ont donné 14,34 mg. CO₂ et 2,36 mg. H₂O
 0,2694 gr. subst. ont donné 19,7 cm³ N₂ (21°, 709 mm.)
 C₂₃H₁₆O₂N₂ Calculé C 77,96 H 5,08 N 7,91%
 Trouvé „ 77,48 „ 5,23 „ 7,81%

Si l'on chauffe l'acide précité au-dessus de son point de fusion on obtient par perte d'anhydride carbonique la 2-phényl-3-anilido-quinoléine qui cristallise dans l'alcool en cristaux brunâtres fondant à 137°.

0,3117 gr. subst. ont donné 0,9739 gr. CO₂ et 0,1597 gr. H₂O
 3,008 mg. subst. ont donné 0,250 cm³ N₂ (24°, 763 mm.)
 C₂₁H₁₆N₂ Calculé C 85,14 H 5,40 N 9,46%
 Trouvé „ 85,21 „ 5,73 „ 9,59%

On suspend 10 gr. de l'acide 2-phényl-3-anilido-quinoléine-4-carbonique dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 70% sur le bain-marie. La masse huileuse se dissout peu à peu. Après une demi-heure on coule dans de l'eau glacée. Le précipité rouge qui se forme est lavé avec de l'eau et chauffé avec de l'alcali dilué, puis lavé à l'eau chaude.

La 2-phényl-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-quinoléino-2', 3' : 3,4)-quinoléine cristallise dans le toluène en cristaux jaunes fondant à 266°. Son groupement iminogène n'a pu être ni benzoylé, ni acétylé, ni méthylé.

5,196 mg. subst. ont donné 15,65 mg. CO₂ et 2,12 mg H₂O
 3,288 mg. subst. ont donné 0,253 cm³ N₂ (23°, 747 mm.)
 C₂₂H₁₄ON₂ Calculé C 81,99 H 4,35 N 8,70%
 Trouvé „ 82,14 „ 4,56 „ 8,72%

Préparation de la 2-(2'', 4''-diméthylphényl)-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-quinoléino-2', 3' : 3,4)-quinoléine (IX).

a) *2,4-Diméthyl-ω-bromo-acétophénone.* On fait couler goutte à goutte un mélange de 20 gr. de bromure de bromo-acétyle et de 10,5 gr. de m-xylène dans un mélange de 28 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé et de 150 cm³ de sulfure de carbone. La réaction est très vive. Après 3 heures on décompose par de la glace et on sèche sur du chlorure de calcium la solution de sulfure de carbone. Le produit réactionnel cristallise en tablettes blanches par évaporation du solvant. On le cristallise dans l'éther. Il fond à 41°.

0,5884 gr. subst. ont donné 0,4861 gr. AgBr
 C₁₀H₁₁OBr Calculé Br 35,24; trouvé Br 35,16%

b) *2,4-Diméthyl-ω-anilido-acétophénone.* On mélange le produit précédent avec de l'aniline fraîchement distillée en léger excès. La réaction est légèrement exothermique. On enlève l'excès d'aniline par de l'acide chlorhydrique dilué et on cristallise le produit dans l'alcool. Il forme des aiguilles jaunes fondant à 86°.

0,2753 gr. subst. ont donné 14,7 cm³ N₂ (19°, 705 mm.)
 C₁₆H₁₇ON Calculé N 5,86; trouvé N 5,71%

c) *Acide 2-(2', 4'-diméthylphényl)-3-anilido-quinoléine-4-carbonique* (VIII). On chauffe 13 gr. du produit précédent avec 8,5 gr. d'isatine, 60 gr. de potasse caustique, 100 cm³ d'alcool et 100 cm³ d'eau pendant 6 heures sur le bain-marie. On procède ensuite comme dans la préparation de l'acide non méthylé. On obtient des cristaux jaunes fondant à 245°.

0,1820 gr. subst. ont donné 0,5225 gr. CO₂ et 0,0933 gr. H₂O
 0,1073 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N₂ (20°, 704 mm.)
 C₂₄H₂₀O₂N₂ Calculé C 78,26 H 5,43 N 7,61%
 Trouvé „ 78,30 „ 5,74 „ 7,72%

L'éther méthylique de l'acide précédent fond à 162°.

0,1432 gr. subst. ont donné 9,5 cm³ N₂ (18°, 711 mm.)
 C₂₅H₂₂O₂N₂ Calculé N 7,33; trouvé N 7,17%

Si l'on chauffe l'acide précédent au-dessus de son point de fusion il se transforme, par perte d'anhydride carbonique, en 2-(2', 4'-diméthylphényl)-3-anilido-quinoléine, aiguilles brunes fondant à 115°.

0,1937 gr. subst. ont donné 15,5 cm³ N₂ (19°, 710 mm.)
 C₂₃H₂₀N₂ Calculé N 8,64; trouvé N 8,62%

d) *Condensation interne*. En chauffant l'acide précédent pendant une demi-heure sur le bain-marie dans de l'acide sulfurique à 70 % on obtient le dérivé IX. Cristallisé dans le toluène il forme des cristaux jaunes fondant à 250°.

5,166 mg. subst. ont donné 15,54 mg. CO₂ et 2,41 mg. H₂O
 0,1972 gr. subst. ont donné 14,7 cm³ N₂ (18°, 713 mm.)
 C₂₄H₁₈ON₂ Calculé C 82,28 H 5,14 N 8,00%
 Trouvé „ 82,04 „ 5,22 „ 8,09%

De nombreux essais ont été effectués pour provoquer une fermeture entre le groupement iminogène et le groupement méthyle le plus voisin. La formation d'un nouveau noyau à cette place aurait conduit à des dérivés se rapprochant de la constitution du jaune Ciba. Ces essais sont restés infructueux.

Préparation de la 2-phényl-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-6'-méthyl-quinoléino-2', 3' : 3,4)-quinoléine (XIII).

On condense 23 gr. de ω-(4'-méthyl-anilido)-acétophénone¹⁾ avec 15 gr. d'isatine en présence de 70 gr. de potasse caustique, de 100 cm³ d'alcool et de 100 cm³ d'eau. L'acide obtenu (XII) cristallise dans le nitrobenzène en cristaux jaunes fondant à 249°.

0,2530 gr. subst. ont donné 18,7 cm³ N₂ (16°, 701 mm.)
 C₂₃H₁₈O₂N₂ Calculé N 7,91; trouvé N 7,96%

L'éther méthylique de cet acide cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant à 163°.

0,3907 gr. subst. ont donné 27,4 cm³ N₂ (15°, 709 mm.)
 C₂₄H₂₀O₂N₂ Calculé N 7,61; trouvé N 7,67%

¹⁾ *Bischler*, B. 25, 2866 (1892).

Chauffé au-dessus de son point de fusion l'acide précédent se transforme par perte d'anhydride carbonique en 2-phényl-3-(4'-méthyl-anilido)-quinoléine qui cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles brunes fondant à 132°.

0,2884 gr. subst. ont donné 23,8 cm³ N₂ (16°, 702 mm.)

C₂₂H₁₈N₂ Calculé N 9,03; trouvé N 8,90%

Si l'on traite l'acide précédent par de l'acide sulfurique à 70 % sur le bain-marie on obtient le produit XIII que l'on cristallise dans le nitrobenzène. Ce sont des cristaux jaunes fondant à 256°.

0,2847 gr. subst. ont donné 21,5 cm³ N₂ (16°, 703 mm.)

C₂₃H₁₆ON₂ Calculé N 8,33; trouvé N 8,16%

Préparation de la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-8'-méthyl-quinoléino-2',3' : 3,4)-quinoléine (XI).

On condense 15 gr. de ω-(2'-méthylanilido)-acétophénone¹⁾ avec 10 gr. d'isatine dans les conditions indiquées dans les exemples précédents. L'acide 2-phényl-3-(2'-méthylanilido)-quinoléine-4-carbonique (X) cristallise dans le nitrobenzène sous forme de cristaux jaunes fondant à 252°.

0,2590 gr. subst. ont donné 18,8 cm³ N₂ (20°, 710 mm.)

C₂₃H₁₈O₂N₂ Calculé N 7,91; trouvé N 7,77%

Son éther méthylique cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 138°.

0,2014 gr. subst. ont donné 14,4 cm³ N₂ (18°, 705 mm.)

C₂₄H₂₀O₂N₂ Calculé N 7,61; trouvé N 7,67%

Chauffé au-dessus de son point de fusion l'acide précédent se transforme en 2-phényl-3-(2'-méthylanilido)-quinoléine, aiguilles brunes fondant à 93—95°.

0,1583 gr. subst. ont donné 13,6 cm³ N₂ (18°, 706 mm.)

C₂₂H₁₈N₂ Calculé N 9,03; trouvé N 9,23%

L'acide précédent chauffé avec de l'acide sulfurique à 70 % se transforme dans le dérivé XI que l'on cristallise dans le nitrobenzène. Ce sont des cristaux jaunes fondant à 317—320°.

0,1845 gr. subst. ont donné 0,5573 gr. CO₂ et 0,0802 gr. H₂O

0,1975 gr. subst. ont donné 15,0 cm³ N₂ (16°, 704 mm)

C₂₃H₁₆ON₂ Calculé C 82,14 H 4,76 N 8,33%

Trouvé .. 82,19 .. 4,85 .. 8,22%

Dégradation alcaline de la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3' : 3,4)-quinoléine (VI) et de ses homologues IX et XIII.

On fond dans un creuset de cuivre 25 gr. de soude caustique et 3 cm³ d'eau et on introduit à 170° 4 gr. du produit VI. La cuite devient brune à 300° et se décompose vers 400° en donnant des vapeurs qui s'enflamment. Après 5 minutes on verse la cuite dans

¹⁾ Bischler, B. 25, 2865 (1892).

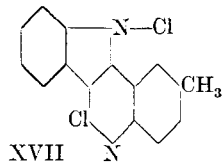
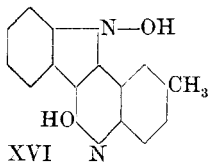
un mortier, on la pulvérise et on la reprend par 500 cm³ d'eau. Cette solution ne contient ni acide benzoïque ni acide anthranilique, mais on obtient en acidulant 0,4 gr. d'un produit jaune qui est un tautomère du produit principal de dégradation resté insoluble dans l'eau. Celui-ci après avoir été cuit avec de l'acide chlorhydrique dilué est lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther (2,1 gr.).

On est en présence de 4,3-(N-hydroxy)-indolo-2-oxyquinoléine. L'identité de ce produit avec le produit principal de la dégradation alcaline du jaune Ciba a été contrôlée par l'analyse, par l'action du pentachlorure de phosphore qui a donné un dichlorure fondant à 210° et par l'action de l'aniline sur ce dichlorure qui a donné le dérivé monoanilidé (p. de f. 195°) et le dérivé dianilidé (p. de f. 284°)¹⁾.

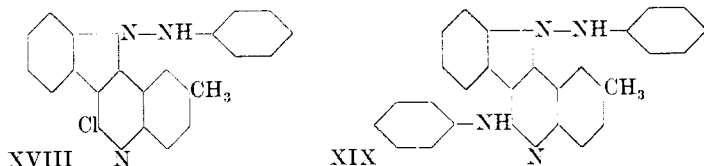
Entre les phénomènes de dégradation du jaune Ciba et ceux de la dégradation du produit VI il y a de légères différences. Le jaune Ciba se décompose à 310° environ ce qui permet d'isoler un peu d'acide phtalique accompagné de beaucoup d'acide benzoïque provenant de la décomposition du premier acide. Mais l'acide benzoïque lui-même se décompose à 350° environ. Or, comme la décomposition du produit VI n'a lieu qu'à 400°, il est évident qu'on ne peut isoler cet acide mais qu'il distille du benzène pendant l'opération. Un second point qui frappe dans les nouveaux essais est l'absence dans les produits de dégradation de la 4,3-indolo-quinoléine qui se forme en petite quantité dans la dégradation du jaune Ciba (10% environ). Il est possible que la haute température de fusion soit défavorable à la formation de cette base.

La 2-(2'',4''-diméthylphényl)-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3':3,4)-quinoléine (IX) se décompose en fusion alcaline également vers 400° et l'acide diméthylbenzoïque n'est également pas stable dans ces conditions. Le produit de dégradation est identique à celui de l'exemple précédent. On en peut conclure que c'est bien le noyau benzénique en position 2 qui est éliminé dans la fusion et que la scission du noyau quinoléinique a lieu conformément à l'hypothèse énoncée.

Si l'on soumet dans les mêmes conditions la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-6'-méthyl-quinoléino-2',3':3,4)-quinoléine (XIII) à la fusion alcaline on obtient comme produit principal de dégradation la 4,3-(N-hydroxy)-indolo-6-méthyl-2-oxyquinoléine (XVI) que l'on cristallise dans le nitrobenzène. Elle sublime vers 450°.



¹⁾ Helv. 17, 113 (1934).



2,852 mg. subst. ont donné 7,63 mg. CO₂ et 1,06 mg. H₂O
 3,529 mg. subst. ont donné 0,319 cm³ N₂ (15°, 746 mm.)
 C₁₆H₁₂O₂N₂ Calculé C 72,73 H 4,54 N 10,61%
 Trouvé „ 72,96 „ 4,16 „ 10,57%

Si l'on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes 2 gr. du produit précédent avec 6 gr. de pentachlorure de phosphore et 10 cm³ de nitrobenzène, il se dépose par refroidissement dans de la glace la 4,3-(N-chloro)-indolo-6-méthyl-2-chloro-quinoléine (XVII) qui forme après cristallisation dans le benzène des aiguilles jaunes fondant à 223°.

0,2876 gr. subst. ont donné 0,2713 gr. AgCl
 C₁₆H₁₀N₂Cl₂ Calculé Cl 23,59; trouvé Cl 23,33%

Si l'on cuit pendant une demi-heure 2 gr. du dichlorure précédent dans un mélange de 25 cm³ de benzène et de 10 cm³ d'aniline il précipite par refroidissement, après avoir séparé le chlorhydrate d'aniline formé, des aiguilles jaunes d'or de 4,3-(N-anilido)-indolo-6-méthyl-2-chloro-quinoléine fondant à 214° (XVIII).

3,668 mg subst. ont donné 0,375 cm³ N₂ (19°, 744 mm.)
 0,3208 gr. subst. ont donné 0,1088 gr. AgCl
 C₂₂H₁₆N₃Cl Calculé N 11,83 Cl 8,53%
 Trouvé „ 11,70 „ 8,39%

Si l'on chauffe à l'ébullition pendant 2 heures une solution du produit précédent ou du dichlorure dans de l'aniline on obtient la 4,3-(N-anilido)-indolo-6-méthyl-2-anilido-quinoléine (XIX). On la cristallise dans le nitrobenzène. Elle forme des aiguilles jaunes fondant à 256°.

3,437 mg. subst. ont donné 0,399 cm³ N₂ (21°, 744 mm.)
 C₂₈H₂₂N₄ Calculé N 13,53; trouvé N 13,20%

On suspend 10 gr. de produit XVI finement pulvérisé dans 3 litres d'eau de 90° et on ajoute peu à peu une solution contenant 50 gr. de permanganate de potassium et 22 gr. d'acétate de magnésium. Ce dernier a pour but de neutraliser l'alcali caustique qui se forme. Après 4 heures d'agitation continue on détruit par de l'alcool le permanganate en excès, on filtre, on acidule faiblement la solution avec de l'acide acétique et on ajoute un fort excès d'acétate de plomb. Après avoir séparé les sels de plomb qui se sont précipités on les suspend dans 300 cm³ d'eau bouillante et on les décompose par de l'hydrogène sulfuré. On évapore à sec la solution filtrée et reprend le résidu par peu d'acide chlorhydrique dilué. La solution contient

alors de l'acide 5-méthyl-2-aminobenzoïque (p. de f. 175°)¹⁾. Une petite partie du résidu reste insoluble dans l'acide chlorhydrique, fond après cristallisation dans l'alcool à 256° et est probablement de l'acide 5-méthyl-2-(N-oxalyl)-amino-benzoïque, car il se transforme par cuisson alcaline en acide aminé correspondant. Les très petites quantités obtenues n'ont pas permis une étude plus approfondie. Le produit principal de dégradation alcaline du jaune Ciba donnait des quantités appréciables d'acide oxalyl-anthranilique.

1, 4-Dioxo-2-phényl-tétrahydro-isoquinoléine (XIV).

On dissout 4 gr. d'acide ω -bromo-acétophénone-2-carbonique²⁾ dans 50 cm³ de pyridine et 1,5 gr. d'aniline et on chauffe une heure sur le bain-marie. Après refroidissement on reprend la solution par de l'acide chlorhydrique dilué et on cristallise le résidu dans de l'alcool. Le dérivé isoquinoléinique forme des aiguilles jaunâtres fondant à 149°. Il est stable vis-à-vis de l'alcali dilué, il est complètement décomposé par de l'alcali à 40 % et ne se condense pas avec l'isatine.

4,892 mg. subst. ont donné 13,615 mg. CO₂ et 2,070 mg. H₂O
 2,782 mg. subst. ont donné 0,148 cm³ N₂ (25°, 761 mm.)
 C₁₅H₁₁O₂N Calculé C 75,92 H 4,62 N 5,91 %
 Trouvé „ 75,90 „ 4,73 „ 6,10 %

1, 3-Dioxo-2-anilido-hydrindène (XV).

On dissout 1 mol. de bromo-méthylène-phtaléine¹⁾ dans 10 fois son poids de pyridine, on ajoute 1 mol. d'aniline et on chauffe une heure sur le bain-marie. Après avoir dilué avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau on cristallise le produit réactionnel dans de l'alcool méthylique dilué. Le nouveau dérivé forme des aiguilles jaunes fondant à 215°.

0,1827 gr. subst. ont donné 10,6 cm³ N₂ (17°, 695 mm.)
 C₁₅H₁₁O₂N Calculé N 5,91; trouvé N 6,16 %

Le produit se dissout dans l'alcali dilué à chaud; si l'on acidule cette solution avec de l'acide acétique on obtient l'acide correspondant que l'on cristallise dans l'alcool; il fond à 137°.

0,1490 gr. subst. ont donné 8,1 cm³ N₂ (18,5°, 690 mm.)
 C₁₅H₁₃O₃N Calculé N 5,48; trouvé N 5,70 %

Aucun des deux nouveaux dérivés ne se condense avec l'isatine en solution alcaline.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

¹⁾ *Findeklee*, B. **38**, 3555 (1905).

²⁾ *Gabriel*, B. **40**, 72 (1907).