

60. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo V¹⁾

par Henri de Diesbach, Otto Jacobi et Carlo Taddei.

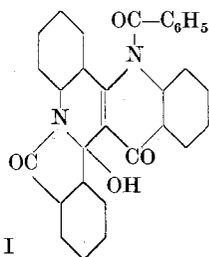
(24. III. 1940.)

D'après nos connaissances actuelles on peut classer les dérivés obtenus par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo en quatre groupes:

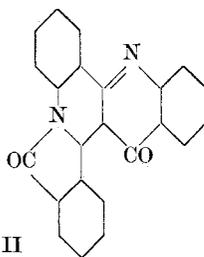
1) Les dérivés dans lesquels le squelette de l'indigo n'a pas subi de modifications. A ce groupe appartiennent le dibenzoyl-indigo²⁾, le tétrabenzoyl-indigo³⁾ et leurs dérivés que l'on obtient en chauffant l'indigo avec du chlorure de benzoyle ou ses dérivés en solution pyridinique.

2) Les dérivés dans lesquels le squelette de l'indigo n'a pas été modifié, mais dans lesquels un groupement benzoylique a contribué à la formation d'un nouveau noyau. A ce groupe appartiennent le « corps *Dessoulavy* » C₃₀H₁₇O₃N₂Cl et ses dérivés que l'on obtient en chauffant l'indigo avec du chlorure de benzoyle ou ses dérivés⁴⁾.

3) Les dérivés dans lesquels, non seulement un groupement benzoyle a servi à la formation d'un nouveau noyau, mais dans lesquels le squelette de l'indigo a été transformé en noyaux quinoléiniques. A ce groupe appartiennent les colorants jaune Höchst R et jaune Höchst U. On leur attribue actuellement les formules suivantes:



I
Jaune Höchst R⁵⁾



II
Jaune Höchst U⁶⁾

Le jaune Höchst R se prépare en dissolvant le corps *Dessoulavy* dans de l'acide sulfurique concentré⁷⁾ ou en chauffant l'indigo, en présence de chlorure de zinc, soit avec du chlorure de benzoyle, soit avec de l'anhydride benzoïque⁸⁾.

¹⁾ IV, Helv. **20**, 132 (1937).

³⁾ Heller, B. **36**, 2764 (1903).

²⁾ Posner, B. **59**, 1815 (1926).

⁴⁾ Dessoulavy, Thèse Neuchâtel (1909).

⁵⁾ E. Hope, R. W. R. Kersey et D. Richter, Soc. **1933**, 1002.

⁶⁾ E. Hope et J. S. Anderson, Soc. **1936**, 1474.

⁷⁾ Posner, Zimmermann et Kautz, B. **62**, 2158 (1929).

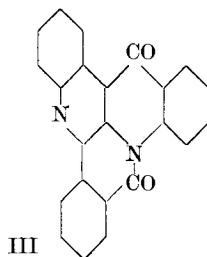
⁸⁾ D.R.P. 279196, C. **1914**, II, 1136 et D.R.P. 270943, C. **1914**, I, 1043.

Le jaune Höchst U se prépare en chauffant la solution sulfurique du jaune Höchst R vers 130⁰¹⁾.

Les dérivés de ce groupe se scindent, par dégradation alcaline, en dérivés de l'acide 2-phényl-quinoléine-o-carbonique et en acide anthranilique. Le jaune Höchst R donne en plus de l'acide benzoïque²⁾.

4) Les dérivés dans lesquels les mêmes phénomènes ont eu lieu que dans le groupe précédent, mais qui se scindent par fusion alcaline en acide phtalique et en dérivés de l'indolo-quinoléine³⁾. A ce groupe appartiennent le Jaune d'indigo 3 G Ciba (Jaune Ciba) et ses dérivés. On prépare ce colorant d'après *Engi* en faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'indigo en solution nitrobenzénique en présence de poudre de cuivre⁴⁾. On peut aussi le préparer en chauffant le corps *Dessoulavy* au-dessus de son point de fusion.

Différentes formules ont été proposées pour le jaune Ciba. La dernière en date est la suivante⁵⁾:



Il est à noter que les formules I, II et III se basent sur des phénomènes de dégradation; aussi croyons-nous que leur justification ne pourra être apportée que par des synthèses absolument concluantes.

En ce qui concerne une formule pour les dérivés du second groupe, soit du corps *Dessoulavy*, aucune formule sérieuse n'a pu être donnée jusqu'ici. *Posner* avait entrepris l'étude de ce corps⁶⁾. Ces travaux, interrompus par le décès de leur auteur, ne donnent pas de résultats bien concluants:

Le corps *Dessoulavy* donnerait par ébullition dans de l'eau contenant un peu de pyridine, un dérivé libre de chlore dont la constitution n'a pas été étudiée.

Le corps *Dessoulavy* donnerait avec l'ammoniaque en solution d'alcool méthylique une petite quantité d'un dérivé fondant à 247⁰ de formule C₃₀H₂₀O₂N₄.

¹⁾ D.R.P. 247154, C. 1912, II, 76.

²⁾ Soc. 1933, 1002 et Soc. 1936, 1474; Helv. 17, 113 (1934).

³⁾ Helv. 17, 115 (1934).

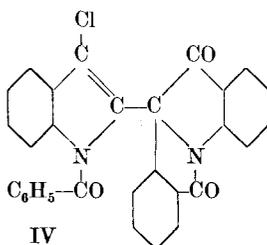
⁴⁾ D.R.P. 259145, C. 1913, I, 1743; Z. ang. Ch. 27, 144 (1914).

⁵⁾ Helv. 17, 127 (1934). ⁶⁾ B. 62, 2151 et suiv. (1929).

Le corps *Dessoulavy* donnerait par ébullition avec de l'aniline un composé libre de chlore ayant additionné une molécule d'eau et une molécule d'aniline. C'est ce dernier phénomène que nous avons étudié de plus près, mais avant d'indiquer les résultats obtenus, il est bon de préciser certains faits.

Posner, en chauffant pendant plusieurs jours à l'ébullition une suspension de jaune Höchst R avec du chlorure d'acétyle, croit avoir obtenu à côté d'une grande quantité de produit originel, une quantité minime de corps *Dessoulavy*. On devrait dans ce cas attribuer au corps *Dessoulavy* la formule I en remplaçant le groupement hydroxyle par un atome de chlore. Nous avons répété à plusieurs reprises cet essai, en nous servant de jaunes Höchst R de différentes provenances et les résultats ont toujours été absolument négatifs. Du reste, si le corps *Dessoulavy* rentrait dans le groupe 3, sa dégradation alcaline devrait conduire à des dérivés de l'acide 2-phénylquinoléine-o-carbonique ce qui n'est pas le cas¹⁾.

Nous proposons pour le corps *Dessoulavy* la formule suivante:



Ce système assez labile pourrait facilement donner naissance, par des agents appropriés, à des noyaux quinoléiniques, comme celui qui caractérise le Jaune Höchst R (I). Un doute se présente immédiatement à notre esprit: Si la formule proposée pour le corps *Dessoulavy* contient un noyau pentagonal dû à la soudure d'un noyau benzénique avec un carbone médian de l'indigo, la formule III proposée pour le jaune Ciba semble inexacte, puisqu'elle n'a pas de noyau pentagonal, mais un noyau hexagonal. Nous reviendrons sur cette formule dans une prochaine publication. Cependant, on peut constater que la transformation du corps *Dessoulavy* en jaune Ciba, par perte d'une molécule de chlorure de benzoyle, n'est pas une réaction aussi simple qu'on pourrait le croire. Nous reviendrons plus loin sur cette réaction.

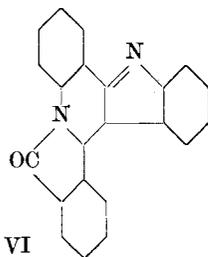
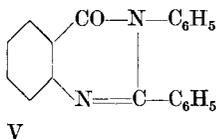
Si l'on chauffe pendant une heure et demie, une solution de corps *Dessoulavy* dans dix fois son poids d'aniline, deux réactions se produisent par scission du corps *Dessoulavy*.

1) On obtient une mol. de l'anilide de l'acide benzoyl-anthranilique et une mol. d'un mélange de deux bases de point de fusion élevé

¹⁾ F. Rubli, Thèse Fribourg (1934).

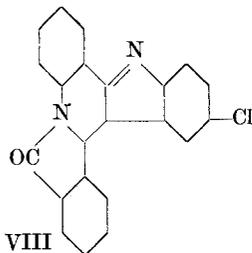
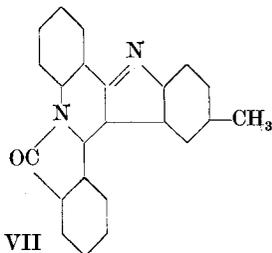
ayant les formules $C_{27}H_{19}ON_3$ et $C_{27}H_{21}ON_3$. Si nous considérons la formule IV, nous voyons que la partie gauche de la molécule a, par échange de son atome de chlore contre de l'aniline et scission, fourni l'anilide de l'acide benzoyl-anthranilique. La partie droite de la molécule échange un de ses oxygènes contre de l'aniline (formation d'un anile), et additionne encore une molécule d'aniline. Il est à remarquer qu'un atome de carbone a été éliminé dans cette réaction. Pour ne pas nous répéter, nous donnerons dans la partie expérimentale les caractéristiques des bases obtenues et la justification de la supposition faite.

2) Il se forme une mol. de 2,3-diphényl-quinazolone (V) et une mol. d'un dérivé quinoléinique de formule $C_{22}H_{12}ON_2$ (VI).



Cette réaction est, généralement, dans le cas de l'emploi de l'aniline une réaction secondaire. A côté de ces produits qui ont été déterminés, il se forme une certaine quantité de produits huileux, en partie basiques, qui n'ont pu être identifiés.

Si l'on remplace l'aniline par la m-toluidine ou par la 2-naphtylamine, on obtient comme produit principal de réaction la m-toluidide ou la naphthalide de l'acide benzoyl-anthranilique. Il est à remarquer que, dans ces deux cas, il n'y a pas trace de bases de point de fusion élevé comme cela était le cas avec l'aniline. Si l'on fait réagir la p-toluidine ou la p-chloro-aniline sur le corps *Dessoulavy*, la première réaction indiquée plus haut n'a pas lieu et la scission se fait, avec un bon rendement, d'après le second mode, c'est-à-dire il y a formation de quinazolones et de dérivés quinoléiniques.



Si l'on se sert d'o-toluidine, d'o-chloro-aniline, de m-xylidine ou de 1-naphtylamine on n'obtient aucun produit caractérisé, les

produits réactionnels sont des mélanges huileux, impossibles à identifier. Dans le cas de la m-xylydine il a été cependant possible d'isoler des quantités minimales de la quinazolone correspondante et de dérivé quinoléinique.

Ce comportement différent des bases employées, ne saurait provenir des différences minimales de température d'ébullition de ces bases, ni de différences de basicité. Il est à remarquer que l'aniline seule donne, comme un des produits réactionnels des bases de point de fusion élevé. La présence de substituants, quelle que soit leur place, empêche la formation de ces bases. Il en faut conclure que le noyau benzénique de l'arylamine joue un rôle dans cette formation (voir partie pratique).

Il est à remarquer également que les anilines o-substituées ne donnent également pas de produits caractéristiques. Si l'on considère les formules VI, VII et VIII on peut se rendre compte que des substituants en position ortho peuvent empêcher la formation de produits stables, obtenus par cyclisation. Ces différentes constatations permettent d'admettre les formules proposées.

Partie expérimentale.

Action de l'aniline sur le corps Dessoulavy.

On chauffe à l'ébullition pendant une heure et demie, une solution de 10 gr. de corps *Dessoulavy* dans 100 gr. d'aniline, puis on laisse le mélange reposer pendant plusieurs jours. Il s'est alors déposé un abondant précipité cristallin que l'on essore et que l'on lave avec de l'alcool. Après un long repos, il se dépose à nouveau de l'eau-mère une appréciable quantité de produit, on l'essore également et le réunit au premier précipité (portion I, 6—7 gr.). On distille ensuite l'alcool de l'eau-mère ainsi que les deux tiers de l'aniline et on laisse à nouveau reposer pendant quelques jours. On essore le précipité qui s'est déposé et on le lave avec de l'alcool (portion II, environ 3 gr.).

L'eau-mère est ensuite diluée avec de l'eau et traitée par de l'acide chlorhydrique en excès; il se dépose une poudre brune que l'on essore (portion III, 4—5 gr.).

Portion I. On chauffe la masse avec de l'acide acétique à 80 %, on essore la partie restée insoluble et on la lave plusieurs fois avec de l'acide acétique à 80 %. On cristallise ensuite le résidu dans l'ester benzoïque. Les cristaux obtenus fondent à 280°; ils ont été identifiés comme anilide de l'acide benzoyl-anthranilique¹⁾ (3—4 gr.). La solution acétique est diluée par de l'eau et neutralisée avec de l'ammoniaque. On obtient un précipité grisâtre consistant en un mélange de bases dont nous ferons l'étude plus bas.

¹⁾ R. Anschütz, O. Schmidt et A. Greiffenberg, B. 35, 2511 (1902).

Portion II. Cette portion contient, à côté du dérivé quinoléinique (formule VI) encore un peu d'anilide. Pour séparer ces deux produits, on dissout la masse dans l'acide sulfurique concentré et on chauffe la solution pendant une demi-heure sur le bain-marie. On coule la solution dans l'eau, on lave le précipité jaune qui s'est formé avec de l'eau pour éliminer l'aniline, puis avec de l'alcali dilué pour dissoudre l'acide benzoyl-anthranilique. Nous reviendrons plus bas sur l'étude du dérivé quinoléinique.

Portion III. Cette portion contient des produits de décomposition difficilement identifiables. On peut en isoler la 2,3-diphényl-quinazolone de la façon suivante: On chauffe la masse avec de l'alcool méthylique, décante la solution des produits résineux insolubles, puis on laisse refroidir. Après quelques jours, il s'est déposé de la solution alcoolique quelques produits résineux. On décante à nouveau et l'on ajoute à la solution 2 gr. d'acide picrique par 50 cm³ de solution. On laisse évaporer cette solution à l'air jusqu'à ce qu'il se dépose un abondant précipité cristallin. On l'essore, on le redissout dans de l'alcool méthylique en décantant de quelques résines et on répète plusieurs fois l'opération. Les cristaux sont un picrate mélangé à de l'acide picrique. On les traite par de l'alcali dilué et l'on obtient ainsi la 2,3-diphénylquinazolone fondant à 159^o1).

Etude du mélange des bases de la portion I. Pour purifier ce mélange, on le suspend à l'état humide dans une solution d'alcali caustique et on l'agite avec du chlorure de benzoyle. Il se forme un dérivé dibenzoylé qui, après cristallation dans le nitrobenzène, forme des aiguilles grisâtres fondant vers 300^o et qui se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une forte coloration rouge brunâtre.

5,502 mgr. subst. ont donné 16,150 mgr. CO₂ et 2,270 mgr. H₂O

2,802 mgr. subst. ont donné 0,165 cm³ N₂ (21^o, 751 mm.)

C₄₁H₂₇O₃N₃ Calculé C 80,76 H 4,46 N 6,90%

C₄₁H₂₉O₃N₃ Calculé „ 80,49 „ 4,78 „ 6,88%

 Trouvé „ 80,05 „ 4,59 „ 6,76%

Quoique ces résultats ne soient pas très satisfaisants, cette méthode de purification est suffisante. On chauffe maintenant le dérivé benzoylé dans de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la solution prenne un intense coloration violette qui est caractéristique pour ces bases. On coule la solution dans de l'eau glacée, on essore le précipité, on le lave avec de l'ammoniaque et on le cristallise dans le nitrobenzène ou dans la pyridine. On obtient des aiguilles grisâtres fondant au-dessus de 300^o.

5,222 mgr. subst. ont donné 15,450 mgr. CO₂ et 2,400 mgr. H₂O

3,168 mgr. subst. ont donné 0,284 cm³ N₂ (25^o, 752 mm.)

C₂₇H₁₉ON₃ Calculé C 80,78 H 4,77 N 10,47%

C₂₇H₂₁ON₃ Calculé „ 80,38 „ 5,13 „ 10,43%

 Trouvé „ 80,69 „ 5,11 „ 10,17%

¹⁾ O. Mumm et H. Hesse, B. 43, 2511 (1910).

Ces analyses montrent que, dans les bases, il y a deux groupements benzoylables. L'essai suivant montre qu'il y a un groupement aminogène primaire et un groupement secondaire.

On triture la base dans une capsule avec de l'acide chlorhydrique dilué et de la glace et l'on ajoute un excès de nitrite de sodium. Le sel de diazonium entre en solution avec une forte coloration jaune. On filtre cette solution de quelques impuretés et on la verse immédiatement dans une solution de 2-naphtol dans de la soude caustique additionnée de glace. On essore le précipité rouge qui s'est formé, on le lave, on le reprend par de l'acide chlorhydrique dilué bouillant, on l'essore à nouveau, on le sèche, et on le cristallise dans le cyclohexanol. On obtient des cristaux rouges fondant de 215—255° qui ont donné à l'analyse les résultats suivants.

4,490 mgr. subst.	ont donné 13,150 mgr. CO ₂ et 1,750 mgr. H ₂ O
3,129 mgr. subst.	ont donné 0,273 cm ³ N ₂ (23°, 755 mm.)
C ₃₇ H ₂₆ O ₂ N ₄	Calculé C 79,54 H 4,69 N 10,04%
C ₃₇ H ₂₄ O ₂ N ₄	Calculé „ 79,82 „ 4,35 „ 10,07%
	Trouvé „ 79,88 „ 4,33 „ 10,00%

Un groupement aminogène a été diazoté et la copulation a eu lieu avec une mol. de 2-naphtol. Le mauvais point de fusion du colorant semble indiquer que l'on est en présence d'un mélange. Le fait suivant semble le prouver :

Si on laisse la solution de sel de diazonium pendant quelques heures à elle-même, il se forme un précipité blanc qui augmente d'heure en heure. Après douze heures environ, la réaction est terminée. On essore le précipité et on le cristallise dans le nitrobenzène. On obtient des cristaux grisâtres fondant au-dessus de 300° qui se dissolvent, comme les bases, en violet intense dans l'acide sulfurique concentré.

4,500 mgr. subst.	ont donné 12,760 mgr. CO ₂ et 1,930 mgr. H ₂ O
3,101 mgr. subst.	ont donné 0,190 cm ³ N ₂ (22,5°, 746 mm.)
C ₂₇ H ₂₀ O ₃ N ₂	Calculé C 77,11 H 4,76 N 6,67%
	Trouvé „ 77,33 „ 4,77 „ 6,95%

Ces résultats indiquent que le groupement aminogène a été remplacé par un groupement oxhydrile et que de plus une oxydation (due peut-être au nitrite) a eu lieu.

L'eau-mère de la diazotation contient encore un sel de diazonium mais celui-ci est absolument stable à la température ordinaire. Copulé avec du 2-naphtol, il donne un colorant rouge qui, après cristallisation dans le cyclohexanol, fond à 276°.

5,223 mgr. subst.	ont donné 14,270 mgr. CO ₂ et 1,960 mgr. H ₂ O
2,660 mgr. subst.	ont donné 0,219 cm ³ N ₂ (25,5°, 758 mm.)
C ₃₇ H ₂₆ O ₃ N ₄	Calculé C 77,62 H 4,54 N 9,45%
C ₃₇ H ₂₄ O ₃ N ₄	Calculé „ 77,85 „ 4,22 „ 9,48%
	Trouvé „ 77,73 „ 4,35 „ 9,40%

Ces résultats montrent que même dans le sel stable de diazonium une oxydation a eu lieu.

De nombreux essais de dégradation des bases dont il vient d'être parlé, ou des produits obtenus par la diazotation, n'ont apporté aucune lumière sur leur constitution. Ces produits résistent à la fusion alcaline jusqu'à 400°, ce qui semble exclure une liaison analogue à celle des aniles de l'indigo. A plus haute température intervient une carbonisation complète. Les oxydants sont sans effet, ou alors il intervient une décomposition complète qui n'a permis d'isoler que de l'acide phtalique. Si l'on tient compte du fait que ces bases ne se forment que par l'action de l'aniline sur le corps *Dessoulavy* à l'exclusion de toutes les anilines substituées dans le noyau, on doit être porté à croire que différentes soudures de ces noyaux contribuent à la formation de ces dérivés, mais il n'est pas possible encore, à la suite de ces quelques observations, de leur attribuer une formule vraisemblable.

Etude du dérivé quinoléinique de la portion II. Après avoir séparé ce dérivé de l'anilide de l'acide benzoyl-anthranilique par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le bain-marie, on cristallise le produit jaune obtenu dans l'acide acétique glacial ou dans le xylène. On obtient des aiguilles légèrement jaunâtres fondant à 255—256° auxquelles on peut attribuer la formule VI.

4,978 mgr. subst.	ont donné	15,050 mgr. CO ₂	et	1,730 mgr. H ₂ O
2,896 mgr. subst.	ont donné	0,218 cm ³ N ₂	(24°, 763 mm.)	
C ₂₂ H ₁₂ ON ₂	Calculé	C 82,50	H 3,75	N 8,75%
	Trouvé	„ 82,46	„ 3,86	„ 8,68%

Nous donnerons plus bas quelques indications complémentaires sur ce dérivé quinoléinique.

Action de la p-toluidine sur le corps Dessoulavy.

On chauffe pendant trois heures 10 gr. de corps *Dessoulavy* avec 60 gr. de p-toluidine, puis on distille la moitié de la toluidine. Après refroidissement, on dilue avec de l'éther, on essore le précipité jaune qui s'est formé, on le lave avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther et on le cristallise dans l'acide acétique glacial. On obtient ainsi 5 gr. de cristaux jaunes fondant à 224°.

De nombreuses analyses effectuées donnent des résultats qui se trouvent entre les chiffres exigés pour les formules C₂₃H₁₄ON₂ et C₂₃H₁₆ON₂. Une étude plus approfondie a montré que l'on était en présence d'un mélange:

On suspend 5 gr. de produit dans 200 cm³ d'alcool dans lequel on a préalablement dissous 3 gr. de sodium métallique. On chauffe cette solution au réfrigérant ascendant pendant trois heures. Le produit est à ce moment complètement dissous. On dilue la solution alcoolique par 300 cm³ d'eau et l'on distille l'alcool. Il se forme un précipité jaune clair que l'on sépare de la solution alcaline. Cristallisé

dans l'acide acétique ou le nitrobenzène, il forme des cristaux jaunes fondant à 264° qui ont à l'analyse donné les résultats suivants.

4,697 mgr. ont subst. donné	14,212 mgr. CO ₂	et	1,790 mgr. H ₂ O
2,946 mgr. ont subst. donné	0,216 cm ³ N ₂	(20°, 756 mm.)	
C ₂₃ H ₁₄ ON ₂	Calculé C 82,63	H 4,20	N 8,38%
	Trouvé „ 82,52	„ 4,26	„ 8,48%

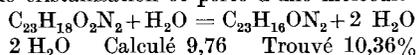
On peut donc attribuer à ce dérivé la formule VII.

On acidule la solution alcaline par de l'acide acétique en excès; il se dépose un précipité jaune que l'on sépare de la solution et que l'on lave abondamment avec de l'eau. Cristallisé dans l'acide acétique, cet acide fond à 210°; il a donné à l'analyse les résultats suivants:

4,626 mgr. subst. ont donné	11,545 mgr. CO ₂	et	2,020 mgr. H ₂ O
C ₂₃ H ₁₈ O ₂ N ₂ + H ₂ O	Calculé C 74,21	H 5,37%	
	Trouvé „ 73,81	H 5,29%	

La présence d'une molécule d'eau dans cet acide est rendue plausible par l'essai suivant:

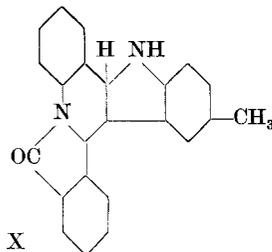
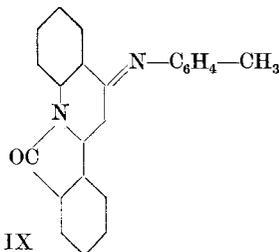
On chauffe dans un petit tube en U exactement pesé 0,7506 gr. d'acide à 260° en faisant passer un courant d'air sec. L'eau qui s'échappe est absorbée dans de l'acide sulfurique concentré contenu dans un laveur de *Maquenne*. La perte de poids est de 0,0778 gr. et correspond à l'augmentation de poids du laveur de *Maquenne*. Il y a perte d'une molécule d'eau de cristallisation et perte d'une molécule d'eau par cyclisation.



On peut conclure que par l'action de l'alcali alcoolique une des composantes du mélange a été, par ouverture de la liaison lactamique, transformée en un acide. Cet acide se recyclise, non seulement par fusion, mais même dans les dissolvants de point d'ébullition élevé: On chauffe l'acide précité avec du nitrobenzène à l'ébullition; le produit qui était d'abord peu soluble, se dissout tout à coup et il faut concentrer la solution à petit volume pour obtenir une cristallisation. Il se forme de petits cristaux jaunes fondant à 263° qui ont donné à l'analyse les résultats suivants:

4,787 mgr. subst. ont donné	14,400 mgr. CO ₂	et	2,130 mgr. H ₂ O
2,901 mgr. subst. ont donné	0,207 cm ³ N ₂	(22°, 754 mm.)	
C ₂₃ H ₁₆ ON ₂	Calculé C 82,14	H 4,76	N 8,33%
	Trouvé „ 82,04	„ 4,98	„ 8,19%

Ces résultats montrent que le produit secondaire décyclisable contient deux atomes de H de plus que le produit principal (VII). On peut lui attribuer les formules suivantes:



Essai de dégradation alcaline. Les produits décyclisables par l'alcali alcoolique se décyclisent également dans la fusion alcaline effectuée avec de l'alcali seul ou avec un mélange d'alcali et d'acétate de sodium. Ils résistent ensuite jusque vers 500° pour subir ensuite une décomposition totale. Les produits non décyclisables dans l'alcali alcoolique se décomposent dans un mélange de soude caustique et d'acétate de sodium vers 370°. Les produits de décomposition obtenus semblent appartenir au groupe des quinindolones, mais les résultats d'analyse sont peu satisfaisants. La résistance des produits décyclisables à l'alcali fondu rend improbable la formule IX qui, dans ces conditions, devrait éliminer de l'aniline. De nombreux essais d'oxydation sous différentes conditions n'ont également apporté aucun argument en faveur des formules proposées. Les dérivés résistent à l'oxydation ou subissent une décomposition très avancée.

Le dérivé quinoléinique que l'on obtient comme produit secondaire dans l'action de l'aniline sur le corps *Dessoulavy* est également un mélange que l'on peut séparer par l'action de l'alcali alcoolique :

On suspend 1,8 gr. de produit brut dans 75 cm³ d'alcool, on ajoute 1 gr. de sodium, puis on chauffe une demi-heure au réfrigérant ascendant. On dilue avec de l'eau et on distille l'alcool. On obtient 1,2 gr. d'un produit que l'on cristallise dans le xylène. Il forme des aiguilles jaunâtres fondant à 241—245° (VI).

4,858 mgr. subst.	ont donné	14,665 mgr. CO ₂	et	1,650 mgr. H ₂ O
2,007 mgr. subst.	ont donné	0,152 cm ³ N ₂	(24°, 763 mm.)	
C ₂₂ H ₁₂ ON ₂	Calculé	C 82,50	H 3,75	N 8,75%
	Trouvé	„ 82,33	„ 3,77	„ 8,74%

La partie restée soluble dans l'alcali aqueux est précipitée par de l'acide chlorhydrique et chauffée dans du nitrobenzène dans lequel elle se recyclise.

5,479 mgr. subst.	ont donné	16,505 mgr. CO ₂	et	2,160 mgr. H ₂ O
2,417 mgr. subst.	ont donné	0,184 cm ³ N ₂	(24°, 763 mm.)	
C ₂₂ H ₁₄ ON ₂	Calculé	C 81,99	H 4,34	N 8,69%
	Trouvé	„ 82,16	„ 4,38	„ 8,78%

Action de la p-chloro-aniline sur le corps Dessoulavy.

On chauffe à l'ébullition pendant trois heures au réfrigérant ascendant un mélange de 10 gr. de corps *Dessoulavy* avec 50 gr. de p-chloro-aniline, puis on reprend la masse refroidie avec de l'éther. On lave le résidu insoluble dans l'éther avec beaucoup d'eau et on le sèche. Le rendement est de 7 gr. On cristallise le produit réactionnel dans le nitrobenzène puis dans la quinoléine. On obtient de la sorte des aiguilles jaune pâle fondant à 293°. Le produit obtenu est homogène et ne contient pas de dérivé décyclisable par l'alcali alcoolique. On peut lui attribuer la formule VIII.

5,149; 4,529 mgr. subst. on donné 14,085; 12,385 mgr. CO₂ et 1,530; 1,400 mgr. H₂O
4,995 mgr. subst. ont donné 0,362 cm³ N₂ (24°, 713 mm.)

0,2002 gr.; 17,160 mgr. subst. ont donné 0,0816 gr.; 7,010 mgr. AgCl

C ₂₂ H ₁₁ ON ₂ Cl	Calculé C 74,47	H 3,10	N 7,89	Cl 10,01%
Trouvé „	74,60; 74,56	„ 3,32; 3,45	„ 7,83	„ 10,00; 10,10%

Ce dérivé quinoléinique ne se prête pas à la fusion alcaline. Vers 400° l'atome de chlore est éliminé, ce qui provoque une décomposition très avancée de la molécule.

Action de la m-toluidine sur le corps Dessoulavy.

On chauffe une solution de 10 gr. de corps *Dessoulavy* dans 50 gr. de m-toluidine pendant une heure et demie à l'ébullition. Après plusieurs jours, il se dépose un précipité jaunâtre que l'on essore (environ 3 gr.). Il n'est pas possible d'obtenir de l'eau-mère de toluidine des produits caractérisés; il n'y a pas, comme dans le cas de l'aniline, de bases peu solubles et diazotables.

Le produit réactionnel forme, après cristallisation dans l'acide acétique glacial, de petits cristaux blancs fondant à 224° qui ne sont autres que la m-toluidide de l'acide benzoyl-anthranilique XI.

4,811 mgr. subst. ont donné 13,465 mgr. CO₂ et 2,410 mgr. H₂O

2,834 mgr. subst. ont donné 0,209 cm³ N₂ (18°, 747 mm.)

C ₂₁ H ₁₈ O ₂ N ₂	Calculé C 76,36	H 5,45	N 8,49%
Trouvé „	76,33	„ 5,60	„ 8,51%

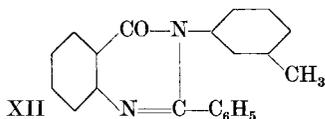
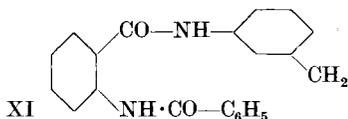
Par saponification de ce produit dans l'acide sulfurique concentré sur le bain-marie, on obtient de la m-toluidine et de l'acide benzoyl-anthranilique.

Si l'on chauffe pendant un certain temps la toluidide à 330°, elle se transforme en 2-phényl-3-(3'-méthyl-phényl)-quinazolone-4 (XII) soluble dans l'éther et qui, après cristallisation dans l'alcool dilué, fond à 139°.

4,800 mgr. subst. ont donné 14,075 mgr. CO₂ et 2,210 mgr. H₂O

2,728 mgr. subst. ont donné 0,207 cm³ N₂ (21,5°, 747 mm.)

C ₂₁ H ₁₆ ON ₂	Calculé C 80,77	H 5,12	N 8,97%
Trouvé „	79,97	„ 5,15	„ 8,64%



Action de la 2-naphtylamine sur le corps Dessoulavy.

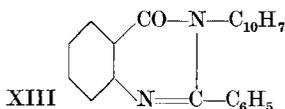
On chauffe au bain d'huile à 200° pendant trois heures 10 gr. de corps *Dessoulavy* avec 40 gr. de 2-naphtylamine. Après refroidissement, on pulvérise la masse grisâtre et on extrait la naphtylamine au *Soxhlet* avec de l'éther. On reprend le résidu par de l'eau, puis avec de l'alcool et de l'éther, puis on le cristallise dans le chlorobenzène.

On obtient des cristaux blancs fondant à 258° qui sont la 2-naphtalide de l'acide benzoyl-anthranilique.

5,070 mgr. subst. ont donné 14,580 mgr. CO₂ et 2,240 mgr H₂O
 2,593 mgr. subst. ont donné 0,172 cm³ N₂ (22°, 750 mm.)

C ₂₁ H ₂₀ O ₂ N ₂	Calculé C 78,26	H 5,43	N 7,60%
	Trouvé „ 78,43	„ 4,94	„ 7,58%

Chauffée vers 300°, la naphtalide se transforme en 2-phényl-3-(2'-naphtyl)-quinazolone-4.



qui cristallise dans l'alcool dilué en beaux cristaux blancs fondant à 184°.

4,390 mgr. subst. ont donné 13,230 mgr. CO₂ et 1,890 mgr. H₂O
 3,023 mgr. subst. ont donné 0,209 cm³ N₂ (20,5°, 751 mm.)

C ₂₄ H ₁₈ ON ₂	Calculé C 82,29	H 5,14	N 8,00%
	Trouvé „ 82,19	„ 4,82	„ 7,94%

Action de l'o-toluidine et de la 1-naphtylamine sur le corps Dessoulavy.

L'action de l'o-toluidine ne suit pas de règle fixe. Il arrive quelquefois qu'après avoir chauffé pendant deux heures à l'ébullition la solution du corps *Dessoulavy* dans l'o-toluidine, le produit originel cristallise inchangé. D'autres fois, sans raisons apparentes, et en se servant d'un corps *Dessoulavy* de même provenance, on constate des modifications importantes, mais il n'est pas possible d'isoler des produits réactionnels de constitution déterminée. Il en est de même si l'on chauffe le corps *Dessoulavy* à 200° dans la 1-naphtylamine.

Action de la m-xylylidine asym. sur le corps Dessoulavy.

On chauffe pendant trois heures au réfrigérant ascendant 10 gr. de corps *Dessoulavy* avec 60 gr. de m-xylylidine. Après un long repos, il se forme un faible précipité jaune que l'on peut enrichir par addition d'éther; on essore ce précipité, on le lave avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther. Le rendement brut est de 2 gr. Après cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient des cristaux jaune orangé fondant à 278°. On est en présence d'un dérivé analogue à ceux que l'on obtient comme produit principal dans l'action de la p-toluidine sur le corps *Dessoulavy*.

4,866 mgr. subst. ont donné 14,765 mgr. CO₂ et 1,950 mgr. H₂O
 3,165 mgr. subst. ont donné 0,225 cm³ N₂ (23°, 750 mm.)

C ₂₄ H ₁₆ ON ₂	Calculé C 82,76	H 4,59	N 8,04%
	Trouvé „ 82,75	„ 4,68	„ 8,22%

L'eau-mère xylydinique, après évaporation de l'éther, est traitée par de l'acide sulfurique dilué; on obtient une masse solide qui se dissout partiellement dans l'éther. Il reste, après évaporation de

l'éther, un résidu que l'on chauffe avec de l'acide acétique de 30 % additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. Cette opération peut être répétée de nombreuses fois, la masse huileuse qui reste insoluble abandonnant chaque fois un peu de produit à la solution acide. Après neutralisation de la solution acide par de l'ammoniaque dilué, on obtient 0,8 gr. d'une base qui, dissoute dans un peu d'alcool, donne facilement par addition d'une solution alcoolique d'acide picrique, après un jour de repos, un picrate que l'on cristallise dans l'alcool. Il fond à 202°.

5,070 mgr. subst. ont donné 11,285 mgr. CO ₂ et 1,760 mgr. H ₂ O	
2,656 mgr. subst. ont donné 0,299 cm ³ N ₂ (23°, 752 mm.)	
C ₂₈ H ₂₁ O ₈ N ₅	Calculé C 60,54 H 3,78 N 12,61%
	Trouvé ,, 60,71 ,, 3,88 ,, 12,84%

On isole la base en agitant le picrate en suspension aqueuse de soude caustique avec de l'éther. La base qui se dissout dans l'éther est obtenue par évaporation du dissolvant; elle fond à 130°.

4,797 mgr. subst. ont donné 14,195 mgr. CO ₂ et 2,390 mgr. H ₂ O	
3,034 mgr. subst. ont donné 0,227 cm ³ N ₂ (23°, 747 mm.)	
C ₂₂ H ₁₈ ON ₂	Calculé C 81,00 H 5,50 N 8,59%
	Trouvé ,, 80,70 ,, 5,57 ,, 8,48%

Ces résultats montrent que l'on est en présence de la 2-phényl-3-(2', 4'-diméthyl-phényl)-quinazolone-4.

Résumé.

Les essais précédents montrent que l'action des arylamines sur les corps *Dessoulavy* peuvent avoir lieu d'après les deux schémas proposés au commencement de cette étude. L'aniline, la m-toluidine et la 2-naphtylamine réagissent d'après le premier mode. Il est cependant à remarquer que seule l'aniline est en mesure de donner des bases peu solubles et diazotables; on en peut conclure que tout substituant dans le noyau de l'aniline empêche la formation de ces bases et qu'elles doivent leur naissance à des liaisons dans le noyau même de l'amine. Les arylamines substituées en para réagissent d'après le second mode. Les substituants en position ortho empêchent en général cette réaction. Il en faut conclure que ces substituants s'opposent à la formation de cycles appropriés.

Essais de transformation du corps Dessoulavy et de ses dérivés en jaune Ciba.

Si l'on chauffe dans un bain d'huile le corps *Dessoulavy* pendant plusieurs heures vers 250°, il se transforme en jaune Ciba avec élimination de chlorure de benzoyle. On reprend la masse dans de l'alcool, puis on cristallise le résidu dans de la pyridine. Le rendement en colorant est d'environ 50 % de la théorie.

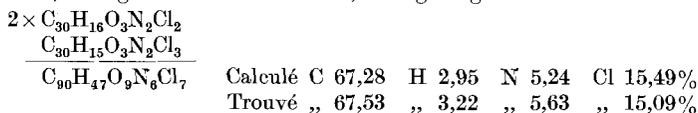
Action du chlorure d'o-chloro-benzoyle sur l'indigo.

On suspend 7 gr. d'indigo dans 65 gr. de chlorure d'o-chloro-benzoyle, puis on chauffe à 220—230°. Au bout de 10 minutes, il s'est formé une solution brune qu'on laisse refroidir. On la verse ensuite dans 200 cm³ d'alcool, on chauffe cette solution pendant deux heures à l'ébullition, puis on laisse reposer pendant deux jours. On essore le précipité qui s'est déposé, on le lave avec de l'alcool et on le cristallise dans le xylène. On obtient des cristaux gris fondant à 258°.

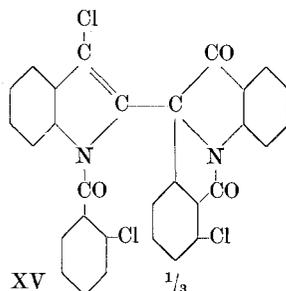
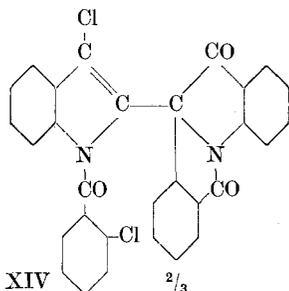
4,875 mgr. subst. ont donné 12,070 mgr. CO₂ et 1,400 mgr. H₂O

3,378 mgr. subst. ont donné 0,166 cm³ N₂ (24°, 758 mm.)

15,590 mgr. subst. ont donné 9,510 mgr. AgCl



Ces résultats montrent que l'on est en présence d'un mélange. La cyclisation du noyau benzoyle sur le carbone médian de l'indigo s'est faite pour les deux tiers par élimination d'un atome de chlore et pour un tiers régulièrement par élimination d'un atome d'hydrogène; les deux constituants du mélange sont:

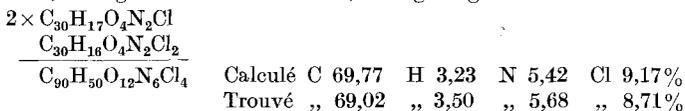


On dissout le mélange précédent dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré et on peut constater un dégagement de gaz chlorhydrique. Après quelques heures on coule la solution sur de la glace, on essore le précipité jaune qui s'est formé, on le lave avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther et on le cristallise dans le nitrobenzène. On obtient des aiguilles jaunes fondant au-dessus de 300°.

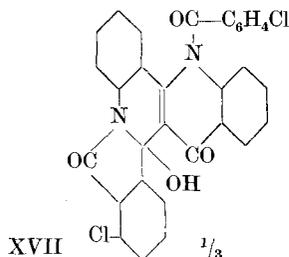
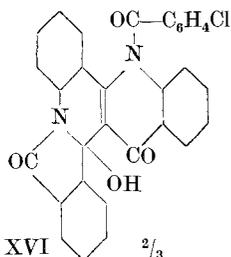
5,206 mgr. subst. ont donné 13,175 mgr. CO₂ et 1,630 mgr. H₂O

3,125 mgr. subst. ont donné 0,158 cm³ N₂ (26,5°, 749 mm.)

7,069 mgr. subst. ont donné 2,490 mgr. AgCl



Ces résultats montrent que l'on est de nouveau en présence d'un mélange de colorants de la catégorie des jaunes Höchst R, dans la même proportion que dans le mélange précédent.



Si l'on chauffe le mélange précédent en solution d'acide sulfurique concentré pendant quelques heures sur le bain-marie, il se forme, par élimination d'acide chlorobenzoïque, pour deux tiers du jaune Höchst U (II) et pour un tiers un jaune Höchst U contenant encore un atome de chlore dans son noyau phénylique.

Le mélange cristallisé dans le xylène ou la pyridine fond vers 280°.

4,754 mgr. subst. ont donné 13,380 mgr. CO₂ et 1,470 mgr. H₂O

2,813 mgr. subst. ont donné 0,195 cm³ N₂ (23°, 753 mm.)

8,552 mgr. subst. ont donné 1,345 mgr. AgCl

$2 \times C_{23}H_{12}O_2N_2$

$C_{23}H_{11}O_2N_2Cl$

$C_{69}H_{35}O_6N_6Cl$

Calculé C 76,80 H 3,25 N 7,79 Cl 3,30%

Trouvé „ 76,76 „ 3,46 „ 7,92 „ 3,89%

Remarque. Les eaux-mères alcooliques et xyléniques provenant de la préparation des corps *Dessoulavy* au moyen d'indigo et de chlorure d'o-chloro-benzoyle, déposent après un long repos des produits jaunes. En extrayant ces dépôts avec de l'hyposulfite alcalin, on obtient une dissolution partielle sous forme d'une cuve violette, qui dépose par barbotage d'air un colorant jaune. Ce dernier, cristallisé dans la pyridine, fond au-dessus de 300° et n'est autre que du jaune Höchst U chloruré:

3,143 mgr. subst. ont donné 0,190 cm³ N₂ (22°, 764 mm.)

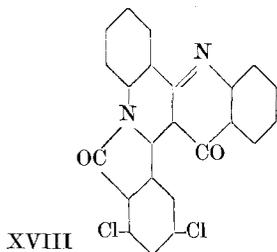
8,841 mgr. subst. ont donné 3,300 mgr. AgCl

$C_{23}H_{11}O_2N_2Cl$

Calculé N 7,30 Cl 9,28%

Trouvé „ 7,05 „ 9,23%

Jaune Höchst U dichloruré.



On chauffe un mélange de 2,3 gr. d'indigo et de 30 gr. de chlorure de l'acide 2,4,6-trichlorobenzoïque pendant 20 minutes à 225°, puis

on verse la solution brune dans 70 cm³ d'alcool. Après avoir chauffé pendant deux heures cette solution sur le bain-marie, on laisse reposer la masse pendant deux jours. On essore le précipité qui s'est formé, on le lave à l'alcool et à l'éther, puis on le cristallise dans le xylène. On obtient 0,6 gr. d'un colorant jaune, fondant au-dessus de 300⁰ et se dissolvant dans l'hyposulfite alcalin avec une coloration violette. Le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune, sans aucun dégagement de gaz chlorhydrique. Il ne s'est donc pas formé de produit analogue au corps *Dessoulavy*. Pour l'analyse, le colorant a été cristallisé dans la pyridine.

3,011 mgr. subst. ont donné 0,183 cm³ N₂ (21,5⁰, 764 mm.)

11,040 mgr. subst. ont donné 7,650 mgr. AgCl

C ₂₃ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂	Calculé N 6,71	Cl 17,02%
	Trouvé „ 7,08	„ 17,14%

Si l'on chauffe, comme il a été indiqué plus haut pour le corps *Dessoulavy*, le mélange des corps *Dessoulavy* chlorurés au-dessus de son point de fusion, il y a décomposition, sans que l'on puisse observer bien certainement l'élimination de chlorure d'o-chloro-benzoyle. Les produits obtenus sont en partie solubles dans l'alcool et facilement solubles dans le xylène ou la pyridine à froid; leur nature n'a pas été encore étudiée, mais ils ne donnent aucune cuve d'hyposulfite et ne sauraient être du caractère du jaune Ciba. Il en faut conclure que la transformation du corps *Dessoulavy* en jaune Ciba est assez compliquée, puisqu'un seul atome de chlore dans le groupement benzoyle (cfr. formule XIV) empêche cette transformation.

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

61. Propriétés des polymères en solution XIV¹).

Système triacétyl-cellulose — tétrachloro-éthane

par O. Hagger et A. J. A. van der Wyk.

(27. III. 40.)

Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés thermodynamiques de la solution de triacétate de cellulose, substance qui se dissout dans certains dérivés halogénés tels que le chloroforme etc. Par analogie avec le système acétate d'éthyle—chloroforme, on pouvait s'attendre à ce que la dilution d'une solution de triacétate de cellulose s'accompagne d'un assez fort dégagement de chaleur. Le chloroforme étant trop volatil pour l'osmométrie, nous avons choisi le tétrachloro-éthane.

¹) Communication XIII, voir Helv. **23**, 439 (1940).