

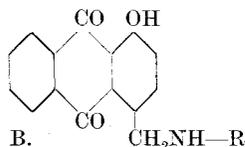
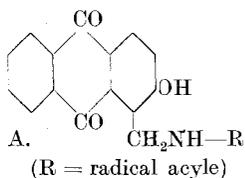
### 140. Recherches sur les dérivés $\omega$ -aminés de différentes cétones

par Henri de Diesbach.

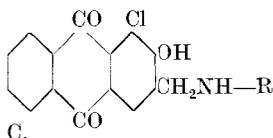
(4. IX. 40.)

Il y a une dizaine d'années, j'ai, avec différents collaborateurs<sup>1)</sup>, étudié les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones que l'on prépare en condensant les combinaisons méthyloliques des amides d'acides avec les oxy-anthraquinones.

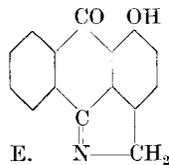
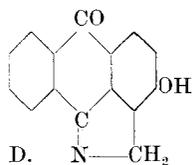
Les condensations s'effectuaient, suivant la position du groupement oxhydrile, d'après les schémas suivants:



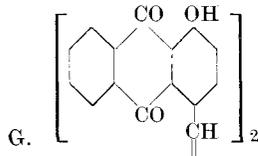
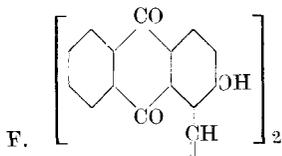
ou, si la position favorisée pour l'entrée du groupement méthylolique était occupée, d'après le schéma:



Les dérivés des types A et B donnaient, par saponification alcaline, des amines très instables qui, à l'abri de l'air, se transformaient en dérivés isopyrrol-anthroniques:

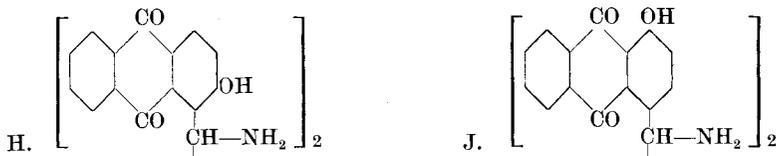


Les amines et les dérivés isopyrrol-anthroniques se transformaient, par oxydation faible, en dérivés du dianthraquinonyl-éthylène:



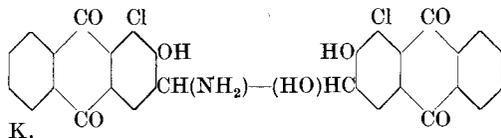
<sup>1)</sup> Helv. 11, 1098 (1928); 13, 120 et 1265 (1930).

Les amines pouvaient également, chauffées en tube scellé avec de l'acide acétique glacial, être transformées en dérivés de la dianthraquinonyl-éthylène-diamine :



Ces derniers produits se transforment, par simple traitement par le nitrobenzène bouillant en dérivés éthyléniques F et G.

Les produits de condensation du type C se transformaient par saponification en dérivés de l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -aminométhane :



La question se posait de savoir :

1° si ce comportement des aminométhyl-anthraquinones était dû à la présence des groupements oxhydriles ;

2° si ces réactions étaient spécifiques au noyau anthraquinonique ou découlaient simplement de la présence de groupements carbonyles.

Les essais suivants, qui sont des résumés de différentes thèses de doctorat, avaient pour but de répondre aux questions posées.

#### I. *Essais avec la 1,3-diméthyl-anthraquinone.*

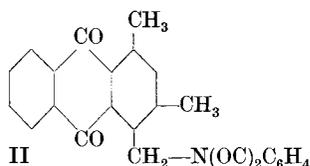
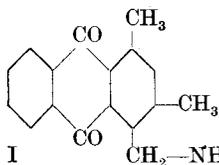
Avec la collaboration de *Paul Lachat.*

Les combinaisons méthyloliques qui réagissaient facilement avec les oxy-anthraquinones, ne réagissent pas avec l'antraquinone ou avec la 2-méthyl-anthraquinone. Elles réagissent par contre avec la 1,3-diméthyl-anthraquinone.

##### 1) *Préparation de dérivés de la 1-aminométhyl-2,4-diméthyl-anthraquinone.*

On dissout la diméthyl-anthraquinone dans 100 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on ajoute à cette solution la quantité théorique de combinaison méthylolique en refroidissant avec de la glace ; après 24 heures on coule la solution dans de l'eau glacée. Les produits de condensation sont cristallisés dans l'acide acétique glacial. Il a été préparé de cette façon :

La 2,4-diméthyl-1-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-anthraquinone (I), paillettes incolores fondant à 185° et la 2,4-diméthyl-1-(phtaloyl-aminométhyl)-anthraquinone (II), paillettes vert-bronzé fondant à 199—200°.



I. 0,4620 gr. subst. ont donné 16,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 693,7 mm.)

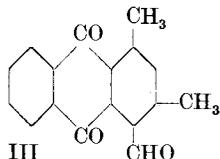
C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé N 3,41 Trouvé N 3,74%

II. 0,2928 gr. subst. ont donné 10,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 692,7 mm.)

C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N Calculé N 3,55 Trouvé N 3,64%

La 1,3-diméthyl-anthraquinone ne réagit pas avec le méthylol-benzamide.

2) *1-Formyl-2,4-diméthyl-anthraquinone.*



On chauffe pendant 4 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant 5 gr. du produit I dans 200 cm<sup>3</sup> de potasse caustique à 30%. Il se dégage de l'ammoniac et du chloroforme, la solution se colore passagèrement en rouge, indice de la formation d'une cuve. On sépare à chaud le produit insoluble et on le cristallise dans l'acide acétique glacial. Il fond mal vers 148°, les analyses effectuées ne donnent pas de résultats satisfaisants. Il semble que l'on est en présence d'un mélange de l'aldéhyde III et de l'alcool correspondant. En effet, une détermination de l'hydrogène actif indique la présence d'environ 50% d'alcool. Si l'on traite la solution bouillante du mélange dans l'acide acétique par un peu d'acide chromique, on obtient des cristaux blanc jaunâtre fondant à 159°, également cristallisables dans le benzène et qui sont l'aldéhyde pur.

0,3044; 0,2542 gr. subst. ont donné 0,8632; 0,7250 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1308; 0,1072 gr. H<sub>2</sub>O  
0,0604 gr. subst., 0,4134 gr. camphre, abaissement 21,6°

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C 77,25	H 4,58%	Poids moléc. 264
Trouvé „	77,35; 77,78	„ 4,80; 4,71%	„ „ 270

L'aldéhyde ainsi obtenu ne se condense pas avec l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine, il ne s'oxyde pas facilement et ne donne pas de coloration violette avec l'aniline en solution acétique, seule réaction décrite jusqu'ici pour les 1-formyl-anthraquinones<sup>1)</sup>. Chauffé en tube scellé à 220° avec l'acide nitrique dilué (D = 1,15), il se transforme en acide anthraquinone-1,2,4-tricarbonique<sup>2)3)</sup>.

0,1720 gr. subst. ont donné 0,3800 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0394 gr. H<sub>2</sub>O

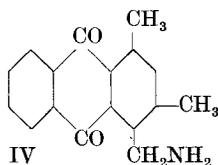
C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	Calculé C 59,99	H 2,37%
Trouvé „	60,25	„ 2,56%

<sup>1)</sup> D.R.P. 267081, C. 1913, II, 1906, et D.R.P. 539100, C. 1932, II, 3628.

<sup>2)</sup> K. *Elbs*, J. pr. [2] 41, 126 (1890).

<sup>3)</sup> Qu'il me soit permis ici de remercier M. le Professeur Dr. *Scholl* qui a bien voulu me faire profiter de sa grande expérience au sujet de la constitution de cette aldéhyde.

3) *1-Aminométhyl-2,4-diméthyl-anthraquinone.*



On chauffe à l'ébullition 5 gr. de 1-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-2,4-diméthyl-anthraquinone (I) dans une solution de 200 cm<sup>3</sup> de soude caustique alcoolique à 10 %. La solution prend une coloration bleue et il s'échappe de l'ammoniac. Après cinq minutes on laisse refroidir, on essore après quelques heures de repos le précipité qui s'est formé et on le lave avec un peu de solution alcoolique de soude caustique. Le résidu est extrait par de l'acide acétique bouillant. Cette solution dépose, après avoir été traitée par de l'acide chromique, de l'aldéhyde (III). La partie insoluble dans l'acide acétique consiste en la 1,1'-[(2,2',4,4'-tétraméthyl)-dianthraquinonyl]-éthylène-diamine (V) qui sera décrite plus bas.

On dilue par de l'eau la solution alcoolique primitive. La coloration bleue disparaît pour faire place à un précipité rouge violacé qui devient floconneux si l'on neutralise l'alcali par de l'acide acétique. On essore, on lave à l'eau et on sèche à l'air. La poudre rouge brunâtre ainsi obtenue n'est pas homogène, elle consiste en un mélange de l'aldéhyde (III) et de l'amine (IV). La présence de cette dernière se manifeste par la coloration rouge de sa solution alcoolique accompagnée d'une forte fluorescence jaune et par la coloration violette de sa solution acétique. L'amine est trop sensible pour être isolée de ce mélange, mais sa présence a été constatée par la benzylation.

On dissout 2 gr. de mélange dans 20 cm<sup>3</sup> de pyridine, on ajoute quelques cm<sup>3</sup> de chlorure de benzoyle et l'on chauffe la solution quelques minutes à l'ébullition. On coule dans de l'eau, on essore le précipité qui s'est formé et on le lave avec de l'eau ammoniacale. On dissout le résidu dans l'acide acétique glacial à l'ébullition. Il se dépose par refroidissement le produit libre d'azote, on filtre la solution où se dépose, après un long repos, des cristaux gris fondant à 160° qui ne sont autres que ceux de la 2,4-diméthyl-1-(benzoyl-aminométhyl)-anthraquinone.

0,1050 gr. subst. ont donné 0,3030 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0588 gr. H<sub>2</sub>O

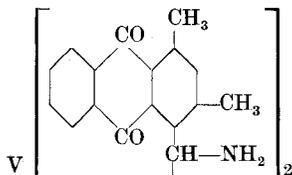
0,1028 gr. subst. ont donné 3,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 683 mm.)

C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	Calculé	C 78,02	H 5,19	N 3,79%
	Trouvé	,, 78,70	,, 5,21	,, 3,66%

Une saponification de ce dérivé ne conduit pas à l'amine libre mais, de nouveau par perte d'ammoniac, à des mélanges.

*Remarque.* Si l'on remplace dans les exemples précédents le dérivé trichloroacétylé (I) par le dérivé phthaloylé (II), les résultats sont identiques.

4) 1,1'-[(2,2',4,4'-Tétraméthyl)-dianthraquinonyl]-éthylène-diamine sym.



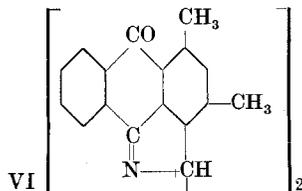
Si l'on chauffe le mélange de l'aldéhyde et de l'amine obtenu dans les essais précédents à l'étuve à 150° environ, le produit devient noir, il se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré.

Par cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient un produit noir, finement cristallisé, soluble en bleu dans l'acide sulfurique concentré et donnant avec le dithionite de sodium additionné d'un peu d'alcool, une cuve bleue. Dans ces conditions, la partie du mélange qui ne contenait pas d'azote reste dissoute dans le nitrobenzène.

On peut aussi opérer de la façon suivante: on dissout le mélange précité dans l'acide acétique bouillant et on ajoute quelques cristaux de nitrite de sodium ou une solution d'acide chromique. La solution violette se décolore immédiatement et il se forme un précipité brun que l'on essore et que l'on cristallise dans le nitrobenzène.

0,3308 gr. subst. ont donné 0,9404 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1522 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,2132 gr. subst. ont donné 11,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 691 mm.)  
 C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 77,24 H 5,34 N 5,30%  
 Trouvé „ 77,53 „ 5,15 „ 5,52%

Si l'on cristallise le produit brut, non pas dans le nitrobenzène, mais dans la quinoléine, on obtient des cristaux violet-foncé, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré et qui sont le 2,2',4,4'-tétraméthyl-di-[isopyrrol-anthrone] VI:



4,490 mg. subst. ont donné 13,665 mg. CO<sub>2</sub> et 1,800 mg. H<sub>2</sub>O  
 2,720 mg. subst. ont donné 0,146 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 742 mm.)  
 C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 82,90 H 4,91 N 5,69%  
 Trouvé „ 83,00 „ 4,48 „ 6,02%

*Conclusions.* Si l'on compare le comportement des aminométhyl-oxy-anthraquinones avec celui de la 2,4-diméthyl-1-aminométhyl-anthraquinone, on constate que le groupement aminogène est plus stable dans les premiers que dans le second. Il y a des deux côtés propension à polymérisation, mais, tandis que les dérivés oxhydrilés forment facilement par oxydation des dérivés éthyléniques (types F et G) et que les dérivés amino-éthaniques (types H et J) se transforment facilement en dérivés éthyléniques, cela n'est pas le cas pour les dérivés libres de groupement oxhydrile, dans lesquels les dérivés amino-éthaniques sont stables et où l'on n'a pas obtenu de dérivés éthyléniques. On peut en conclure que la formation de dérivés éthyléniques (types F et G) est, dans le cas des dérivés oxhydrilés, précédée de la formation de dérivés amino-éthaniques (types H et J) sensibles à l'oxydation.

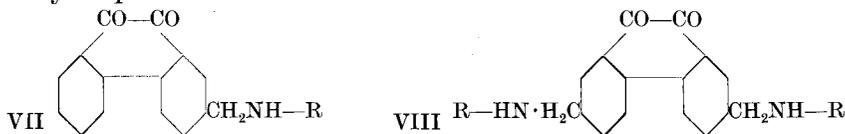
II. *Essais avec la phénanthrène-quinone et ses dérivés.*

Avec la collaboration de *Paul Lachat.*

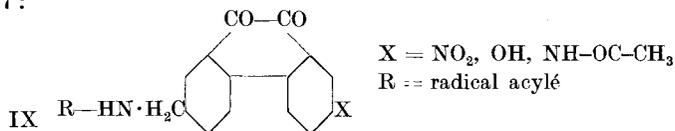
a) *Condensations avec les combinaisons méthyloliques.*

Ces condensations s'effectuent en dissolvant la phénanthrène-quinone ou ses dérivés dans environ 100 fois leur poids d'acide sulfurique concentré et en ajoutant peu à peu, en refroidissant avec de la glace, la combinaison méthylolique. Après 24 heures de repos, on coule dans l'eau glacée.

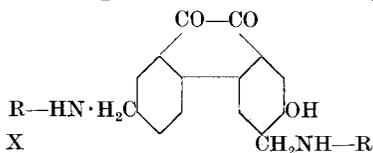
Les positions d'attaque dans la phénanthrène-quinone sont les positions 2 et 7, en conséquence, si l'on emploie une molécule de combinaison méthylolique, on obtient un dérivé du type VII, et un dérivé du type VIII, si l'on se sert de deux molécules de combinaison méthylolique.



S'il y a déjà un substituant en position 2, l'attaque se fait en position 7 :



Lorsque le substituant est un groupement oxhydrile, une seconde attaque peut avoir lieu en position ortho à ce groupement :



Tous ces produits de condensation donnent des quinoxalines avec les o-diamines.

Il a été préparé dans ce groupe:

a) dérivés du type VII:

1<sup>o</sup> la 2-(chloro-acétyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, aiguilles brunes dans le nitrobenzène, fondant à 234<sup>o</sup>.

0,1572 gr. subst. ont donné 6,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 692,5 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl Calculé N 4,47 Trouvé N 4,37%

2<sup>o</sup> la 2-(trichloro-acétyl-amino-méthyl)-phénanthrène-quinone, cristaux jaunes dans l'acide acétique glacial fondant à 203<sup>o</sup>.

0,1460 gr. subst. ont donné 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 691 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé N 3,66 Trouvé N 3,47%

3<sup>o</sup> la 2-(phtaloyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux jaunes dans le nitrobenzène, fondant à 255<sup>o</sup>.

0,1524 gr. subst. ont donné 5,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20<sup>o</sup>, 687 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N Calculé N 3,81 Trouvé N 4,07%

b) Dérivés du type VIII:

1<sup>o</sup> la 2,7-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, aiguilles jaunes dans l'alcool amylique, fondant à 238<sup>o</sup>.

0,2980 gr. subst. ont donné 13,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20<sup>o</sup>, 696 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé N 5,03 Trouvé N 4,83%

2<sup>o</sup> la 2,7-bis(phtaloyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux jaune vert dans le nitrobenzène, ne fondant pas à 345<sup>o</sup>.

0,1284 gr. subst. ont donné 6,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20<sup>o</sup>, 695 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,32 Trouvé N 5,39%

c) Dérivés du type IX:

1<sup>o</sup> la 2-nitro-7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux jaunes dans l'acide acétique, fondant à 215<sup>o</sup>.

0,4160 gr. subst. ont donné 27 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>o</sup>, 689 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> Calculé N 6,55 Trouvé N 6,88%

2<sup>o</sup> la 2-acétyl-amino-7-(phtaloyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux rouge violet dans la pyridine, ne fondant pas à 330<sup>o</sup>.

0,1620 gr. subst. ont donné 10,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>, 694,6 mm.)

C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 6,61 Trouvé N 6,53%

3<sup>o</sup> la 2-hydroxy-7-(benzoyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux verts dans le nitrobenzène, fondant au-dessus de 290<sup>o</sup>.

0,1216 gr. subst. ont donné 4,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23<sup>o</sup>, 697,5 mm.)

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N Calculé N 3,92 Trouvé N 4,09%

4<sup>o</sup> la 2-hydroxy-7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux brun clair dans l'acide acétique glacial, fondant vers 200<sup>o</sup>.

0,1518 gr. subst. ont donné 5,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>o</sup>, 683,8 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé N 3,52 Trouvé N 3,53%

5° la 2-hydroxy-7-(phtaloyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux rouge vif dans un mélange de cyclohexanol et d'acide acétique glacial, fondant à 227°.

0,1776 gr. subst. ont donné 6,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 693,5 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N Calculé N 3,65 Trouvé N 3,74%

d) Dérivés du type X:

1° la 2-hydroxy-3,7-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux noirs dans l'alcool amylique, se décomposant vers 190°.

0,3160 gr. subst. ont donné 14,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 692 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé N 4,89 Trouvé N 4,76%

2° la 2-hydroxy-3,7-bis(phtaloyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone, cristaux jaune verdâtre dans le nitrobenzène, fondant avec décomposition vers 260°.

0,2062 gr. subst. ont donné 9,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 693 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,16 Trouvé N 5,05%

b) *Essais de saponification des produits de condensation de la phénanthrène-quinone avec les combinaisons méthyloliques.*

Ces saponifications ont été effectuées en chauffant les produits pendant quelques heures avec de l'alcali caustique à 10%. Il se dégage de l'ammoniac. Les produits obtenus sont très probablement de haut poids moléculaire, car ils ne fondent pas et sont insolubles dans les dissolvants organiques; un des atomes d'azote a été éliminé, il semble se former des dérivés correspondant à ceux du type K dans la série des oxy-anthraquinones. Cela est logique, puisque le groupement aminométhyle est éloigné des groupements carbonyles.

Il semble ici qu'à l'encontre de ce qui se produit dans les anthraquinones, il y a des condensations subséquentes et polymérisation. En effet, les produits obtenus ne donnent plus de cuve avec le dithionite de sodium et les analyses semblent indiquer que des groupements carbonyles ont pris part à la condensation. Nous donnons ici comme exemple le produit de saponification de la 2,7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-phénanthrène-quinone:

0,1452 gr. subst. ont donné 0,4148 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0462 gr. H<sub>2</sub>O

0,1498 gr. subst. ont donné 8,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 698 mm.)

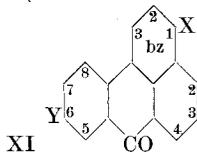
C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 77,74 H 3,64 N 5,66%

Trouvé „ 77,92 „ 3,37 „ 6,02%

### III. *Essais avec le benzanthrone.*

Avec la collaboration de *Mario Poggi*<sup>1)</sup>.

Dans le benzanthrone (X et Y = H):



XI

<sup>1)</sup> Pour plus amples détails voir *Mario Poggi*, thèse: Etude sur quelques dérivés du benzanthrone, Fribourg en Suisse 1939.

ce sont les positions bz 1 et 6 qui sont généralement substituées. Ainsi, A. Lüttringhaus<sup>1)</sup> a préparé un nitro-benzanthrone (X = NO<sub>2</sub>, Y = H) par traitement du benzanthrone en suspension nitrobenzénique par de l'acide nitrique à 87 %. D'après le brevet D.R.P. 193 959<sup>2)</sup> on obtient un monobromo-benzanthrone (X = Br, Y = H) en traitant le benzanthrone par une molécule de brome en solution acétique.

On prépare le dinitro-benzanthrone (X et Y = NO<sub>2</sub>) d'après A. Lüttringhaus en nitrant le benzanthrone par de l'acide nitrique à 88 % entre 5—10°, et l'on prépare un dibromo-benzanthrone, pour lequel nous avons fait la preuve de constitution (X et Y = Br), d'après le brevet D.R.P. 193 959 en faisant réagir à froid un excès de brome sur du benzanthrone. Cette preuve de constitution a été faite en réduisant le dinitro-benzanthrone en diamino-benzanthrone par le sulfure de sodium et en le transformant en dérivé dibromuré par la méthode de Sandmeyer.

Les condensations du benzanthrone avec les combinaisons méthyloliques se font d'abord en position bz 1, puis en position 6, mais on obtient en général, même en employant une quantité insuffisante de combinaison méthylolique, le dérivé disubstitué. Seul, le méthylolbenzamide C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CO—NH—CH<sub>2</sub>OH fait exception et ne se condense qu'en bz 1. Si cette position est occupée, il n'y a pas de condensation. Pour les autres combinaisons méthyloliques, si la position bz 1 est occupée, la condensation s'effectue en position 6.

On opère les condensations à froid dans l'acide sulfurique concentré comme il a été indiqué dans la série de la phénanthrène-quinone.

Il a été préparé d'après cette méthode:

1° le bz 1-(benzoyl-aminométhyl)-benzanthrone cristaux jaunes dans l'acétate d'éthyle fondant à 180°. La substance s'oxyde par l'acide chromique en anthraquinone.

0,1941 gr. subst. ont donné 7,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 689 mm.)

C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N Calculé N 3,86 Trouvé N 4,08%

2° le 6, bz 1-bis(monochloro-acétyl-aminométhyl)-benzanthrone (X et Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CH<sub>2</sub>Cl), cristaux jaunes dans l'acétate d'éthyle, fondant à 235°.

0,3440 gr. subst. ont donné 20,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 688 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Calculé N 6,35 Trouvé N 6,17%

3° le 6, bz 1-bis(phthaloyl-aminométhyl)-benzanthrone (X et Y = CH<sub>2</sub>N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), aiguilles jaunes dans la pyridine ou l'anisol, fondant à 285°.

0,1380 gr. subst. ont donné 0,3871 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0403 gr. H<sub>2</sub>O

0,2463 gr. subst. ont donné 14,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 685 mm.)

C<sub>35</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 76,62 H 3,68 N 5,11%

Trouvé ,, 76,50 ,, 3,27 ,, 5,97%

<sup>1)</sup> A. 473, 285 (1929).

<sup>2)</sup> C. 1908, I, 1112.

4° le 6, bz 1-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzanthrone (X et Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux jaune citron dans le nitrobenzène, fondant vers 235°.

0,1940 gr. subst. ont donné 8,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 701 mm.)

0,2635 gr. subst. ont donné 0,3906 gr. AgCl

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé N 4,84 Cl 36,75%

Trouvé „ 4,78 „ 36,67%

5° le bz 1-bromo-6-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzanthrone (X = Br, Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CCl<sub>3</sub>), aiguilles jaune clair dans le nitrobenzène, fondant à 247°.

0,2042 gr. subst. ont donné 5,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 700 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>Br Calculé N 2,90 Trouvé N 2,99%

6° le bz 1-nitro-6-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzanthrone (X = NO<sub>2</sub>, Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux jaunes dans l'acide acétique glacial, fondant à 250°.

0,1384 gr. subst. ont donné 8,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 696 mm.)

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> Calculé N 6,23 Trouvé N 6,67%

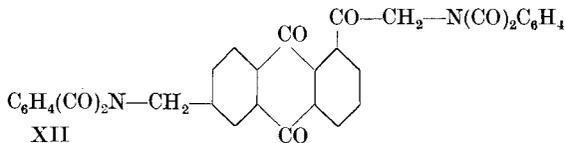
7° le bz 1-bromo-6-(phtaloyl-aminométhyl)-benzanthrone (X = Br, Y = CH<sub>2</sub>N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), cristaux jaunes dans le nitrobenzène fondant à 257°.

0,2022 gr. subst. ont donné 5,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 704 mm.)

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr Calculé N 2,99 Trouvé N 3,10%

La preuve de l'entrée d'une molécule de combinaison méthylique en position bz 1 a été faite de la façon suivante:

On suspend 12 gr. du produit de condensation du benzanthrone avec deux molécules de méthylol-phtalimide (N° 3) dans 340 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, puis on ajoute, à une température voisine de l'ébullition, une solution de 25 gr. d'acide chromique dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial. Le produit entre peu à peu en solution et le liquide se colore en vert. Après deux heures de repos à froid il se dépose un produit blanc cristallin que l'on cristallise dans le nitrobenzène; il fond à 260—265° avec décomposition. C'est un dérivé anthraquinonique, car il donne une cuve rouge dans le dithionite alcalin. On est en présence de la [6-(phtaloyl-amino-méthyl)-anthraquinonyl-1]-(phtaloyl-aminométhyl)-cétone:



0,2806 gr. subst. ont donné 0,7382 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0900 gr. H<sub>2</sub>O

0,1945 gr. subst. ont donné 9,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 694 mm.)

C<sub>33</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 71,46 H 3,27 N 5,05%

Trouvé „ 71,75 „ 3,56 „ 5,34%

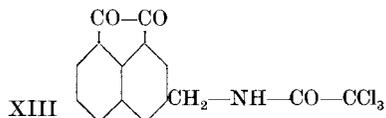
Quant à l'entrée de la seconde molécule de combinaison méthylolique en position 6, on peut se baser sur ce fait que le bz 1,6-dinitro-benzanthrone et le bz 1,6-dibromo-benzanthrone ne réagissent plus du tout avec les combinaisons méthyloliques.

Les dégradations alcalines des dérivés du benzanthrone décrits ci-dessus donnent naissance, par perte partielle d'ammoniac, à des produits de polymérisation comparables à ceux obtenus avec la phénanthrène-quinone; nous ne les décrirons pas ici.

IV. *Essais avec l'acénaphène-quinone, la fluorénone et la xanthone*<sup>1)</sup>.

Avec la collaboration de *Bruno Baldi*.

L'acénaphène-quinone se condense en solution sulfurique concentré avec les combinaisons méthyloliques. Elle donne, p. ex. avec le méthylol-trichloro-acétamide, le dérivé suivant:



cristaux jaune paille dans l'alcool amylique, fondant à 208°.

0,2509 gr. subst. ont donné 10 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 694 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé N 3,93 Trouvé N 4,18%

La preuve de constitution a été donnée par oxydation en tube scellé au moyen d'acide nitrique dilué. On obtient un acide benzène-tétracarbonique fondant entre 260—270°.

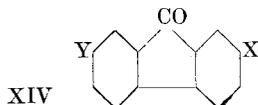
0,1502 gr. subst. ont donné 0,2611 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0383 gr. H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> Calculé C 47,25 H 2,36%

Trouvé „ 47,41 „ 2,85%

Son ester tétraméthylrique, préparé par l'action d'iodure de méthyle sur son sel d'argent, fond à 108—109°. On est en présence de l'acide préhnitique (1, 2, 3, 5)<sup>2)</sup>.

La fluorénone se condense en solution d'acide sulfurique concentré en donnant immédiatement des dérivés disubstitués en position 2, 7. Si la position 2 est occupée, l'entrée de la combinaison méthylolique se fait seulement en position 7:



Les dérivés suivants ont été préparés:

<sup>1)</sup> Pour plus amples détails voir *Bruno Baldi*, thèse: Etude sur quelques dérivés de l'acénaphène-quinone, de la fluorénone et de la xanthone, Fribourg en Suisse 1937.

<sup>2)</sup> *Bamford, Simonsen, Soc.* 97, 1904 (1910).

1<sup>o</sup> la 2,7-bis(benzoyl-aminométhyl)-fluorénone (X et Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), cristaux jaunes dans l'acide acétique glacial, fondant à 266<sup>o</sup>.

0,2250 gr. subst. ont donné 11,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15<sup>o</sup>, 729 mm.)

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 6,27 Trouvé N 6,01%

2<sup>o</sup> la 2,7-bis(monochloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone (X et Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CH<sub>2</sub>Cl), cristaux jaunes dans l'acide acétique, fondant à 259<sup>o</sup>.

0,1482 gr. subst. ont donné 0,1078 gr. AgCl

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Calculé Cl 18,33 Trouvé Cl 17,99%

3<sup>o</sup> la 2,7-bis(phthaloyl-aminométhyl)-fluorénone (X et Y = CH<sub>2</sub>N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), cristaux jaune clair dans le nitrobenzène, ne fondant pas encore à 310<sup>o</sup>.

3,590 mg. subst. ont donné 0,184 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 739 mm.)

C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé 5,65 Trouvé 5,78%

4<sup>o</sup> la 2,7-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone (X et Y = CH<sub>2</sub>—NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux jaune paille dans le nitrobenzène, fondant à 248<sup>o</sup>.

0,1248 gr. subst. ont donné 0,2010 gr. AgCl

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé Cl 40,23 Trouvé Cl 39,84%

*Preuve de constitution:* Si l'on chauffe le dérivé précédent en tube scellé avec de l'acide nitrique dilué (D = 1,15) on obtient l'acide fluorénone-2,7-dicarbonique<sup>1)</sup> fondant à 407<sup>o</sup> et dont l'ester diméthylque fond à 218<sup>o</sup>.

5<sup>o</sup> la 2-nitro-7-(monochloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone (X = NO<sub>2</sub>, Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CH<sub>2</sub>Cl), cristaux jaunes dans le nitrobenzène, fondant à 211<sup>o</sup>.

0,2102 gr. subst. ont donné 0,0884 gr. AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl Calculé Cl 10,73 Trouvé Cl 10,41%

6<sup>o</sup> la 2-nitro-7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone (X = NO<sub>2</sub>, Y = CH<sub>2</sub>—NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux jaune clair dans l'acide acétique glacial, fondant à 190<sup>o</sup>.

0,1934 gr. subst. ont donné 0,2060 gr. AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> Calculé Cl 26,64 Trouvé Cl 26,35%

7<sup>o</sup> la 2-hydroxy-7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone (X = OH, Y = CH<sub>2</sub>—NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux rouges dans l'alcool amylique, fondant avec décomposition vers 165<sup>o</sup>.

0,2334 gr. subst. ont donné 0,2675 gr. AgCl

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé Cl 28,72 Trouvé Cl 28,35%

8<sup>o</sup> la 2-acétylamino-7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone (X = NH—CO—CH<sub>3</sub>, Y = CH<sub>2</sub>NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux bruns dans l'acide acétique glacial, fondant à 265<sup>o</sup>.

0,1774 gr. subst. ont donné 11,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>o</sup>, 690 mm.)

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> Calculé N 6,81 Trouvé N 6,88%

<sup>1)</sup> K. Dziewonski, St. Kuzdrzai et J. Mayer, C. 1935, I, 1705.

La xanthone se condense très facilement avec les combinaisons méthyloliques. Si l'on travaille très prudemment, il est possible d'obtenir une condensation en position 2, puis il entre très facilement quatre molécules de combinaison méthylolique probablement en position 2,4,5,7.

1° La 2-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-xanthone, cristallise dans l'acide acétique glacial.

0,1482 gr. subst. ont donné 0,1747 gr. AgCl  
 $C_{16}H_{10}O_3NCl_3$  Calculé Cl 28,85 Trouvé Cl 29,15%

2° la 2,4,5,7-tétra-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-xanthone, cristallise dans l'acide acétique glacial et fond vers 200° avec décomposition.

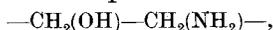
0,3522 gr. subst. ont donné 21,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 689 mm.)  
 $C_{25}H_{16}O_6N_4Cl_{12}$  Calculé N 6,27 Trouvé N 6,37%

*Les saponifications alcalines.* Les dérivés de l'acénaphène-quinone ne se prêtent pas à la saponification alcaline, car on sait que dans ces conditions l'acénaphène-quinone subit une ouverture de la liaison entre les deux groupements carbonyles. Les dérivés de la fluorénone et de la xanthone donnent par perte d'ammoniac des dérivés analogues à ceux que l'on a constatés pour les oxy-anthraquinones (type K). Ces nouveaux produits se polymérisent facilement comme cela a été constaté pour les dérivés analogues de la phénanthrène-quinone. Nous donnerons les deux exemples suivants:

On chauffe au réfrigérant ascendant pendant quelques minutes 10 gr. de 2,7-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone dans 200 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 10%. Il se dégage de l'ammoniac et la masse devient pâteuse et noirâtre. On décante la solution de cette masse et on reprend celle-ci par un mélange chaud de 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et de 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On filtre de quelques impuretés, on ajoute 200 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, on filtre à nouveau d'un léger précipité noirâtre et on traite la solution par un excès d'ammoniaque. Il se forme un précipité jaune que l'on essore et que l'on lave avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther. Le produit ainsi obtenu ne fond pas encore à 400°. Il est insoluble dans tous les dissolvants organiques, sauf l'acide acétique concentré ou dilué. Il se dissout également dans l'acide chlorhydrique dilué. Il a été analysé à l'état brut.

4,919 mg. subst. ont donné 13,795 mg. CO<sub>2</sub> et 2,120 mg H<sub>2</sub>O  
 0,1706 gr. subst. ont donné 9,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,5°, 698 mm.)  
 $C_{30}H_{22}O_4N_2$  Calculé C 75,95 H 4,66 N 5,97%  
 Trouvé ,, 76,48 ,, 4,82 ,, 5,93%

On peut conclure de ce résultat d'analyse que deux noyaux de fluorénone sont liés entre eux par deux chaînes



mais il n'est pas possible de donner des indications précises sur la constitution de ce dérivé. Lorsqu'il est fraîchement préparé, il est

oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline en acide fluorénone-2,7-dicarbonique.

Avec le temps, le produit se modifie, il devient brun-rougeâtre et est insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique; cette modification est instantanée si l'on ajoute à la solution acétique du produit fraîchement préparé un peu de nitrite de sodium.

On chauffe 2 gr. de 2-acétylamino-7-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-fluorénone dans 100 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 20 %. La masse devient brunâtre et compacte tandis qu'il s'échappe de l'ammoniac. Le produit de réaction est décanté, repris par de l'acide acétique glacial et après filtration, précipité de sa solution par addition d'ammoniaque. Le dérivé est insoluble dans les dissolvants organiques, sauf l'acide acétique; il ne fond pas à 400° et se modifie avec le temps.

0,1482 gr. subst. ont donné 13,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 693 mm.)

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Calculé N 9,4 Trouvé N 9,7%

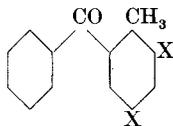
Cette analyse fait présumer que deux noyaux de fluorénone sont reliés par une chaîne —CH<sub>2</sub>(OH)—CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)—. Les groupements aminogènes ont été saponifiés.

#### V. Essais avec les dérivés de la benzophénone.

Avec la collaboration de *Raymond Friderich*<sup>1)</sup>.

La benzophénone ne réagit pas avec les combinaisons méthyliques, mais la présence de groupements méthyliques dans cette cétone permet d'effectuer des condensations. La position des groupements méthyliques provoque des différences dans les résultats obtenus. Nous citerons les exemples suivants:

Par l'emploi d'o-méthyl-benzophénone on obtient des dérivés du type

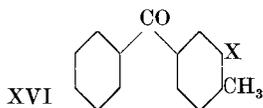


p. ex. la 2-méthyl-3,5-bis(phtaloyl-aminométhyl)-benzophénone (X = CH<sub>2</sub>—N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), cristaux blancs dans l'acide acétique glacial, fondant à 198—200°.

3,795 mg. subst. ont donné 0,180 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 736 mm.)

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé N 5,45 Trouvé N 5,35%

Par l'emploi de la 4-méthyl-benzophénone on obtient des dérivés du type



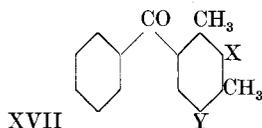
<sup>1)</sup> Pour plus amples détails voir *Raymond Friderich*, thèse: Etude sur quelques dérivés de la benzophénone, Fribourg en Suisse, 1939.

p. ex. la 4-méthyl-3-(phtaloyl-aminométhyl)-benzophénone ( $X = CH_2-N(CO)_2C_6H_4$ ), cristaux blancs dans l'acide acétique glacial, fondant à  $146,5^{\circ}$ .

0,3406 gr. subst. ont donné  $13,3 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $18^{\circ}$ , 699 mm.)

$C_{23}H_{17}O_3N$  Calculé N 3,94 Trouvé N 4,21%

Dans la 2,4-diméthyl-benzophénone, la condensation s'effectue avec une molécule de combinaison méthylolique, mais si cette dernière montre une très grande réactivité, deux molécules de combinaison méthylolique peuvent se condenser. On obtient des dérivés du type



p. ex. la 2,4-diméthyl-5-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzophénone ( $X = H$ ,  $Y = CH_2-NH-CO-CCl_3$ ), aiguilles blanches dans l'alcool, fondant à  $163^{\circ}$ .

0,2434 gr. subst. ont donné 0,2699 gr. AgCl

$C_{18}H_{16}O_2NCl_3$  Calculé Cl 27,66 Trouvé Cl 27,43%

La 2,4-diméthyl-5-(phtaloyl-aminométhyl)-benzophénone ( $X = H$ ,  $Y = CH_2-N(CO)_2C_6H_4$ ), cristaux soyeux dans l'alcool, fondant à  $147,5^{\circ}$ .

0,1418 gr. subst. ont donné  $4,9 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $18^{\circ}$ , 702 mm.)

$C_{24}H_{19}O_3N$  Calculé 3,79 Trouvé N 3,74%

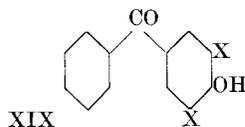
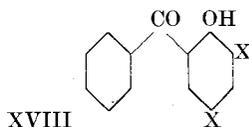
La 2,4-diméthyl-3,5-bis(phtaloyl-aminométhyl)-benzophénone, ( $X$  et  $Y = CH_2-N(CO)_2C_6H_4$ ), aiguilles soyeuses dans le benzène, fondant à  $233-235^{\circ}$ .

0,3057 gr. subst. ont donné  $15,3 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $18^{\circ}$ , 690 mm.)

$C_{33}H_{24}O_5N_2$  Calculé N 5,30 Trouvé N 5,38%

Lorsque les deux noyaux benzéniques de la benzophénone sont substitués par un ou plusieurs groupements méthyliques, les condensations s'effectuent dans les deux noyaux. Nous ne décrirons pas ces dérivés.

Les oxy-benzophénones réagissent très facilement avec les combinaisons méthyloliques et l'on obtient immédiatement, même avec une quantité insuffisante de combinaison méthylolique, des dérivés disubstitués du type:



p. ex. la 2-oxy-3,5-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzophénone,

(X = CH<sub>2</sub>—NH—CO—CCl<sub>3</sub>), cristaux jaunes dans le sulfure de carbone, fondant à 116°.

0,1502 gr. subst. ont donné 0,2380 gr. AgCl  
 C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé Cl 38,90 Trouvé Cl 39,20%

La 4-oxy-3,5-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzophénone, cristaux jaunes dans l'alcool, fondant à 196°.

0,2992 gr. subst. ont donné 14,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 707 mm.)  
 0,2437 gr. subst. ont donné 0,3812 gr. AgCl

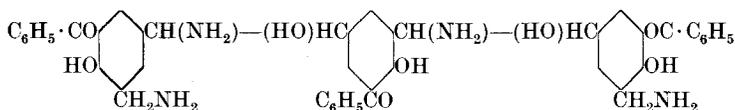
C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Calculé N 5,12 Cl 38,90%  
 Trouvé „ 5,38 „ 38,70%

Les saponifications alcalines des dérivés décrits plus haut donnent, par perte d'ammoniac, des produits de polymérisation. Nous donnerons l'exemple suivant:

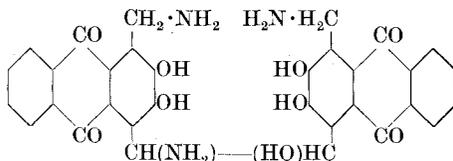
On dissout 3 gr. de 2-oxy-3,5-bis(trichloro-acétyl-aminométhyl)-benzophénone (type XVIII) dans 20 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 10% et on chauffe une heure au réfrigérant ascendant. Il se forme un précipité jaune-brun, insoluble dans les acides et les alcalis ainsi que dans les dissolvants organiques. L'analyse du produit brut a donné les résultats suivants:

2,736 mg. subst. ont donné 7,000 mg. CO<sub>2</sub> et 1,36 mg. H<sub>2</sub>O  
 3,854 mg. subst. ont donné 0,242 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 737 mm.)  
 C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 70,40 H 5,50 N 7,30%  
 Trouvé „ 69,78 „ 5,56 „ 7,09%

Ces résultats peuvent faire supposer que l'on est en présence d'un dérivé de formule:



Mais l'insolubilité du produit dans les acides et les alcalis fait plutôt croire à une polymérisation de ce dérivé intermédiaire. Cependant ce comportement rappelle celui du produit de condensation de l'hytazarine avec le méthylol-trichloro-acétamide. En effet, par dégradation alcaline<sup>1)</sup>, il avait été obtenu un dérivé de la constitution suivante:



Nous ne traiterons pas ici des essais faits en partant de l'acétophénone et de ses dérivés<sup>2)</sup> qui ont donné des résultats comparables à ceux obtenus avec la benzophénone.

<sup>1)</sup> Helv. II, 1125 (1928).

<sup>2)</sup> Avec la collaboration de *Edgardo Giovannini*.

En résumé, l'on peut dire que les réactions étudiées dans le groupe de l'antraquinone, se répètent dans une certaine mesure dans les autres cétones et que ces réactions sont bien dues aux groupements carbonyles qui influencent ces réactions. Il était donc intéressant de voir si le groupement carboxylique aurait une influence du même genre.

### VI. *Essais avec les acides toluyliques et xylyliques.*

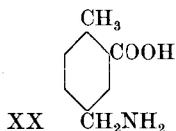
Avec la collaboration de *Hans Walker*<sup>1)</sup>.

*Einhorn*<sup>2)</sup> avait condensé l'acide benzoïque avec le méthylol-benzamide et le méthylol-trichloro-acétamide, et avait obtenu des dérivés dans lesquels la combinaison méthylolique se trouvait condensée en position méta au groupement carboxylique. Dans les acides tolyliques et xylyliques l'attaque se fait de préférence en position para par rapport aux groupements méthyliques et en ortho, si cette position est occupée. Les combinaisons méthyloliques ne se condensent pas avec les acides dicarboniques comme l'acide phtalique ou les acides cumidiniques.

Il est à remarquer que les produits de condensation des acides avec les combinaisons méthyloliques résistent à la saponification alcaline comme elle avait été appliquée aux dérivés des cétones. Les saponifications doivent s'effectuer en solution acide et conduisent normalement aux amines correspondantes.

#### A) *Condensations avec l'acide o-toluylique.*

Ces condensations s'effectuent comme d'habitude en solution d'acide sulfurique concentré. Les produits obtenus sont des dérivés de l'acide 4-méthyl-benzylamino-5-carbonique.



Il a été préparé de cette façon :

1) Le dérivé benzoylé, par condensation de l'acide o-toluylique avec le méthylol-benzamide, cristaux blancs dans l'alcool, fondant à 191°.

0,1196 gr. subst. ont donné 0,3450 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0498 gr. H<sub>2</sub>O

0,0811 gr. subst. ont donné 4,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 706 mm.)

C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N	Calculé C	71,37	H	5,57	N	5,20%
	Trouvé	71,50	5,38	5,51%		

2) Le dérivé phtaloylé, par condensation de l'acide avec le méthylol-phtalimide, cristaux blancs dans l'alcool, fondant à 226°.

0,2130 gr. subst. ont donné 0,5258 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1800 gr. H<sub>2</sub>O

0,1184 gr. subst. ont donné 5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 710 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N	Calculé C	69,92	H	4,72	N	4,73%
	Trouvé	69,85	4,75	4,86%		

<sup>1)</sup> Pour plus amples détails voir *H. Walker*, thèse, Fribourg en Suisse, 1935.

<sup>2)</sup> A. 343, 251 (1905).

3) Le dérivé monochloro-acétylé, par condensation de l'acide avec le méthylol-monochloro-acétamide, cristaux blancs dans l'alcool, fondant à 152°.

0,1251 gr. subst. ont donné 0,2057 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0560 gr. H<sub>2</sub>O

0,1781 gr. subst. ont donné 9,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 714 mm.)

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl Calculé C 54,65 H 4,96 N 5,80%

Trouvé „ 54,58 „ 5,05 „ 5,78%

4) Le dérivé trichloro-acétylé, par condensation de l'acide avec le méthylol-trichloro-acétamide, cristaux blancs dans l'alcool fondant à 244°.

0,1052 gr. subst. ont donné 0,1579 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0305 gr. H<sub>2</sub>O

0,0832 gr. subst. ont donné 3,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 700 mm.)

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé C 41,18 H 3,12 N 4,48%

Trouvé „ 40,95 „ 3,25 „ 4,53%

5) Si l'on saponifie les dérivés précédents en tube scellé par de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le sel chlorhydrique de la benzylamine (XX) que l'on peut cristalliser dans peu d'alcool. Il fond à 244—245°.

0,0725 gr. subst. ont donné 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 706 mm.)

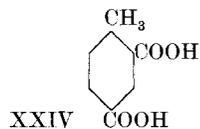
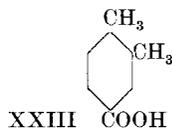
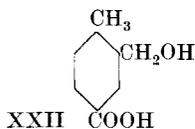
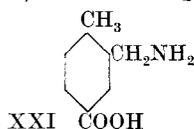
0,1891 gr. subst. ont donné 0,1052 gr. AgCl

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl Calculé N 6,95 Cl 17,72%

Trouvé „ 7,18 „ 17,49%

### B. Condensations avec l'acide *p*-toluylrique.

Les produits obtenus dans ce cas sont des dérivés de l'acide 2-méthyl-benzylamino-5-carbonique (XXI) dont la constitution a été prouvée par transformation en alcool 2-méthyl-5-carboxy-benzylrique (XXII). Cet alcool peut être réduit en acide 1,2-diméthyl-benzène-4-carbonique (XXIII) ou oxydé en acide 1-méthyl-benzène-2,4-dicarbonique (XXIV).



Il a été préparé les dérivés suivants:

1) Le dérivé benzoylé, cristaux blancs dans l'alcool, fondant à 206°.

0,1201 gr. subst. ont donné 0,3501 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0521 gr. H<sub>2</sub>O

0,1260 gr. subst. ont donné 16,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 692 mm.)

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N Calculé C 71,37 H 5,57 N 5,20%

Trouvé „ 71,25 „ 5,68 „ 5,39%

2) Le dérivé phtaloylé, cristaux blancs dans l'alcool, fondant à 181°.

0,2098 gr. subst. ont donné 0,5225 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1782 gr. H<sub>2</sub>O

0,1299 gr. subst. ont donné 5,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 710 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N Calculé C 69,92 H 4,72 N 4,73%

Trouvé „ 69,78 „ 4,81 „ 4,71%

3) Le dérivé monochloro-acétylé, cristaux blancs dans l'alcool, fondant à 227,5°.

0,1530 gr. subst. ont donné 0,3055 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0685 gr. H<sub>2</sub>O  
0,0824 gr. subst. ont donné 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 715 mm.)

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl Calculé C 54,65 H 4,96 N 5,80%  
Trouvé ,, 54,48 ,, 5,01 ,, 5,91%

4) Le dérivé trichloro-acétylé, cristaux blancs, dans l'alcool, fondant à 244°.

0,1351 gr. subst. ont donné 0,2033 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0386 gr. H<sub>2</sub>O  
0,1142 gr. subst. ont donné 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 717 mm.)

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé C 41,18 H 3,12 N 4,48%  
Trouvé ,, 41,05 ,, 3,20 ,, 4,70%

5) Si l'on chauffe les produits précédents en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré vers 180° on obtient l'amine correspondante (XXI). Son sel chlorhydrique, qui fond à 279—280°, est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et peut être cristallisé dans l'alcool.

0,0928 gr. subst. ont donné 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 708 mm.)

0,1857 gr. subst. ont donné 0,1029 gr. AgCl

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl Calculé N 6,95 Cl 17,72%  
Trouvé ,, 7,11 ,, 17,50%

6) Si l'on dissout le sel chlorhydrique précédent dans de l'acide chlorhydrique dilué et que l'on ajoute à chaud du nitrite de sodium, on obtient l'alcool correspondant (XXII). Il est très soluble dans les dissolvants organiques sauf l'éther et peut être cristallisé dans très peu d'eau. Il fond à 165°.

0,1376 gr. subst. ont donné 0,3189 gr. CO<sub>2</sub> et 0,074 gr. H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 63,00 H 6,20%  
Trouvé ,, 63,22 ,, 6,03%

7) Si l'on oxyde la solution alcaline de l'acide précédent par du permanganate de potassium sur le bain-marie, on obtient un acide qui, après cristallisation dans l'eau, fond à 319—320°.

L'analyse effectuée a montré que l'on est en présence de l'acide 1-méthyl-benzène-2,4-dicarbonique<sup>1)</sup> (XXIV).

8) Si l'on chauffe le produit N° XXII avec de l'acide iodhydrique concentré à l'ébullition, on obtient un acide fondant à 163—164° dont les propriétés et l'analyse permettent de constater que l'on est en présence de l'acide 1,2-diméthyl-benzène-4-carbonique<sup>2)</sup> (XXIII).

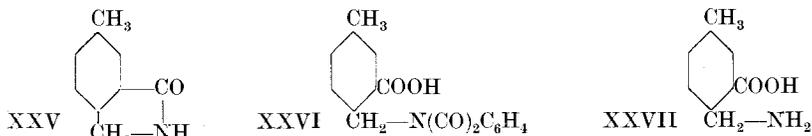
### C. Condensations avec l'acide *m*-toluylrique.

Dans les condensations effectuées avec cet acide, l'attaque de la combinaison méthylolique se fait en position para par rapport au groupement méthylolique et par conséquent en ortho par rapport au groupement carboxylique. Il s'en suit que l'on obtient, par cyclisation

<sup>1)</sup> *Jacobsen*, B. **14**, 2112 (1881).

<sup>2)</sup> A. **151**, 275 (1869).

et saponification du reste acylé, dans la solution sulfurique, un lactame, la 4-méthyl-phtalimidine (XXV). Si l'on se sert de méthylol-phtalimide, la cyclisation n'a pas lieu, et l'on obtient le produit normal (XXVI) que l'on peut transformer en amine (XXVII).



1) Le produit de condensation XXVI forme des cristaux blancs fondant à 261°.

0,1152 gr. subst. ont donné 0,2903 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0499 gr. H<sub>2</sub>O

0,1231 gr. subst. ont donné 5,35 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 710 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N    Calculé C 69,92    H 4,72    N 4,73%

                  Trouvé .. 69,75    .. 4,85    .. 4,75%

2) Si l'on chauffe le produit précédent en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le sel chlorhydrique de l'amine (XXVII), que l'on cristallise dans l'alcool. Il fond à 238°.

0,1508 gr. subst. ont donné 10,4 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 710 mm.)

0,1456 gr. subst. ont donné 0,1045 gr. AgCl

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl    Calculé N 6,97    Cl 17,72%

                  Trouvé .. 7,28    .. 17,40%

Si l'on traite ce sel chlorhydrique en solution acide à chaud par du nitrite de sodium et que l'on oxyde directement l'alcool obtenu en solution alcaline avec du permanganate de potassium, on obtient l'acide 4-méthyl-phtalique<sup>1)</sup>.

3) Si l'on condense à froid en solution d'acide sulfurique concentré l'acide toluïque avec le méthylol-benzamide, on obtient, en coulant dans l'eau, une masse pâteuse que l'on traite, après décantation, avec du carbonate de sodium. La masse qui est restée insoluble est dissoute dans beaucoup d'eau bouillante. Par refroidissement, on obtient des cristaux blancs fondant à 205°. Ils sont solubles dans les dissolvants organiques et se dissolvent lentement dans la soude caustique à chaud. On est en présence de la 4-méthyl-phtalimidine (XXV).

0,1752 gr. subst. ont donné 0,4700 gr. CO<sub>2</sub> et 0,1342 gr. H<sub>2</sub>O

0,1114 gr. subst. ont donné 9,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 711 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON    Calculé C 73,47    H 8,33    N 9,52%

                  Trouvé .. 73,21    .. 8,58    .. 9,39%

Si l'on dissout ce produit dans beaucoup d'eau chaude et que l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et du nitrite de sodium, on obtient un dérivé nitrosé que l'on peut cristalliser dans l'eau chaude. Il fond à 225°.

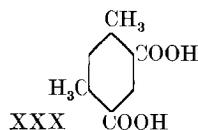
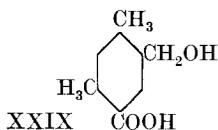
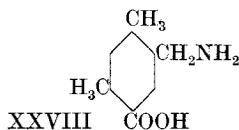
0,1523 gr. subst. ont donné 22,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 698 mm.)

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>    Calculé N 15,90    Trouvé N 16,00%

<sup>1)</sup> Young, B. 25, 2108 (1892); Niementowski, M. 12, 620 (1891).

D. *Essais avec l'acide xylylique.*

L'acide xylylique se condense avec les combinaisons méthyloliques en donnant des dérivés de l'acide 2,4-diméthyl-benzylamino-5-carbonique (XXVIII). Cette base peut être transformée en alcool 2,4-diméthyl-5-carboxy-benzylque (XXIX) et ce dernier oxydé en acide  $\alpha$ -cumidinique (XXX).



1) La trichloro-acétyl-(2,4-diméthyl-5-carboxy)-benzylamine que l'on prépare par condensation de l'acide xylylique avec le méthylol-trichloro-acétamide, forme dans l'alcool des aiguilles blanches fondant à 245°.

0,1625 gr. subst. ont donné 0,2601 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0592 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,1522 gr. subst. ont donné 7,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 703 mm.)  
 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub> Calculé C 44,61 H 3,71 N 4,79%  
 Trouvé „ 44,32 „ 3,95 „ 5,19%

2) Par saponification du produit précédent en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient l'amine correspondante (XXVIII) sous forme de son sel chlorhydrique fondant à 284°.

0,0879 gr. subst. ont donné 5,5 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 708 mm.)  
 0,1856 gr. subst. ont donné 0,0967 gr. AgCl  
 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl Calculé N 6,52 Cl 16,55%  
 Trouvé „ 6,68 „ 16,40%

3) En traitant le sel chlorhydrique précédent à chaud par du nitrite de sodium, on obtient l'alcool correspondant (XXIX) que l'on cristallise dans l'eau. Il fond à 145°.

0,0955 gr. subst. ont donné 0,2325 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0584 gr. H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 66,66 H 6,66%  
 Trouvé „ 66,45 „ 6,85%

Cet alcool donne par oxydation alcaline avec la quantité théorique de permanganate de potassium vers 40° l'acide  $\alpha$ -cumidinique (XXX), qui a été identifié par la préparation de son dichlorure (P. de f. 82—83°) et de sa diamide (P. de f. 265—267°)<sup>1)</sup>.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg en Suisse.

<sup>1)</sup> Voir *Melchior Bettschart*, thèse, Fribourg 1924.