

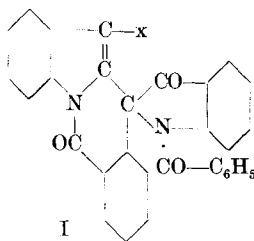
88. Etude des dérivés benzoylés de l'indigo X¹⁾

par Henri de Diesbach et Michel Frossard.

(4 III 54)

Maintenant que les formules du « corps *Dessoulavy* » et du Jaune Höchst R ont été assurées dans nos dernières publications, il semblait opportun de réviser les différents résultats des réactions effectuées sur le premier de ces produits. Ces études avaient été entreprises, d'abord par *Th. Posner, W. Zimmermann & S. Kautz*²⁾ puis par l'un de nous, avec la collaboration de *O. Jacobi & C. Taddei*³⁾.

Corps *Dessoulavy*, x = Cl
Jaune Höchst R, x = OH



Action de l'ammoniac. *Th. Posner* et ses collaborateurs ont traité une suspension du corps *Dessoulavy* dans l'alcool méthylique par du gaz ammoniac à 0°. Ils ont obtenu un corps jaune fondant à 247° de formule C₃₀H₂₀O₂N₄. D'après les données actuelles ce corps correspondrait à la formule I dans laquelle x serait NH₂. De plus le groupement carbonyle dans la partie gauche de la formule se serait transformé en C=NH. A côté de ce produit les auteurs indiquent des composés rouges qui n'ont pu être identifiés.

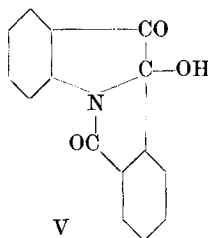
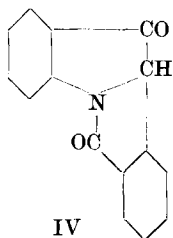
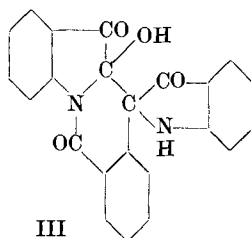
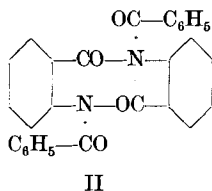
Nous avons répété ces essais en y apportant aussi des modifications et nous n'avons jamais obtenu le produit fondant à 247°. Par contre, nous avons isolé une quantité appréciable de N,N'-dibenzoyldianthranilide (II) à côté d'un peu d'acides benzoïque et anthranilique. Ces produits proviennent de la partie droite de la formule. Du mélange rouge, qui doit ressembler aux imésatines, nous avons pu isoler : un corps jaune C₄₆H₂₆O₇N₄, F. 293°, auquel il n'est pas possible d'attribuer une structure plausible, un corps orangé F. 257–258° auquel on pourrait attribuer la formule III, un corps orangé F. 231° de formule C₃₀H₁₉O₃N₃·H₂O correspondant à I (avec x = NH₂), et enfin un corps jaune C₁₅H₉O₂N (IV), F. 216°.

¹⁾ IX. Helv. **32**, 1214 (1949).

²⁾ B. **62**, 2158 (1929).

³⁾ Helv. **23**, 469 (1940).

Le dérivé IV provient de la partie gauche de la formule du corps *Dessoulavy* par rupture de la double liaison médiane et saponification de la liaison lactamique, ainsi que du groupement benzoyle. Le produit intermédiaire reforme un lactame. Dans la décomposition du Jaune Höchst R par l'alcali en autoclave, le dérivé V avait été obtenu par une scission analogue¹). De nombreux essais de synthèse des composés IV et V ont malheureusement échoué.



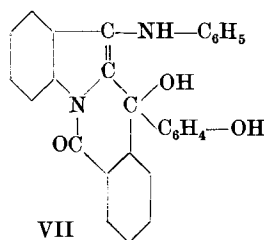
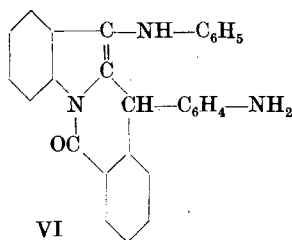
Action de la pyridine. Si l'on chauffe le corps *Dessoulavy* avec de la pyridine anhydre pendant une semaine, le 80 % du produit originel reste inchangé; on obtient un peu de dibenzoyl-dianthranilide (II) et un peu de jaune d'indigo 3 G. Si l'on emploie un mélange de pyridine et d'eau à 50 %, il se forme, comme dans le cas de l'ammoniac, une quantité considérable de dibenzoyl-dianthranilide, à côté de produits pâteux qui n'ont pu être identifiés. *Th. Posner* qui a également effectué ces essais ne donne aucune indication à ce sujet.

Action de Vaniline. L'action des amines aromatiques sur le corps *Dessoulavy* a été étudiée à fond dans une publication antérieure²). Les amines substituées en para donnent, par scission de la molécule (I) et condensation simultanée, une molécule de l'anilide correspondante de l'acide benzoyl-anthranilique et une molécule de dérivé de la dihydro-quindoline. Lorsqu'on se sert d'aniline, la réaction suit une autre voie. On obtient aussi une molécule de l'anilide de l'acide benzoyl-anthranilique, mais seulement une quantité infime de dihydro-quindoline. Celle-ci était remplacée par une quantité correspondante d'une base

¹) Helv. **31**, 729 (1948).

²) Helv. **23**, 469 (1940).

incolore dont les réactions avaient été étudiées. On avait en son temps admis pour cette base la formule brute $C_{27}H_{21}ON_3$. Maintenant que la formule du corps *Dessoulavy* est assurée, il faut admettre la formule $C_{28}H_{21}ON_3$. Les résultats d'analyse restent satisfaisants. Le mécanisme de la réaction est le suivant: la partie droite de la molécule (formule I) se scinde et réagit avec l'aniline pour donner l'anilide. Dans la partie gauche, deux molécules d'aniline trouvent leur place. L'une se substitue à l'atome de chlore (x), l'autre se soude par sa position para au carbone médian devenu libre et très réactif. Cette réaction ne peut avoir lieu avec les arylamines substituées en para. Dans ce cas c'est l'arylamine qui s'est substituée au chlore, qui se soude par sa position ortho au carbone médian devenu libre et qui provoque la formation de quindolines. Nous proposons les formules suivantes:



VII correspond au dérivé obtenu par diazotation et oxydation de la base VI.

Partie expérimentale.

Action de l'ammoniac. On traite 20 g de corps *Dessoulavy* suspendus dans 500 cm³ de méthanol par un courant de gaz ammoniac sec pendant 35 h. à température ordinaire. (Des essais à plus haute ou plus basse température ont donné les mêmes résultats.) Une partie des produits formés se dissout avec une coloration rouge. On essore et on lave au méthanol. Le résidu est traité par du chloroforme. La partie insoluble (6,3 g) est du dibenzoyl-dianthranilide (II), F. 354°, après cristallisation dans le nitrobenzène. Le produit est saponifié par les alcalis caustiques en acides benzoïque et anthranilique.

$C_{28}H_{18}O_4N_2$	Calculé C 75,32	H 4,06	N 6,28%
	Trouvé ,, 75,23	,, 3,94	,, 6,29%

On évapore à sec la solution chloroformique et on reprend par le xylène bouillant. Par cristallisations fractionnées, on arrive à isoler 4 à 5 corps dont deux ont pu être purifiés par chromatographie. L'un cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées F. 231°. Il correspond à la formule I ($x = NH_2$).

$C_{30}H_{19}O_3N_3 \cdot H_2O$	Calculé C 73,91	H 4,34	N 8,62%
	Trouvé ,, 73,36	,, 4,38	,, 8,72%

L'autre cristallise dans l'alcool (fluorescence) en cristaux jaunes F. 216° (IV).

$C_{15}H_9O_2N$	Calculé C 76,58	H 3,86	N 5,96%	M = 235
	Trouvé ,, 76,72	,, 3,66	,, 5,96%	,, = 246

L'eau-mère méthanolique de la réaction a été évaporée à sec, puis reprise par de l'eau et par de l'éther. Le résidu pâteux se solidifie sous l'action de la ligroïne. Il reste 4,2 g. Par cristallisation fractionnée d'abord dans l'alcool amylique puis dans le xylène, on obtient un mélange de cristaux bruns et de cristaux jaunes que l'on sépare mécanique-

ment. On purifie chacun des deux corps par chromatographie dans le chloroforme. Nous avons pu isoler des cristaux jaunes F. 257° (III) et des feuillets jaunes F. 293° pour lesquels nous n'avons pu proposer une formule raisonnable.

$C_{23}H_{14}O_4N_2$ (F. 257°)	Calculé C 72,24	H 3,69	N 7,33%
	Trouvé „ 72,33	„ 3,56	„ 6,95%
$C_{46}H_{26}O_7N_4$ (F. 293°)	Calculé C 73,99	H 3,51	N 7,46%
	Trouvé „ 73,94	„ 3,99	„ 7,38%

Action de la pyridine sèche. On chauffe à l'ébullition pendant une semaine une solution de 20 g de corps *Dessoulavy* dans 100 cm³ de pyridine distillée sur de l'oxyde de baryum. Après refroidissement on essore. Le précipité est traité par le chloroforme: 2,5 g de dibenzoyl-dianthranilide restent insolubles, le reste est du corps *Dessoulavy*. Par évaporation de la pyridine à petit volume on récupère encore du produit originel, en tout 15 g. Par addition d'eau à la liqueur-mère pyridique on obtient un précipité qui a été purifié par chromatographie dans le chloroforme. On a pu isoler un peu de Jaune Höchst U et du Jaune Höchst R benzoylé (Xylol-Körper de *Posner*).

Action de la pyridine aqueuse. On chauffe, pendant deux jours, à l'ébullition un mélange de 20 g de corps *Dessoulavy* et de 200 cm³ de pyridine à 50%. On essore après refroidissement. Le précipité (environ 10 g) consiste principalement en dibenzoyl-dianthranilide. En acidulant les liqueurs-mères on constate la présence d'acide benzoïque et d'acide anthranilique. Il ne nous a pas été possible d'isoler des dérivés purs et déterminés. Cependant en acidulant les liqueurs-mères il s'est déposé un acide qui, après chromatographie dans l'acétate d'éthyle, correspondait à la formule $C_{15}H_{12}O_4$ et fondait à 182–183° (cristallisé dans le benzène).

$C_{15}H_{12}O_4$	Calculé C 70,30	H 4,72	M = 256
	Trouvé „ 69,52	„ 4,97	„ = 246

Son sel d'argent indique qu'il n'y a qu'un groupement carboxyle

$C_{15}H_{11}O_4Ag$	Calculé Ag 29,71%	Trouvé Ag 29,71%
---------------------	-------------------	------------------

Son ester méthylique a été préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent. Il cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne et fond à 99°. Il contient encore un hydrogène actif.

$C_{16}H_{14}O_4$	Calculé C 71,10	H 5,22%	Trouvé C 70,51	H 5,32%
	1 H actif calculé 0,498 (PTN) trouvé 0,547 cm ³ CH ₄			

Cet acide, dont la constitution n'a pu être établie, se rapprocherait du dérivé IV par élimination de l'azote et remplacement par OH.

Action de l'aniline. Nous nous référons ici aux procédés employés dans une précédente publication¹⁾. Nous donnons par contre les résultats des analyses en les calculant d'après les nouvelles formules admises, c'est-à-dire en admettant un atome de carbone de plus. Le produit principal est une base (formule VI).

$C_{28}H_{21}ON_3$	Calculé C 80,95	H 5,09	N 10,12%
	Trouvé „ 80,69	„ 5,11	„ 10,17%

Son dérivé benzoylé qui a servi à purifier la base:

$C_{42}H_{29}O_3N_3$	Calculé C 80,88	H 4,68	N 6,73%
	Trouvé „ 80,05	„ 4,59	„ 6,76%

Dérivé obtenu en diazotant la base et en chauffant la solution, ce qui provoque le remplacement du groupe aminé par un groupe hydroxyle, réaction qui est accompagnée d'une oxydation (formule VII).

$C_{28}H_{20}O_3N_2$	Calculé C 77,76	H 4,66	N 6,48%
	Trouvé „ 77,33	„ 4,77	„ 6,95%

¹⁾ Helv. 23, 409 (1940).

Les deux colorants azoïques obtenus, le premier en copulant avec du naphтол l'amine VI diazotée et le second en copulant le sel de diazonium qui a subi une oxydation, donnent les résultats suivants:

$C_{38}H_{26}O_2N_4$	Calculé C 79,97	H 4,59	N 9,82%
	Trouvé „ 79,88	„ 4,33	„ 10,00%
$C_{38}H_{26}O_3N_4$	Calculé C 77,80	H 4,47	N 9,52%
	Trouvé „ 77,73	„ 4,35	„ 9,40%

RÉSUMÉ.

On met au point les réactions du corps *Dessoulavy* avec le gaz ammoniac, la pyridine et l'aniline. Les résultats obtenus ne concordent pas toujours avec des essais faits antérieurement de différents côtés. La connaissance exacte de la constitution du corps *Dessoulavy* a permis d'attribuer de nouvelles formules aux dérivés obtenus par l'action de l'aniline sur ce corps, les résultats d'analyses ne permettant pas à eux seuls d'éclaircir leur constitution.

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

89. Sur la constitution de l'ambratriène¹⁾

par P. Dietrich, E. Lederer et D. Mercier.

(2 III 54)

La déshydratation de l'ambréine (I), triterpène tricyclique de l'ambre gris, conduit à l'ambratriène (IIa ou IIb)²⁾³⁾. A l'hydrogénation catalytique cet hydrocarbure n'absorbe que deux molécules d'hydrogène et donne le tétrahydro-ambratriène (IVa ou IVb). Etant donné que les deux doubles liaisons de l'ambréine (I) sont facilement hydrogénables, la double liaison inerte de l'ambratriène est celle formée par déshydratation de l'ambréine. L'inertie à l'hydrogénation de cette double liaison semble indiquer qu'elle est tétrasubstituée (comme dans IVa).

Dans leur mémoire sur une synthèse partielle de l'ambratriène, *Dürst, Jeger & Ruzicka*⁴⁾ attribuent à cet hydrocarbure la formule IIb et envisagent d'en fournir la preuve dans un mémoire à venir. Pour la synthèse de l'ambratriène les auteurs zurichois se servent d'un acide $C_{17}H_{28}O_2$, F. 122–123°, obtenu par *Ruzicka & Lardon*²⁾ à partir de l'ambréinolide (III); ils proposent la formule Vb pour cet acide.

¹⁾ 18e communication sur la chimie de l'ambre gris; 17e communication: *R. E. Wolff*, C. r. **238**, 1041 (1954).

²⁾ *L. Ruzicka & F. Lardon*, *Helv.* **29**, 912 (1946).

³⁾ *E. Lederer, F. Marx, D. Mercier & G. Pérot*, *Helv.* **29**, 1354 (1946); nous avons montré dans ce travail que l'ambratriène se trouve tel que dans les extraits d'ambre gris.

⁴⁾ *O. Dürst, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 46 (1949).