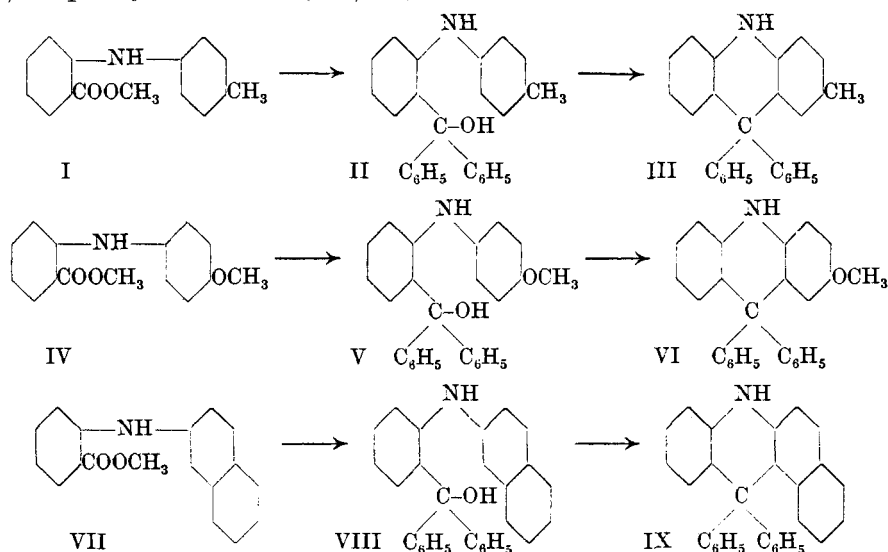


71. Synthèses dans la classe des carbazines VII¹⁾

par Henri Goldstein et Gérald Huser.

(18 III 44)

En traitant le N-p-tolyl-anthranilate de méthyle (I) par le bromure de phénylmagnésium, nous avons obtenu le 2-p-tolylamino-triphenylcarbinol (II); sous l'action de l'acide chlorhydrique, ce composé perd facilement une molécule d'eau et se transforme en 2-méthyl-9,9-diphényl-carbazine (III).



De même, le N-[p-méthoxy-phényl]-anthranilate de méthyle (IV), traité par le bromure de phénylmagnésium, se transforme en 2-[p-anisidino]-triphenylcarbinol (V), qui donne, par perte d'une molécule d'eau, la 2-méthoxy-9,9-diphényl-carbazine (VI).

En soumettant le N- β -naphtyl-anthranilate de méthyle (VII) aux mêmes réactions, nous avons obtenu successivement le 2- β -naphtylamino-triphenylcarbinol (VIII) et la 9,9-diphényl-1,2-benzo-carbazine (IX).

Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

N-p-Tolyl-anthranilate de méthyle (I).

On chauffe à reflux pendant dix à douze heures 25 gr. d'acide N-p-tolyl-anthranilique ou 4'-méthyl-diphénylamine-2-carboxylique²⁾, 500 cm³ d'alcool méthylique et 25 cm³

¹⁾ VIe communication: Helv. 11, 486 (1928).

²⁾ Ullmann, A. 353, 325 (1907).

d'acide sulfurique concentré, puis on distille l'alcool en excès et ajoute une solution aqueuse de carbonate de sodium; l'éther-sel précipite sous forme huileuse; on reprend par l'éther, lave la solution étherée avec du carbonate de sodium dilué et sèche avec du sulfate de sodium anhydre; par évaporation du dissolvant, l'éther-sel cristallise¹⁾. Rendement: 75%. On recristallise dans l'éther de pétrole.

Tables incolores, fondant à 48,5°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, plus difficilement dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,684 mgr. subst. ont donné 0,189 cm³ N₂ (21°, 754 mm.)

C₁₅H₁₅O₂N Calculé N 5,81 Trouvé N 5,91%

2-p-Tolylamino-triphénylcarbinol (II).

On prépare, de la façon habituelle, une solution de bromure de phénylmagnésium à partir de 60 gr. de bromobenzène, 125 cm³ d'éther anhydre, 9 gr. de magnésium et une trace d'iode; on ajoute alors, par petites portions, 15 gr. de p-tolyl-anthranilate de méthyle dissous dans un peu d'éther anhydre, puis on chauffe à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, on verse le mélange sur de la glace additionnée d'acide acétique, puis on élimine l'éther, un peu de bromobenzène inaltéré et de diphenyle par entraînement à la vapeur; le résidu, constitué par le carbinol brut, est essoré et séché. On purifie par dissolution dans le benzène, ébullition avec du noir animal, filtration, puis adjonction d'éther de pétrole jusqu'à début de précipitation. Rendement: 75—80%.

Petits prismes incolores, fondant à 164,5°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial, très peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,609 mgr. subst. ont donné 0,119 cm³ N₂ (21,5°, 754 mm.)

C₂₆H₂₃ON Calculé N 3,83 Trouvé N 3,79%

2-Méthyl-9,9-diphényl-carbazine²⁾ (III).

On chauffe à l'ébullition une solution concentrée de 2-p-tolylamino-triphénylcarbinol dans l'acide acétique glacial³⁾ et ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré; la carbazine précipite immédiatement. Rendement: 95%. On purifie par ébullition de la solution benzénique avec du noir animal, puis adjonction d'éther de pétrole jusqu'à début de précipitation.

Aiguilles incolores, fondant à 217°, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'éther de pétrole.

5,182 mgr. subst. ont donné 17,000 mgr. CO₂ et 2,880 mgr. H₂O

3,162 mgr. subst. ont donné 0,114 cm³ N₂ (23°, 757 mm.)

C₂₈H₂₁N Calculé C 89,87 H 6,10 N 4,03%

Trouvé „ 89,47 „ 6,22 „ 4,14%

N-[p-Méthoxy-phényl]-anthranilate de méthyle (IV).

Nous avons étherifié l'acide N-[p-méthoxy-phényl]-anthranilique ou 4'-méthoxy-diphénylamine-2-carboxylique⁴⁾ d'après le mode opératoire décrit plus haut pour la pré-

¹⁾ La même méthode permet d'obtenir le *N-phényl-anthranilate de méthyle*, avec un rendement de 80 à 90%. P. de f. 58,5°. Baeyer et Villiger, B. 37, 3201 (1904), et Craig, Am. Soc. 57, 198 (1935), utilisent pour l'éthérification l'acide chlorhydrique gazeux; nous préférons ici l'acide sulfurique concentré, car son emploi est beaucoup plus commode.

²⁾ La nomenclature et la numérotation sont conformes au schéma indiqué Helv. 2, 385 (1919). D'après la nomenclature utilisée dans le traité de Beilstein, la désignation serait: 2-méthyl-9,9-diphényl-9,10-dihydro-acridine.

³⁾ Pour la préparation de la 9,9-diphényl-carbazine ou 9,9-diphényl-9,10-dihydro-acridine, Baeyer et Villiger, B. 37, 3202 (1904), utilisent comme dissolvant l'alcool méthylique; or, aussi dans ce cas, l'acide acétique glacial est préférable, selon une observation restée inédite de Kehrman et Tschui.

⁴⁾ Borsche, Runge et Trautner, B. 66, 1316 (1933).

paration du p-tolyl-anthranilate de méthyle. Rendement: 75%. On recristallise dans l'éther de pétrole.

Prismes incolores, fondant à 53,5°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, plus difficilement dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,721 mgr. subst. ont donné 0,184 cm³ N₂ (23°, 755 mm.)

C₁₅H₁₅O₃N Calculé N 5,45 Trouvé N 5,86%

2-[p-Anisidino]-triphénylcarbinol (V).

Nous avons obtenu ce composé à partir du [p-méthoxy-phényl]-anthranilate de méthyle en opérant comme il a été indiqué plus haut pour la synthèse du 2-p-tolylamino-triphényl-carbinol. Rendement: 75%.

Paillettes incolores, fondant à 123°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

4,372 mgr. subst. ont donné 0,138 cm³ N₂ (19°, 751 mm.)

C₂₆H₂₃O₂N Calculé N 3,67 Trouvé N 3,65%

2-Méthoxy-9,9-diphényl-carbazine¹⁾ (VI).

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition une solution concentrée de 2-[p-anisidino]-triphényl-carbinol dans l'acide acétique glacial, il se produit une transformation partielle en carbazine, qui précipite; pour compléter la réaction, on ajoute à la solution bouillante quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Rendement: 95%. On purifie par ébullition de la solution benzénique avec du noir animal, puis adjonction de ligroïne jusqu'à début de précipitation.

Aiguilles et paillettes incolores, fondant à 213—214°, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

5,316 mgr. subst. ont donné 16,670 mgr. CO₂ et 2,760 mgr. H₂O

3,715 mgr. subst. ont donné 0,128 cm³ N₂ (21,5°, 757 mm.)

C₂₃H₂₁ON Calculé C 85,91 H 5,83 N 3,87%
Trouvé „ 85,53 „ 5,81 „ 3,98%

N-β-Naphtyl-anthranilate de méthyle (VII).

Nous avons éthérifié l'acide N-β-naphtyl-anthranilique²⁾ d'après le mode opératoire décrit plus haut pour la préparation du p-tolyl-anthranilate de méthyle. Rendement: 65—70%. Le produit huileux cristallise par dissolution dans l'éther de pétrole, filtration et évaporation du dissolvant. On recristallise, à plusieurs reprises, dans l'éther de pétrole.

Tables incolores, fondant à 53°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,102 mgr. subst. ont donné 0,137 cm³ N₂ (22°, 751 mm.)

C₁₅H₁₅O₃N Calculé N 5,05 Trouvé N 5,05%

2-β-Naphtylamino-triphénylcarbinol (VIII).

On obtient ce composé à partir du β-naphtyl-anthranilate de méthyle en opérant de la même manière que pour les carbinols précédents. Rendement: 75%.

Paillettes incolores, fondant à 132—133°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial, très peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,839 mgr. subst. ont donné 0,118 cm³ N₂ (19°, 751 mm.)

C₂₉H₂₃ON Calculé N 3,49 Trouvé N 3,55%

¹⁾ La désignation conforme à la nomenclature du traité de Beilstein est: 2-méthoxy-9,9-diphényl-9,10-dihydro-acridine.

²⁾ Ullmann, A. 355, 350 (1907). Ainsi que cet auteur l'a déjà constaté, la condensation de l'acide o-chloro-benzoïque avec la β-naphtylamine doit être effectuée en présence d'un grand excès de carbonate de potassium, afin d'éviter la formation d'une grande quantité d'un colorant rouge.

*9,9-Diphényl-1,2-benzo-carbazine*¹⁾ (IX).

La cyclisation du 2- β -naphtylamino-triphénylcarbinol a été effectuée d'après la même méthode que celle des carbinols précédents. Rendement: 90—95%. On purifie comme dans les cas décrits plus haut.

Petits cristaux incolores, fondant à 260—261°, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

4,286 mgr. subst. ont donné 14,235 mgr. CO₂ et 2,180 mgr. H₂O

3,955 mgr. subst. ont donné 0,121 cm³ N₂ (27°, 752 mm.)

C ₂₉ H ₂₁ N	Calculé C 90,82	H 5,52	N 3,66%
	Trouvé „ 90,58	„ 5,69	„ 3,44%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

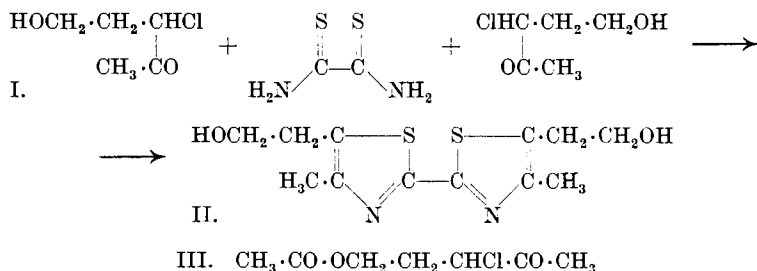
72. Synthese und Konstitution des Vitachroms

von P. Karrer und M. C. Sanz.

(20. III. 44.)

Für Vitachrom, die intensiv blau fluoreszierende Substanz, die sich bei der Bestrahlung des 4-Methyl-5-oxyäthyl-2-chlorthiazols mit ultravioletttem Licht bildet, hatten wir kürzlich²⁾ die Formel des 4,4'-Dimethyl-5,5'-[β -oxyäthyl]-2,2'-dithiazolyls (II) als wahrscheinlich aufgestellt. Diese konnte nunmehr durch eine eindeutig verlaufende Synthese bewiesen werden.

Diese beruht auf der Kondensation von Rubeanwasserstoff (Dithiooxalsäure-amid) mit [α -Chlor- γ -oxypropyl]-methylketon I, wobei Vitachrom (II) entsteht. Es gelingt auch, Vitachrom-diacetat aus [α -Chlor- γ -acetoxypropyl]-methylketon (III) und Rubeanwasserstoff darzustellen.



¹⁾ La désignation conforme à la nomenclature du traité de Beilstein est: *9,9-diphényl-9,10-dihydro-1,2-benzo-acridine*.

²⁾ Helv. **26**, 1778 (1943).