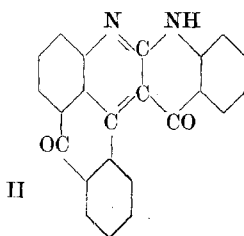
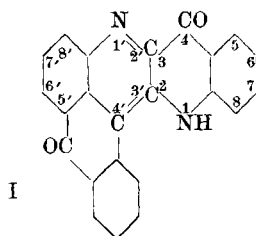


98. Synthèse de nouveaux dérivés anthroniques

par Henri de Diesbach et Alphonse Miserez.

(17 VIII 47)

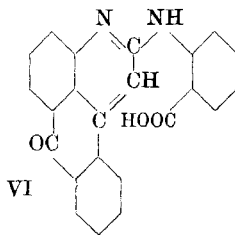
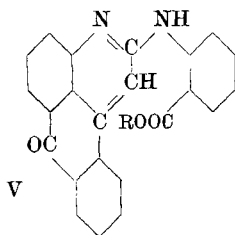
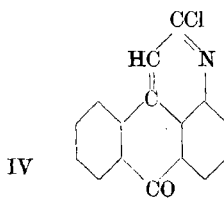
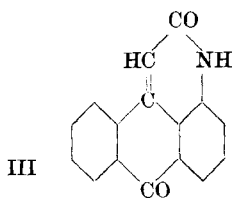
En 1926, *Th. Posner et Hofmeister*¹⁾ proposèrent pour le jaune d'indigo 3 G, découvert par *G. Engi* en 1913, la formule I. Son isomère possède la formule II.



I. [Benzoylène-5',4'-(quinoléino-2',3':3,2)]-quinolone-4

II. [Benzoylène-5',4'-(quinoléino-2',3':2,3)]-quinolone-4.

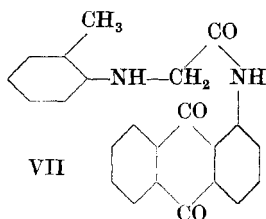
La formule proposée par les deux auteurs précités ne peut plus, au vu de recherches plus récentes, être admise pour le jaune d'indigo 3 G, cependant il pouvait être intéressant de synthétiser les deux dérivés. La synthèse du produit II est assez facile: On transforme l'anthrapyridone (III) par le pentachlorure de phosphore en chloro-2'-pyridino-anthrone²⁾ (IV), on remplace le chlore par le reste de l'ester anthranilique (V), on saponifie l'ester obtenu en acide (VI) et on cyclise cet acide par l'anhydride acétique ce qui fournit le dérivé cherché II.



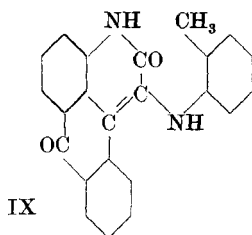
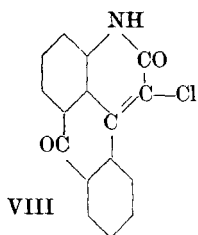
¹⁾ B. 59, 1827 (1926).

²⁾ Höchst, D.R.P. 256297; Frdl. 11, 579.

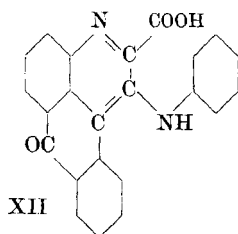
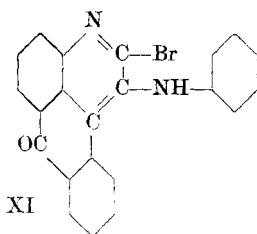
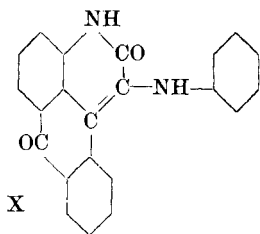
La synthèse du dérivé I a été plus difficile. Une première série d'essais consistant à condenser la chloracétyl-amino-anthraquinone avec la toluidine ou l'acide anthranilique, pour obtenir des dérivés du type VII, que l'on aurait pu subséquemment cycliser, a échoué.



Nous nous sommes alors servis de la chloro-3'-anthrapyridone (VIII) que l'on prépare par chloruration de l'anthrapyridone en solution nitrobenzénique¹⁾. En échangeant l'atome de chlore contre l'o-toluidine nous avons obtenu le dérivé IX. La cyclisation espérée entre le groupement méthylique et le groupement carbonyle n'a pas pu être effectuée.



Nous avons alors condensé le dérivé VIII avec de l'aniline ce qui fournit le dérivé X, on transforme ce dernier par l'action du penta-bromure de phosphore en bromo-2'-anilino-3'-pyridino-anthrone (XI). En solution de quinoléine ce dernier produit donne avec du cyanure de cuivre, avec de très mauvais rendements, le nitrile attendu que l'on saponifie en acide (XII). Cet acide donne, par l'action du chlorure de thionyle en solution nitrobenzénique, le dérivé anthrapyridonique proposé par *Th. Posner* comme formule du jaune d'indigo 3 G. Ce sont des cristaux bruns fondant au-dessus de 330°, leur cuve orangée n'a aucune affinité pour la fibre végétale.



¹⁾ *Bayer et Co.*, D.R.P. 264010; *Frld.* 11, 580.

Partie expérimentale.

A. Synthèse du dérivé anthronique de formule II.

1° Ester de la (o-carboxy-anilino)-2'-pyridino-anthrone (V).

On chauffe pendant 3 heures, à 170°, un mélange de 8 gr. du dérivé halogéné IV, de 60 gr. d'ester éthylique de l'acide anthranilique, de 3,2 gr. d'acétate de sodium anhydre et de 1,6 gr. d'iodure de cuivre. On essore après refroidissement, on lave le résidu à l'éther, à l'ammoniaque, à l'eau et à l'alcool et on le sèche. Après cristallisation dans le nitrobenzène et dans le monochlorobenzène on obtient 6—7 gr. de produit réactionnel sous forme de cristaux jaune or fondant à 285°.

0,1117 gr. subst. ont donné 0,3118 gr. CO₂ et 0,0449 gr. H₂O

0,1629 gr. subst. ont donné 10,8 cm³ N₂ (12°, 714 mm.)

C₂₅H₁₈O₃N₂ Calculé C 76,13 H 4,60 N 7,10%

Trouvé „ 76,18 „ 4,50 „ 7,46%

Si l'on remplace l'ester éthylique par l'ester méthylique de l'acide anthranilique on obtient également des cristaux jaune or fondant à 284°.

0,1169 gr. subst. ont donné 7,7 cm³ N₂ (13°, 705 mm.)

C₂₄H₁₆O₃N₂ Calculé N 7,37 Trouvé N 7,28%

2° (o-Carboxy-anilino)-2'-pyridino-anthrone (VI).

La saponification des esters précédents présente quelques difficultés. On procède de préférence de la façon suivante:

On dissout 5 gr. de potassium dans 100 gr. d'alcool et on ajoute à cette solution 5 gr. de produit original. On chauffe ensuite, en agitant bien, à 100—120° jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'alcool. On verse la masse dans 300 cm³ d'eau, filtre à chaud de quelques impuretés et on précipite l'acide par adjonction d'acide minéral. Après cristallisation dans le chlorobenzène on obtient des cristaux orangés fondant à 276° avec décomposition.

0,1800 gr. subst. ont donné 12,1 cm³ N₂ (13°, 717,5 mm.)

C₂₃H₁₄O₃N₂ Calculé N 7,65 Trouvé N 7,57%

3° [Benzoylène-5',4'-(quinoléino-2',3':2,3)]-quinolone-4 (II).

On introduit 4 gr. de l'acide précédent dans 50 gr. d'anhydride acétique, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe pendant 40 minutes. On décompose l'anhydride par adjonction de 20 cm³ d'eau et on essore. Après cristallisation dans le nitrobenzène on obtient des cristaux orangés fondant à 290°. Leur cuve est orangée et n'a pas d'affinité pour la fibre.

0,2003 gr. subst. ont donné 0,5816 gr. CO₂ et 0,0720 gr. H₂O

0,1818 gr. subst. ont donné 13,4 cm³ N₂ (14°, 696 mm.)

C₂₃H₁₂O₂N₂ Calculé C 79,30 H 3,47 N 8,04%

Trouvé „ 79,23 „ 4,02 „ 8,03%

B. Synthèse du dérivé anthronique de formule I.

1° (o-Toluidino-acétamino)-1-anthraquinone (VII).

On chauffe pendant 3 heures à 140°, 10 gr. de 1-chloracétylamino-anthraquinone et 60 gr. d'o-toluidine. Après refroidissement on reprend la masse par de l'acide chlorhydrique dilué et on cristallise le résidu dans de l'acide acétique glacial ou dans le chlorobenzène. On obtient des cristaux jaunes fondant à 163°.

0,1722 gr. subst. ont donné 11,85 cm³ N₂ (14°, 713 mm.)

C₂₃H₁₈O₃N₂ Calculé N 7,56 Trouvé N 7,68%

2° *Ester méthylique de la (o-carboxy-anilino-acétamino)-1-antraquinone.*

Si l'on remplace, dans l'exemple précédent, la toluidine par l'ester anthranilique on obtient des cristaux jaune or fondant à 241°.

0,1904 gr. subst. ont donné 0,4871 gr. CO₂ et 0,0749 gr. H₂O

0,2459 gr. subst. ont donné 15,1 cm³ N₂ (20,5°, 709,5 mm.)

C₂₄H₁₈O₅N₂ Calculé C 69,56 H 4,38 N 6,76%

Trouvé „ 69,81 „ 4,40 „ 6,67%

Tous les essais de cyclisation entrepris avec les deux produits précédents ont échoué.

3° *Chloro-3'-anthrapyridone (VIII).*

D'après le brevet D.R.P. 260 010, on introduit, en agitant bien, à 120° dans un mélange de 24 gr. d'anthrapyridone et de 800 gr. de nitrobenzène, la quantité de chlore correspondant à une molécule. La suspension devient plus jaune et plus lourde. On l'essore après refroidissement et on la lave avec de l'éther. Par cristallisation dans le nitrobenzène on obtient des aiguilles jaune or fondant au-dessus de 300°.

0,2003 gr. subst. ont donné 0,5020 gr. CO₂ et 0,555 gr. H₂O

0,1791 gr. subst. ont donné 0,0906 gr. AgCl

C₁₆H₈O₂NCl Calculé C 68,22 H 2,86 Cl 12,59%

Trouvé „ 68,39 „ 3,10 „ 12,51%

4° *o-Toluidino-3'-anthrapyridone (IX).*

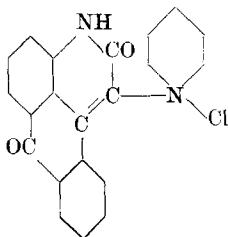
On chauffe, pendant 12 heures à 190°, un mélange de 4 gr. du produit précédent avec 30 gr. d'o-toluidine et 1,2 gr. d'acétate de sodium anhydre. Il ne faut pas ajouter de sels de cuivre qui provoquent l'élimination de l'atome de chlore avec régénération de l'anthrapyridone. Le produit de réaction cristallise par refroidissement. On l'essore, on le lave avec de l'acétone et avec de l'eau. Après cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient des cristaux jaune orangé fondant à 296—297°.

0,1414 gr. subst. ont donné 9,60 cm³ N₂ (12°, 719 mm.)

C₂₃H₁₆O₂N₂ Calculé N 7,95 Trouvé N 7,69%

Le nouveau dérivé résiste à la cyclisation.

D'après un brevet de *Bayer & Co.*¹⁾ on obtient, si l'on chauffe la chloracétylamino-1-antraquinone avec de la pyridine, un dérivé anthronique chloruré auquel est additionné une molécule de pyridine et dans lequel le chlore serait très labile:



Nous avons essayé de faire réagir ce produit avec l'o-toluidine. Les résultats obtenus n'ayant pas correspondu à notre attente nous avons soumis le produit originel à l'analyse et nous avons constaté qu'il ne s'agissait pas d'un dérivé anthronique mais seulement d'un produit d'addition de la pyridine à la chloracétamino-1-antraquinone.

0,1627 gr. subst. ont donné 0,3983 gr. CO₂ et 0,0567 gr. H₂O

0,1415 gr. subst. ont donné 9,50 cm³ N₂ (14°, 708 mm.)

C₂₁H₁₅O₃N₂Cl Calculé C 66,58 H 3,99 N 7,40%

Trouvé „ 66,81 „ 3,90 „ 7,44%

¹⁾ D.R.P. 290984; Frdl. 12, 505.

5° *Anilino-3'-anthrapyridone (X)*.

On chauffe un mélange de 4 gr. du dérivé chloruré VIII, de 30 gr. d'aniline et de 1,2 gr. d'acétate de sodium anhydre pendant 3 heures à l'ébullition. Après refroidissement, on essore et on lave à l'acétone et à l'eau. Après cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient des cristaux orangés fondant à 276°.

0,1695 gr. subst. ont donné 12,60 cm³ N₂ (11°, 713 mm.)

C₂₂H₁₄O₂N₂ Calculé N 8,28 Trouvé N 8,38%

6° *Bromo-2'-anilino-3'-pyridino-anthrone (XI)*.

On suspend 10 gr. du dérivé précédent et 30 gr. de pentabromure de phosphore dans 100 gr. d'o-dichlorobenzène et l'on maintient le mélange pendant 24 heures à 30–40° en agitant fortement et en faisant passer un courant de bioxyde de carbone. On essore et on lave avec de l'alcool et de l'éther. Le produit qui est déjà assez pur peut être cristallisé dans le nitrobenzène ou l'o-dichlorobenzène.

0,1709 gr. subst. ont donné 0,4130 gr. CO₂ et 0,0495 gr. H₂O

0,1329 gr. subst. ont donné 0,0624 gr. AgBr

C₂₂H₁₃ON₂Br Calculé C 65,85 H 3,27 Br 19,92%

Trouvé „ 65,95 „ 3,24 „ 19,98%

7° *Acide anilino-3'-pyridino-anthrone-carboxylique-2' (XII)*.

H. E. Jansen et J. P. Wibaut ont préparé la cyano-2-quinoléine en distillant la bromo-2-quinoléine en présence de cyanure de cuivre. Les rendements sont peu satisfaisants et il se forme aussi l'amide correspondante¹⁾.

Nous avons fait de nombreux essais dans cette direction et nous avons également constaté que, pour notre produit, on obtenait des mélanges de nitrile, d'amide et même d'acide, aussi avons-nous opéré de la façon suivante:

On chauffe dans un bain d'huile, un mélange de 2 gr. du produit XI, de 4 gr. de cyanure de cuivre et de 20 gr. de quinoléine à l'ébullition faible pendant un quart d'heure à une demi-heure. On reprend la masse par de l'acide nitrique très dilué pour éliminer la quinoléine, on essore et lave avec un peu d'eau. La masse brunâtre est reprise à chaud par de l'acide nitrique à 18% pour détruire le cyanure en excès. On dissout le résidu dans de l'acide sulfurique à 80% sur le bain-marie, on ajoute à la solution refroidie un excès de nitrite de sodium sec et remet sur le bain-marie pendant 2 à 3 heures. Après refroidissement on introduit un peu de glace pilée et on essore l'acide qui a précipité. Il est soluble dans l'hydrogénocarbonate de sodium. Il cristallise dans le nitrobenzène et donne des cristaux bruns fondant à 290° avec effervescence.

0,1510 gr. subst. ont donné 10,00 cm³ N₂ (11°, 705,5 mm.)

C₂₃H₁₄O₃N₂ Calculé N 7,65 Trouvé N 7,39%

8° [*Benzoylène-5',4'-(quinoléino-2',3':3,2)]-quinolone-4 (I)*.

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant ascendant, pendant 30 à 40 minutes, un mélange de 2 gr. de l'acide précédent, de 30 gr. de chlorure de thionyle et de 100 gr. de nitrobenzène. Le produit entre en solution. On distille dans le vide le chlorure de thionyle et la plus grande partie du nitrobenzène. Dans la solution restante (15–20 cm³) le produit réactionnel se dépose et on le recristallise dans très peu de nitrobenzène. Le nouveau dérivé forme des cristaux bruns fondant au-dessus de 330°. Leur cuve orangée n'a aucune affinité pour la fibre. Le rendement de l'opération est bon mais comme la préparation de l'acide décrite plus haut ne donne que des rendements de 10% environ ce mode de procéder, le seul qui conduisit au but, reste précaire.

0,1471 gr. subst. ont donné 10,20 cm³ N₂ (10°, 708,5 mm.)

C₂₃H₁₂O₂N₂ Calculé N 8,04 Trouvé N 7,78%

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

¹⁾ R. 56, 709 (1937).