

s'est attaché à préparer des dérivés de la phénylamino-3-quinoléine contenant si possible un groupement carboxylique en position 2 et qui seraient susceptibles d'être benzoylés sur le groupe iminogène. L'expérience a montré que la présence d'un groupement benzoyle ou benzyle sur l'azote secondaire, ou bien provoquait l'élimination du groupement carboxylique, ou bien empêchait la formation de dérivés quinoléiques. Le but proposé n'a donc pas pu être atteint.

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

### 103. Etude des dérivés benzoylés de l'indigo VIII<sup>1)</sup>

par Henri de Diesbach, Erich Heppner et Yves Siegwart.

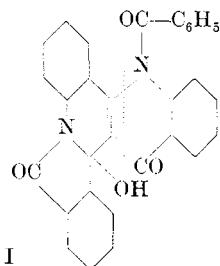
(9 III 48)

Les différents auteurs qui ont cherché à établir une formule plausible pour le corps „Dessoulavy“, le jaune Höchst R, le jaune Höchst U et le jaune d'indigo 3 G Ciba, ont admis les deux postulats suivants:

1<sup>o</sup> Le noyau phényle d'un reste benzoyle du N-benzoyl-indigo forme un cycle en se soudant à un atome de carbone du squelette de l'indigo.

2<sup>o</sup> Les noyaux indoliques de l'indigo se transforment en noyaux quinoléiques.

Cette seconde supposition est, comme nous le montrerons, inexacte. Quant à la première, on admet que la cyclisation se fait sur un des carbones médians de l'indigo. L'un de nous a, avec la collaboration de E. de Bie et F. Rubli<sup>2)</sup>, admis que cette cyclisation se faisait avec le carbone le plus éloigné du groupement benzoyle (noyau hexagonal), tandis que E. Hope, R. W. Kersey et D. Richter<sup>3)</sup> admettaient une cyclisation avec le carbone médian le plus rapproché (noyau pentagonal). Ces auteurs proposèrent en conséquence pour le jaune Höchst R la formule suivante:

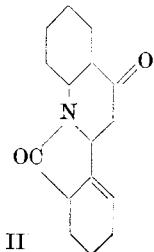


<sup>1)</sup> VIIme communication, Helv. **26**, 1869 (1943).

<sup>2)</sup> Helv. **17**, 113 (1934).

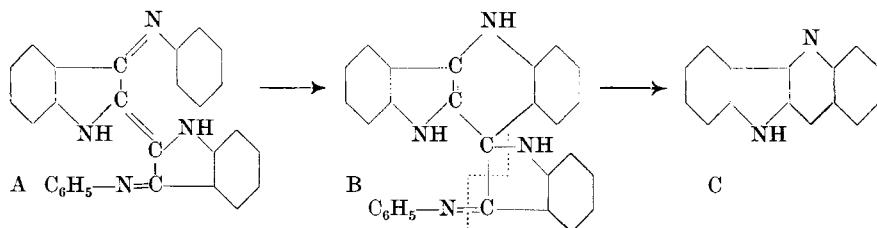
<sup>3)</sup> Soc. **1933**, 1001.

*E. Hope et J. S. Anderson*<sup>1)</sup> en déduisaient une formule analogue pour le jaune Höchst U qu'il est inutile de rappeler ici. En effet, ces auteurs basaient leur argumentation sur le fait que le jaune Höchst R est scindé par l'alcali à 10% à l'ébullition en acide benzoïque, acide anthranilique et en un lactame auquel ils attribuaient la formule suivante:



Or, l'un de nous a, avec la collaboration de *G. Rey-Bellet* et de *Tao-Shing Kiang*<sup>2)</sup> synthétisé le lactame II et montré qu'il n'était en aucune façon identique au produit obtenu dans la dégradation alcaline du jaune Höchst R.

Il existe dans la chimie de l'indigo un précédent comparable à la réaction qui nous occupe. *E. Grandmougin* et *E. Dessoulavy*<sup>3)</sup> ont montré que le dianile de l'indigo (A) donne immédiatement en solution acide, un reste d'aniline se soudant au carbone médian de l'indigo qui en est *le plus éloigné*, un dérivé indolo-quinoléique (B); l'hydrogène du carbone de soudure passe alors à l'atome d'azote:



Dans la fusion alcaline, le nouveau dérivé se scinde pour donner de l'aniline, de l'acide anthranilique et l'indolo-3',2':2,3-quinoléine (C); l'hydrogène qui se trouvait à l'azote du noyau quinoléique passe au carbone qui est en position 4.

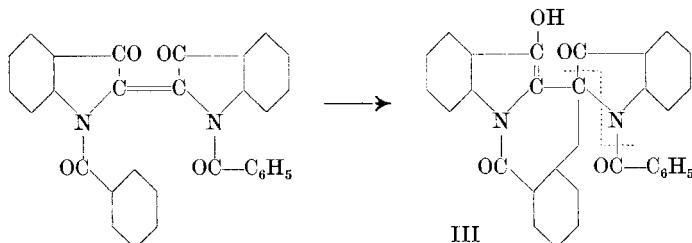
La transformation, par l'action du chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc, du dibenzoyl-indigo qui se forme primairement, en jaune Höchst R ressemble absolument à la transformation

<sup>1)</sup> Soc. 1936, 1474.

<sup>2)</sup> Helv. 26, 1869 (1943).

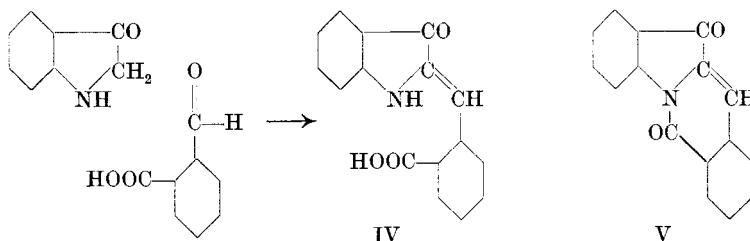
<sup>3)</sup> B. 42, 3637 (1909); *E. Dessoulavy*, thèse Zurich (1909).

du dianile en solution acide et conduit pour le jaune Höchst à la formule III:



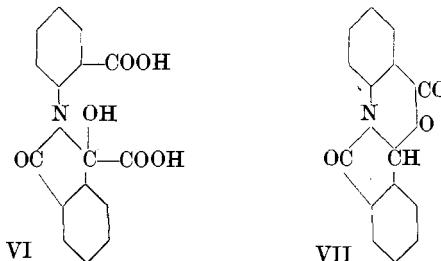
La soudure se fait avec le carbone médian le plus éloigné et l'hydrogène devenu libre se transporte sur le groupe carbonyle avec modification des doubles liaisons, cas analogue à celui du dianile de l'indigo. Il est à noter que le jaune Höchst R contient un hydrogène actif et qu'il peut être monobenzoylé. Nous reviendrons plus bas sur ce fait.

D'après la formule III, la dégradation alcaline du jaune Höchst R donnerait de l'acide benzoïque, de l'acide anthranilique et un lactame de formule V. Ce lactame a été synthétisé de la façon suivante: On condense l'indoxyle avec de l'acide o-phthalaldéhydique, ce qui conduit à l'acide IV. Cet acide, de couleur rouge, se cyclise très facilement en un lactame V de couleur jaune. Ce lactame s'est montré en tous points identique au lactame décrit par *E. Hope* et ses collaborateurs, ce qui justifie pleinement la formule III proposée pour le jaune Höchst R.



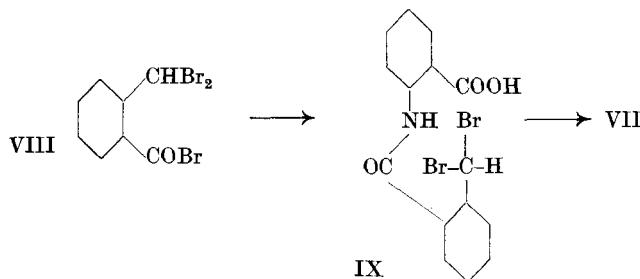
Comme dans la dégradation alcaline du produit B, l'hydrogène passe au carbone devenu libre avec changement des doubles liaisons.

Une question devait encore être mise au clair. Les auteurs anglais avaient admis pour leur lactame la formule II en s'appuyant sur son produit d'oxydation auquel ils donnaient la formule VI, celui-ci donnant, par perte d'anhydride carbonique, le dérivé VII qui, par oxydation subséquente, donnait de l'acide phtaloyl-anthranilique.

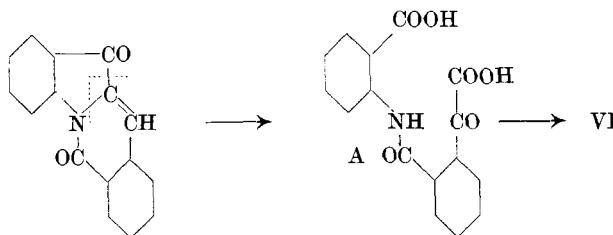


Comme ces formules étaient sujettes à caution, nous avons synthétisé le dérivé VII de la façon suivante:

On bromure le chlorure de l'acide o-toluylique ce qui conduit au dérivé VIII, on condense ce dernier à froid avec de l'acide anthranilique. Le produit IX ainsi obtenu se transforme immédiatement par chauffage à haute température en lactone VII.



Les formules du lactame V et de son produit d'oxydation VII étant certaines, il faut se demander quel est le schéma d'après lequel l'oxydation a lieu. Il faut admettre que le noyau pyrrolique est scindé et qu'il se forme intermédiairement un dérivé de la formule A qui reforme un cycle par passage de l'atome d'hydrogène de l'azote au groupement carbonyle.



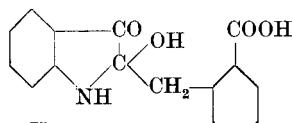
On peut se demander si la liaison éthylénique peut, par oxydation, donner une chaîne  $-CO-COOH$ . Cela semble à première vue improbable, mais nous montrerons plus bas qu'une molécule d'eau peut, en présence d'alcali, s'additionner à la double liaison du lactame. Un même phénomène n'est pas exclu ici et ce serait une chaîne

$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$  qui aurait été oxydée en  $-\text{CO}-\text{COOH}$  ce qui est admissible.

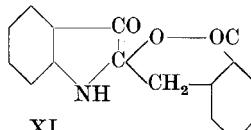
E. Hope et ses collaborateurs ont remarqué que si l'on chauffe le lactame V en solution de potasse caustique à 15% à 140° en autoclave, il se transforme en un acide incolore  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , fondant à 237°. On obtient le même produit si l'on dégrade le jaune Höchst R dans les mêmes conditions.

Les auteurs anglais ne donnent aucune indication sur la constitution de ce produit. Quoique sa formule brute corresponde à l'acide rouge IV, il en est totalement différent. Ils ont, par contre, constaté que l'on peut méthylérer un groupement hydroxyle pour obtenir un dérivé fondant à 183—184° encore soluble dans l'hydrogénocarbonate de sodium, dérivé auquel ils attribuent la formule  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . En méthylant plus fortement ils obtiennent un ester de formule  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$  fondant à 98°. La présence d'une molécule d'eau dans cet ester nous semblait sujette à caution et nous l'avons chauffé dans le vide à 150°, puis ensuite distillé dans le vide. L'ester est resté absolument inchangé. Il ne peut donc être question d'eau de cristallisation ni dans cet ester, ni dans l'acide correspondant. Nous avons ensuite constaté que le prétendu acide de formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  n'est pas soluble dans l'hydrogénocarbonate de sodium; il se dissout par contre dans le carbonate de sodium à chaud et dans la soude caustique à froid. On est en présence d'une lactone. En effet, si l'on acidule très prudemment la solution obtenue par dissolution de la lactone dans la soude caustique, il ne se forme que très peu ou même pas de précipité. On agite la solution avec de l'éther et l'on obtient, par évaporation à froid de l'éther, un acide de formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$  qui perd une molécule d'eau vers 190° pour se lactoniser et fondre alors à 237°.

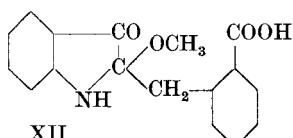
Nous proposons pour tous ces nouveaux dérivés les formules suivantes:



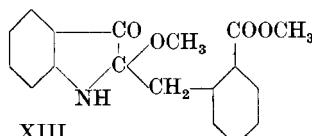
$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$  (perd  $\text{H}_2\text{O}$  à 190°)



$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (F. 237°)



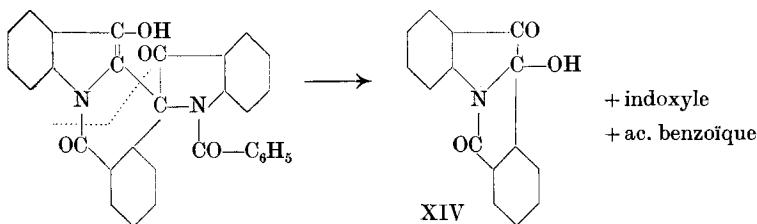
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (F. 183—184°)



$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  (F. 98°)

On doit admettre que le lactame V, sous l'action de l'alcali, additionne, avant ou après sa décyclisation, une molécule d'eau à sa double liaison. Cette hypothèse est appuyée par le fait suivant: Si l'on soumet le lactame V ou la lactone XI à la fusion alcaline, on obtient une molécule d'acide anthranilique et une molécule d'acide o-toluylique. Il y a eu scission du noyau indolique et l'acide homophtalique qui aurait dû se former se transforme, fait connu, par perte d'anhydride carbonique en acide o-toluylique. S'il n'y avait pas dans la position admise, un groupement  $-\text{CH}_2-$ , mais un groupement  $-\text{CH}=$  ou  $-\text{CHOH}-$ , on devrait obtenir, soit de l'acide phtalique, soit de l'acide benzoïque par décarboxylation partielle de l'acide phtalique. La présence d'un groupement  $-\text{CH}_2-$  a également été constatée par la détermination des hydrogènes actifs: le produit XIII contient deux hydrogènes actifs, le produit XII en contient trois et le produit X en contient quatre. On en doit conclure qu'un des hydrogènes du groupement méthylénique est actif (voir la partie expérimentale pour de plus amples détails).

La formule III que nous avons proposée pour le jaune Höchst R est encore confirmée par la constatation suivante: lorsque l'on effectue la dégradation du jaune Höchst R par de l'alcali à 15% en autoclave à 145°, il arrive quelquefois que le produit réactionnel n'est pas complètement dissous. Il reste au fond de l'autoclave une masse jaune qui n'est qu'en partie du produit originel. Si l'on reprend ce résidu par de l'acide acétique glacial bouillant, qui dissout très peu le jaune Höchst R, on obtient, après évaporation du dissolvant, un produit jaune clair que l'on peut cristalliser dans l'acétate d'éthyle. Il fond à 218° et correspond à la formule  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . On peut admettre qu'il s'agit d'un produit de dégradation du jaune Höchst R, formé d'après le schéma:



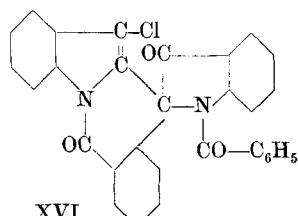
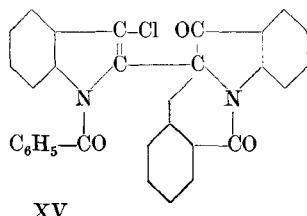
Les propriétés de ce nouveau produit rappellent celles des indo-xanthines. L'ester de l'acide indoxanthique a été préparé par *A. von Baeyer*<sup>1)</sup> par oxydation de l'ester de l'acide indoxyl-carboxylique-2.

Soumis à la fusion alcaline, le nouveau dérivé a donné de l'indigo, de l'acide anthranilique et de l'acide benzoïque.

<sup>1)</sup> B. 15, 775 (1882).

Comme nous l'avons dit plus haut, le jaune Höchst R peut être benzoylé. Ce dérivé est identique avec le corps que *Th. Posner* appelait „Xyolkörper“ et dont il ne connaissait pas la constitution<sup>1)</sup>. Cet auteur avait préparé ce dérivé en chauffant pendant plusieurs heures un mélange d'indigo, de xylène et de chlorure de benzoyle en présence d'un peu de poudre de cuivre. Or, nous avons constaté que si l'on met en présence les trois premiers ingrédients, sans poudre de cuivre, l'indigo reste en majeure partie inchangé, il se forme de minimes quantités de dibenzoyl-indigo mais il n'y a aucune cyclisation. La poudre de cuivre a donc pour effet de provoquer la cyclisation du noyau phényle du groupement benzoyle avec le carbone médian de l'indigo, à une température beaucoup plus basse que cela n'est le cas dans les préparations usuelles. On sait que la préparation du jaune d'indigo 3 G de *G. Engi* se fait dans le nitrobenzène à 160° en présence de poudre de cuivre<sup>2)</sup>. Il est plus que probable qu'ici aussi, le cuivre favorise la cyclisation.

En dernier lieu nous nous sommes occupés du „corps *Dessoulavy*“. On sait que ce produit se forme lorsqu'on chauffe de l'indigo avec du chlorure de benzoyle à une température voisine de l'ébullition. La formule de ce corps est C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl et il se transforme en jaune Höchst R par l'action de l'acide sulfurique concentré qui provoque l'échange de l'atome de chlore par un groupement hydroxyle. La plupart des auteurs ont admis pour le corps *Dessoulavy* une formule analogue à celle du jaune Höchst R, en remplaçant OH par Cl. Cependant, l'un de nous a, avec la collaboration de *O. Jacobi* et *C. Taddei*<sup>3)</sup>, admis pour le corps *Dessoulavy* une autre formule (XV). On a donc abandonné l'idée de la transformation des noyaux indoliques en noyaux quinoléiques, pour admettre la cyclisation avec l'atome de carbone médian le plus rapproché du groupement benzoyle, ceci en conformité avec l'hypothèse de *Hope* qui n'était alors pas encore réfutée. Il faut, à l'heure actuelle, admettre pour le corps *Dessoulavy* la formule XVI. On obtient en effet le jaune Höchst R à partir du corps *Dessoulavy*, non seulement par l'action de l'acide sulfurique concentré, mais aussi, comme nous l'indiquerons plus bas, par l'action du benzoate d'argent.



<sup>1)</sup> B. 62, 2161 (1929).

<sup>2)</sup> D.R.P. 259 145; C. 1913, I, 1743.

<sup>3)</sup> Helv. 23, 469 (1940).

Une révision complète de toute cette question est à l'étude.

Au vu de la certitude de la formule du jaune Höchst R, on serait tenté d'établir de nouvelles formules pour les jaunes Höchst U et d'indigo 3G Ciba. Nous préférons attendre qu'une synthèse nous donne une certitude absolue dans ce domaine où tant d'erreurs ont été commises par des déductions trop hâtives.

### Partie expérimentale.

#### 1<sup>o</sup> Lactame de l'*(o-carboxy-benzylidène)-2-indoxyle* (V).

On dissout 8 gr. d'acide o-phtalaldéhydique dans 40 cm<sup>3</sup> d'éthanol à l'ébullition. On ajoute une suspension de 6 gr. d'indoxyle<sup>1)</sup> dans 20 cm<sup>3</sup> d'éthanol chaud et quelques gouttes de pipéridine. La masse est tenue pendant une demi-heure à l'ébullition. On dilue la solution rougeâtre avec de l'eau, on distille l'alcool et on laisse refroidir. L'acide formé (IV) se précipite sous forme d'une masse rouge vif. Après l'avoir essoré sur le trituration avec une solution froide d'hydrogénocarbonate de sodium, on filtre d'un peu d'indigo formé et on acidule la solution par de l'acide acétique dilué. Le rendement est de 6 gr.

Cet acide n'a pu être purifié pour l'analyse, car il se cyclise partiellement si on le chauffe dans des dissolvants organiques; il se cyclise même si on chauffe sa solution faiblement alcaline. On le cyclise d'une façon pratique en le chauffant dans de l'anhydride acétique dans lequel le lactame cristallise par refroidissement.

On peut obtenir directement le lactame si l'on chauffe une solution d'indoxyle et d'acide o-phtalaldéhydique dans l'acide acétique en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré pendant une demi-heure à l'ébullition. Le lactame cristallise par refroidissement, mais il est moins pur que par la première méthode.

Les propriétés de ce lactame sont identiques à celles du produit obtenu par dégradation du jaune Höchst R. Il forme des aiguilles jaune clair fondant à 235°. Il ne se décyclise pas par l'action de l'alcali aqueux ou alcoolique. Il donne une phénylhydrazone.

**Phénylhydrazone.** On dissout 0,3 gr. de lactame dans quelques cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial, on ajoute à chaud la quantité théorique de phénylhydrazine; la phénylhydrazone cristallise par refroidissement. Elle forme des cristaux jaune orangé fondant à 227°.

0,1397 gr. subst. ont donné 15,95 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 708,7 mm.)

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Calculé N 12,46, trouvé 12,54%

#### 2<sup>o</sup> Lactone de l'*o-carboxy-phénol-2-oxy-3-phthalimidine* (VII).

a) *Bromure de l'acide o-dibromo-o-toluylque* (VIII). Dans un récipient muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe 5 gr. du chlorure de l'acide o-toluylque à 180° et l'on fait passer dans la masse des vapeurs de brome entraînées par un courant d'anhydride carbonique. Il est favorable de faire l'opération en présence d'une forte lumière. On élève peu à peu la température jusqu'à 215° et on interrompt lorsque 10,2 gr. de brome ont été introduits dans la masse de réaction.

On verse le liquide encore chaud dans un ballon à distiller. Le produit passe vers 190° sous 32 mm. et se solidifie pour fondre vers 40°. Ce bromure est peu stable et doit être employé immédiatement pour l'opération suivante.

b) *Acide N-[o-(o-dibromo-toluyl)]-anthranilique* (IX). On dissout 2,7 gr. d'acide anthranilique dans 180 cm<sup>3</sup> de toluène froid et l'on ajoute à cette solution 3,5 gr. du bromure d'acide précédent, dilué avec un peu de toluène. On essore le bromhydrate de l'acide anthranilique qui s'est précipité et on concentre la solution toluénique dans le vide

<sup>1)</sup> L'indoxyle, ainsi que de nombreux produits ont été mis à notre disposition par la CIBA, Société Anonyme, que nous remercions ici.

à petit volume. Le produit réactionnel se dépose sous forme d'une poudre blanche fondant à 165° avec perte d'acide bromhydrique.

0,1437 gr. subst. ont donné 0,1309 gr. AgBr  
 $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$  Calculé Br 38,69, trouvé 38,76%

c) *Préparation de la lactone (VII).* On chauffe le produit précédent dans un bain d'huile à 170°. L'acide bromhydrique est éliminé quantitativement. On purifie la masse réactionnelle par cristallisation ou mieux par sublimation. On obtient des aiguilles blanches fondant à 216°, identiques au produit décrit par E. Hope et ses collaborateurs.

3,958 mgr. subst. ont donné 10,39 mgr.  $CO_2$  et 1,25 mgr.  $H_2O$   
 $C_{15}H_9O_3N$  Calculé C 71,71 H 3,61%  
 Trouvé „, 71,64 „, 3,53%

### 3<sup>o</sup> Lactone de l'(*o*-carboxy-benzyl)-2-hydroxy-2-indoxyle (XI).

a) *A partir du lactame V.* On chauffe un mélange de lactame (2,5 gr.) et d'une solution de potasse caustique à 15% (25 cm<sup>3</sup>) en autoclave pendant 6 heures à 140—150°. La solution jaune clair obtenue est acidulée à chaud par de l'acide chlorhydrique. La lactone se précipite et peut être cristallisée dans l'éthanol. Elle forme des cristaux blancs fondant à 237°.

0,1982 gr. subst. ont donné 0,5249 gr.  $CO_2$  et 0,0773 gr.  $H_2O$   
 $C_{16}H_{11}O_3N$  Calculé C 72,44 H 4,18%  
 Trouvé „, 72,27 „, 4,36%

b) On obtient le même résultat si l'on chauffe en autoclave dans les mêmes conditions la solution alcaline de l'acide IV.

c) *A partir du jaune Höchst R.* D'après E. Hope, R. W. Kersey et D. Richter, on dissout 45 gr. de jaune Höchst R dans 450 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et l'on verse la solution dans de l'eau glacée. On essore et on lave abondamment. On triture la pâte obtenue avec 450 cm<sup>3</sup> d'une solution de potasse caustique à 15% et l'on chauffe la masse en autoclave pendant 6 heures à 140—150°. On filtre le liquide brunâtre d'une certaine quantité de produit jaune resté insoluble et l'on traite la solution par de l'acide chlorhydrique concentré, ce qui provoque une forte élévation de température. La lactone cherchée se précipite déjà à chaud et le précipité augmente par refroidissement. Le produit brut (18 gr.) est extrait au Soxhlet avec de l'éther pour éliminer les impuretés. On cristallise la lactone restante dans de l'alcool amylique ou de l'éthanol. Rendement environ 10 gr. La substance ne se dissout pas à froid dans l'hydrogénocarbonate de sodium, elle se dissout dans les carbonates alcalins et dans les alcalis caustiques à chaud. Pour l'analyse la substance a été séchée à 160° jusqu'à poids constant.

3,692 mgr. subst. ont donné 9,81 mgr.  $CO_2$  et 1,41 mgr.  $H_2O$   
 $C_{16}H_{11}O_3N$  Calculé C 72,44 H 4,18%  
 Trouvé „, 72,51 „, 4,27%

### 4<sup>o</sup> Fusions alcalines.

a) *Lactame V.* On introduit, vers 100°, 2,6 gr. de lactame dans 30 gr. de soude caustique, fondue après adjonction de quelques gouttes d'eau. A haute température, la fonte devient homogène et sa couleur passe du jaune au blanc. On doit porter la température jusqu'à 280°. La masse refroidie est dissoute dans de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique; la solution obtenue est agitée avec de l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient 0,6 gr. d'acide *o*-toluylique. La solution acide restante est diazotée et copulée avec du naphtol-2. On obtient 1,5 gr. de colorant (acide anthranilique) fondant à 270°.

b) *Lactone XI.* Si l'on procède à la même fusion de la lactone XI et que l'on porte la température à 270°, on obtient les quantités équivalentes d'acide toluylque et d'acide anthranilique.

5<sup>o</sup> (*o*-Carboxy-benzyl)-2-hydroxy-2-indoxyle (X).

On dissout 0,5 gr. de la lactone XI dans une solution de soude caustique à 10% à l'ébullition. On traite la solution bien refroidie goutte à goutte par de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction acide. La solution reste claire ou donne quelquefois un léger précipité. On agite avec de l'éther et l'on évapore le dissolvant dans le vide. La masse blanche obtenue est séchée dans un dessicateur sur de l'anhydride phosphorique. Les cristaux obtenus perdent de l'eau vers 190° pour fondre à 237°; c'est le phénomène de la lactonisation. Si l'on dissout les cristaux dans de l'acide chlorhydrique bouillant, la lactone XI précipite par refroidissement.

3,171 mgr. subst. ont donné 7,88 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,32 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N    Calculé C 67,84    H 4,63%

Trouvé „ 67,82 „ 4,66%

Il importe de remarquer que, dans la dégradation alcaline du jaune Höchst R on obtient quelquefois à côté de la lactone XI l'acide X si la température n'a pas été assez élevée dans l'acidulation de la solution alcaline.

6<sup>o</sup> (*o*-Carboxy-benzyl)-2-méthoxy-2-indoxyle (XII) et son ester méthylique (XIII).

D'après les auteurs anglais précités, on dissout 1,5 gr. de la lactone XI dans 150 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 5% puis on ajoute, en agitant bien, par petites quantités, un excès de sulfate de méthyle (10 gr.) à la solution chauffée à 40—50°. L'ester précipite tandis que l'acide reste en solution. On essore, on lave avec une solution de soude caustique chaude puis avec de l'eau et on recristallise l'ester obtenu dans un mélange de méthanol et d'eau. Il fond à 98°

En acidulant la solution alcaline, on obtient l'acide XII qui fond à 183° après cristallisation dans du méthanol dilué.

7<sup>o</sup> Essai de détermination de l'eau de cristallisation dans XIII.

a) On chauffe 0,2143 gr. d'ester XIII qui se trouve dans un tube en U préalablement taré, pendant deux heures à 150° dans un courant d'azote sec. La diminution de poids est de 0,0006 gr. soit négligeable.

b) On distille 1 gr. d'ester dans le vide. Il distille à 245°/15 mm. Il fond à 98° comme le produit non distillé.

0,0905 gr. subst. ont donné 0,1310 gr. AgJ

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    Calculé —OCH<sub>3</sub> 19,93%    Trouvé 19,13%

8<sup>o</sup> Déterminations de l'hydrogène actif.

Ces déterminations ont été faites d'après la méthode de Zerewitinoff. Chaque portion du dérivé organomagnésien, qui servait à plusieurs essais différents, a été contrôlée au moyen d'acide salicylique. Comme les résultats indiquaient qu'un hydrogène du groupement méthylénique devait être actif, nous avons également contrôlé quelques produits contenant des groupements méthyléniques.

Cyanure de benzyle C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N: 0,1290 gr.; 26,4 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (18,5°, 700,5 mm.) soit 0,92 H<sub>act</sub>.

Alcool benzylque C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O: 0,0770 gr.; 34,9 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (20°, 696 mm.) soit 1,90 H<sub>act</sub>.

Acide phénylacétique C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: 0,0956 gr.; 35,2 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (17,5°, 696,7 mm.) soit 1,92 H<sub>act</sub>.

Acide C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (X): 0,0656 gr.; 22,7 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (18°, 694,8 mm.) soit 3,82 H<sub>act</sub>.

Acide C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (XII): 0,0458 gr.; 11,7 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (18°, 693,8 mm.) soit 2,90 H<sub>act</sub>.

Ester C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (XIII) crist.: 0,2133 gr.; 33,1 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (18,5°, 695,5 mm.) soit 1,84 H<sub>act</sub>.

Ester C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (XIII) dist.: 0,0810 gr.; 12,6 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (19°, 687,9 mm.) soit 1,83 H<sub>act</sub>.

Si tous ces résultats ont été satisfaisants, nous avons eu la surprise d'obtenir des résultats absolument inexplicables dans la détermination de l'hydrogène actif de la lactone XI. Les expériences très soigneusement faites ont donné comme résultat 4 hydrogènes actifs, alors que l'on ne devait en attendre que deux, ou tout au plus trois, si, dans ce cas, les deux atomes d'hydrogène du groupement méthylénique étaient actifs. Nous ne pouvons nous expliquer cette anomalie.

Lactone  $C_{16}H_{11}O_3N$  (XI): 0,0798 gr.;  $29,8 \text{ cm}^3 CH_4$  ( $19^\circ$ , 695,9 mm.) soit **3,79 H<sub>act.</sub>**  
0,0529 gr.;  $19,6 \text{ cm}^3 CH_4$  ( $21^\circ$ , 696,1 mm.), soit **3,73 H<sub>act.</sub>**

*9<sup>o</sup> Lactame de l'(o-carboxy-phényl)-2-hydroxy-2-indoxyle (XIV).*

Comme il a été indiqué plus haut sous 3c, on obtient dans la dégradation alcaline du jaune Höchst R en autoclave, des quantités variables d'un résidu jaune, insoluble dans la solution alcaline. Ce résidu est un mélange de jaune Höchst inchangé et d'un produit de dégradation qui est sous forme d'un sel de potassium très peu soluble. On peut séparer ces corps en reprenant la masse plusieurs fois avec de l'eau chaude, mais il vaut mieux opérer de la façon suivante: On reprend la masse séchée par de l'acide acétique glacial bouillant et l'on essore à chaud le jaune Höchst R resté insoluble. Le nouveau dérivé cristallise avec un peu de jaune Höchst R par refroidissement de la solution acétique préalablement concentrée. On reprend ce précipité par de l'acétate d'éthyle dans lequel le jaune Höchst R est insoluble. Par refroidissement de la solution filtrée, on obtient des cristaux jaunes fondant à  $218^\circ$ .

3,729 mgr. subst. ont donné 9,81 mgr.  $CO_2$  et 1,19 mgr.  $H_2O$

3,034 mgr. subst. ont donné  $0,152 \text{ cm}^3 N_2$  ( $23^\circ$ , 728 mm.)

0,0124 gr. subst. dans 0,1253 gr. de camphre ont donné un abaissement de 16,2°

$C_{15}H_9O_3N$  Calculé C 71,71 H 3,61 N 5,58% M = 251

Trouvé „, 71,79 „, 3,57 „, 3,57% M = 244

0,1134 gr. subst. ont donné  $11,3 \text{ cm}^3 CH_4$  ( $18^\circ$ , 694,5 mm.)

Calculé 1  $H_{act.}$   $10,11 \text{ cm}^3 CH_4$  (PTN), trouvé  $9,69 \text{ cm}^3 CH_4$

Le nouveau dérivé est peu soluble à froid dans les dissolvants organiques. Il se dissout en jaune avec une fluorescence verte dans l'éthanol et dans l'éther, il donne en solution alcoolique une coloration rouge intense avec le chlorure de fer(III). Il donne des sels alcalins orangés et un sel d'argent rouge. A cause de l'insolubilité de ces sels il n'a pas été possible de méthylérer le produit. Une benzoylation a été effectuée de la façon suivante:

On mélange 0,3 gr. de produit à  $20 \text{ cm}^3$  de pyridine, on ajoute du chlorure de benzoyle en excès et on chauffe à l'ébullition. On refroidit et on dilue la masse avec beaucoup d'eau. On essore le précipité, on le lave avec de l'eau et avec une solution de carbonate de sodium, puis on le cristallise dans l'acide acétique glacial. Le dérivé benzoylé forme des cristaux jaune clair fondant à  $228^\circ$  et ne montrant pas de fluorescence dans les dissolvants organiques.

3,494 mgr. subst. ont donné  $0,130 \text{ cm}^3 N_2$  ( $20^\circ$ , 716 mm.)

$C_{22}H_{13}O_4N$  Calculé N 3,94, trouvé 4,09%

*Fusion alcaline.* Vers  $150^\circ$ , on introduit 0,5 gr. de substance dans 10 gr. de soude caustique fondu additionnée de quelques gouttes d'eau. Le mélange devient homogène vers  $280^\circ$  en prenant une couleur jaune. On dissout la masse refroidie dans de l'eau et on essore une petite quantité d'indigo qui s'est formée. On acidule le filtrat et on l'agit avec de l'éther qui dissout un peu d'acide benzoïque. On diazote la solution acide restante et on copule avec du naphtol-2. On obtient 0,2 gr. de colorant fondant à  $270^\circ$ , qui indique la présence d'acide anthranilique.

10<sup>o</sup> *Identification du „Xylol-Körper“ de Th. Posner<sup>1)</sup>.*

Il a d'abord été constaté que le jaune Höchst R contient un hydrogène actif.

0,3675 gr. subst. ont donné 21,5 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (19°, 698 mm.)  
 $C_{30}H_{18}O_4N_2$  Calculé 1 Hact. 17,5 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (PTN), trouvé 18,4 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>

On chauffe pendant 4 heures à l'ébullition une suspension de 5 gr. de jaune Höchst R et de 25 gr. de chlorure de benzoyle. La solution claire refroidie est coulée dans 200 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On porte à l'ébullition et on laisse refroidir. Après plusieurs heures il se forme un précipité de jaune Höchst R. Après un à deux jours, il se dépose à nouveau des cristaux que l'on purifie par cristallisations répétées dans l'acide acétique glacial et dans le xylène. Le produit jaune clair ou même quelquefois incolore, fond à 243°; il est identique au „Xylol-Körper“ préparé d'après Th. Posner.

0,2282 gr. subst. ont donné 0,6487 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0818 gr. H<sub>2</sub>O  
 0,3342 gr. subst. ont donné 15,1 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 709 mm.)  
 $C_{37}H_{22}O_5N_2$  Calculé C 77,34 H 3,86 N 4,87%  
 Trouvé „ 77,57 „ 4,01 „ 5,01 %

Le nouveau dérivé ne contient plus d'hydrogène actif. Chauffé avec de l'acide sulfurique à 70%, il donne du jaune Höchst R et de l'acide benzoïque.

11<sup>o</sup> *Révision de la formule du „corps Dessoulavy“ (XVI).*

Après avoir constaté que si l'on chauffe le corps *Dessoulavy* pendant plusieurs heures à l'ébullition dans de l'acide benzoïque, avec ou sans benzoate de sodium, il n'y a aucune réaction, nous avons procédé de la façon suivante:

On chauffe un mélange de 0,5 gr. de corps *Dessoulavy*, de 1,5 gr. de benzoate d'argent et de 10 gr. d'acide benzoïque pendant 6 heures à l'ébullition. La solution est claire. La masse solide refroidie est reprise par beaucoup d'éther. On filtre la solution éthérée, on lave le résidu avec de l'ammoniaque qui dissout le chlorure d'argent formé, puis avec de l'acide nitrique pour décomposer le benzoate d'argent en excès et ensuite avec de l'eau chaude. Il reste 0,2 gr. de jaune Höchst R. On agite la solution éthérée avec de l'ammoniaque pour enlever l'acide benzoïque. Par évaporation de l'éther on obtient 0,25 gr. de corps *Dessoulavy*. On n'obtient pas le jaune Höchst R benzoylé comme on était en droit de l'attendre.

## RÉSUMÉ

Ayant prouvé par synthèse la constitution d'un lactame obtenu par E. Hope, R. W. Kersey et D. Richter dans la dégradation alcaline du jaune Höchst R, nous avons pu établir pour ce dernier dérivé une formule absolument certaine (III).

Cette certitude a permis d'établir également une formule sûre (XVI) pour le corps *Dessoulavy*, jusqu'ici sans constitution connue.

De même le „Xylol-Körper“ de Th. Posner, de constitution encore inconnue, a été reconnu comme étant un jaune Höchst R benzoylé.

La constitution de certains produits de dégradation du jaune Hochst R a également été revisée et assurée.

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

<sup>1)</sup> B. 62, 2161 (1929).