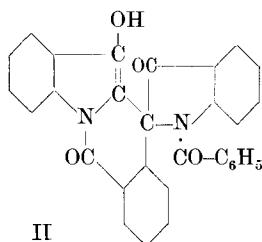
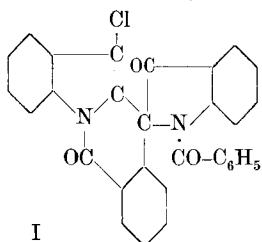


163. Etude des dérivés benzoylés de l'indigo IX¹⁾

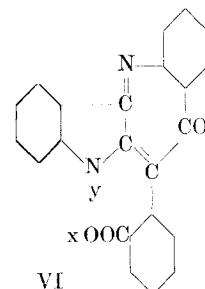
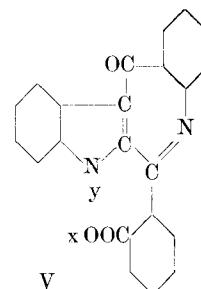
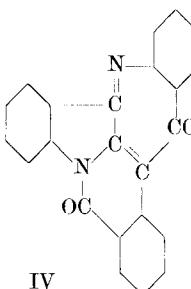
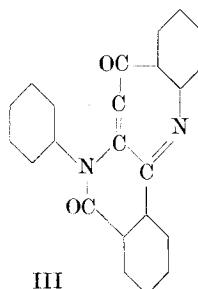
par Henri de Diesbach, Miro Capponi et Jean Farquet.

(14 IV 49)

Dans la dernière publication, nous avons démontré que les formules à attribuer au «corps Dessoulavy» (I) et au jaune Höchst R (II) étaient les suivantes:



Or, les deux colorants jaunes qui en dérivent, le jaune Höchst U qui découle du jaune Höchst R par perte d'acide benzoïque, et le jaune d'indigo 3 G Ciba qui découle du «corps Dessoulavy» par élimination de chlorure de benzoyle, doivent être apparentés aux deux premiers de façon assez proche. Quoique nous n'ayons pu, jusqu'à aujourd'hui, effectuer une synthèse des deux colorants, nous sommes en mesure d'établir leurs formules. Celles-ci se basent sur beaucoup de faits précis que nous mentionnerons à l'appui de notre hypothèse qui en deviendra presque certaine.



La formule III représente le jaune d'indigo 3 G, la formule IV le jaune Höchst U; les formules V et VI, les produits de transformation des deux colorants:

Formule V: x et y = H, jaune d'indigo décyclisé par l'alcali; x et y = CH₃, ester de l'acide méthylé; x = H, y = CH₃, acide mono-méthylé.

¹⁾ VIII: Helv. 31, 724 (1948).

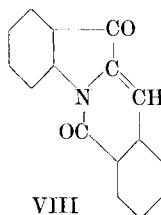
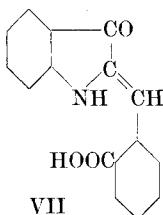
Formule VI: x et y = H, jaune Höchst U décyclisé par l'alcali alcoolique; x et y = CH₃, acide diméthylé; x = H, y = CH₃, acide monométhylé.

On constate, à l'inverse de ce que l'on avait admis jusqu'ici, que, dans les deux colorants, un noyau indolique subsiste. Les formules admises contiennent trois noyaux hétérocycliques: un noyau hexagonal, un noyau pentagonal et un noyau heptagonal; les deux derniers noyaux sont soudés entre eux par deux atomes de carbone médians ce qui rappelle jusqu'à un certain point la configuration des azulènes. Quoique les noyaux hétérocycliques heptagonaux soient peu fréquents, il en existe qui se forment assez facilement. Nous citons par exemple les produits de condensation étudiés par J. Thiele et G. Steimig qui firent réagir l'o-phénylène-diamine sur les β -dicétones et obtinrent un noyau heptagonal contenant deux atomes d'azote¹⁾. Cette réaction montre une certaine analogie avec la formation du jaune Höchst U que l'on verra plus bas.

Preuve de la présence d'un noyau indolique dans le jaune Höchst U.

Cette preuve est facile à faire. Th. Posner, W. Zimmermann et S. Kautz²⁾ ont décyclisé le jaune Höchst U par l'alcoolate de sodium; E. Hope et G. S. Anderson³⁾ ont repris ces études. Le produit décyclisé et ses dérivés monométhylé et diméthylé ont une couleur rouge brique, coloration caractéristique pour les indogénides. Cela prouve que les carbones 2 et 3 du squelette indolique sont soudés aux atomes voisins par des doubles liaisons.

Nous avons, dans notre dernière publication, synthétisé l'indogénide VII. Cet acide est de couleur rouge brique, tandis que son lactame VIII est jaune. Cette couleur correspond à la couleur jaune du jaune Höchst U que l'on obtient par recyclisation de l'acide ouvert qui est rouge.



Preuve de la présence d'un squelette indolique dans le jaune d'indigo 3 G.

Ce colorant se décyclise par l'alcali aqueux ou alcoolique, l'acide obtenu et ses dérivés sont de couleur jaune par suite de la répartition des doubles liaisons; l'acide est stable vis-à-vis de l'alcali dilué même

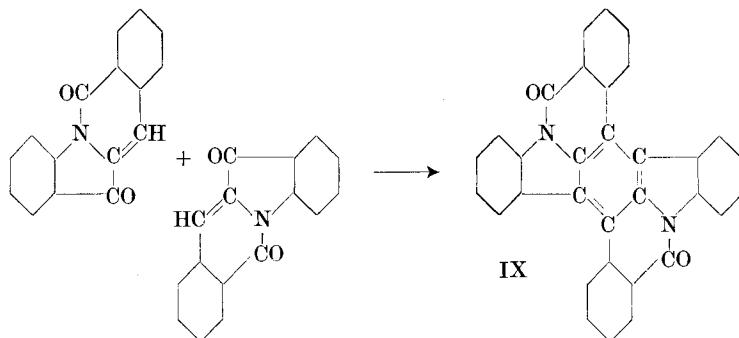
¹⁾ B. 40, 955 (1907).

²⁾ B. 62, 2150 (1929).

³⁾ Soc. 1936, 1474.

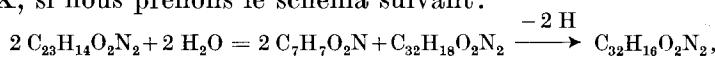
à haute température. Il en est autrement si l'on opère en présence de réducteurs. *E. Hope* et *D. Richter*¹⁾ en chauffant le jaune d'indigo à 220° dans un tube d'acier, l'ont dégradé en acide anthranilique et en un acide de constitution inconnue, de formule C₁₆H₁₁O₃N. Cette dégradation est due à l'action réductrice de l'acier en présence d'alcali car elle n'a pas lieu dans un tube de cuivre.

Nous avons chauffé le jaune d'indigo à 220° en autoclave avec de la soude caustique à 10% en présence de dithionite de sodium et nous avons obtenu à côté d'acide anthranilique des quantités variables d'un produit jaune fondant à 353° et correspondant à la formule C₃₂H₁₆O₂N₂. Or, ce même produit a pu être obtenu de façon tout à fait différente: si l'on chauffe le lactame VIII avec des déshydratants comme l'acide borique, le chlorure de zinc ou le pentoxyde de phosphore, il donne, avec un bon rendement, le même dérivé. Le lactame ayant un squelette indolique, on en peut conclure que le même squelette doit se trouver dans le jaune d'indigo. La condensation du lactame se fait probablement d'après le schéma suivant:

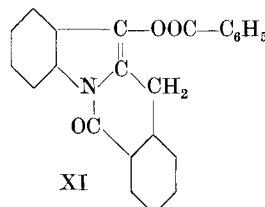
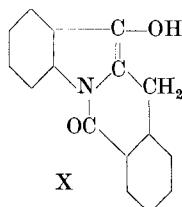


Il est à remarquer que cette condensation doit se faire de façon assez compliquée, car il y a deux atomes d'hydrogène qui manquent pour permettre l'élimination de deux molécules d'eau.

Quant à la transformation de la cuve du jaune d'indigo en produit IX, si nous prenons le schéma suivant:



on remarque que l'on doit d'abord obtenir un produit de réduction qui se réoxyde en dérivé IX.

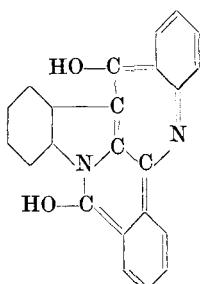


¹⁾ Soc. 1932, 2783.

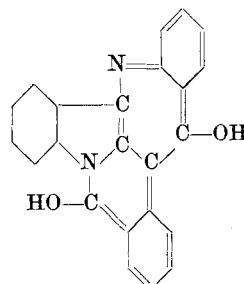
On pouvait se demander si dans la dégradation du leuco-dérivé du colorant il ne se formait pas intermédiairement le lactame VIII. Nous avons observé que ce lactame donne en solution alcaline de dithionite une cuve X qui peut être monobenzoylée (XI). Le lactame est régénéré par barbotage d'air.

Or, si l'on chauffe cette cuve en solution alcaline à haute température en autoclave, il ne se forme pas le dérivé IX, mais le même produit qu'on obtient si l'on traite dans les mêmes conditions le lactame lui-même, soit un acide de formule $C_{16}H_{13}O_4N$ qui se condense facilement en une lactone de formule $C_{16}H_{11}O_3N^1$). On en doit conclure que, dans la dégradation du leucodérivé, il ne se forme pas intermédiairement le lactame IX.

Nous proposons pour les cuves de dithionite des deux colorants les formules suivantes:



Cuve du jaune d'indigo.

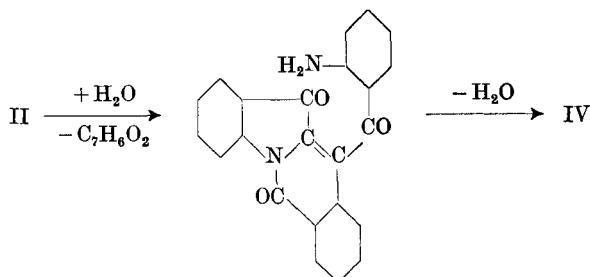


Cuve du jaune Höchst U.

La disposition tout à fait semblable des doubles liaisons explique que la coloration violet rouge est la même pour les deux cuves.

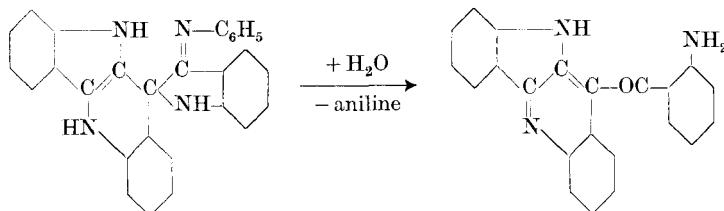
Mécanisme de la préparation des deux colorants.

Jaune Höchst U. Ce colorant se prépare en chauffant à 130° le jaune Höchst R dans l'acide sulfurique concentré. Il y a élimination d'acide benzoïque.

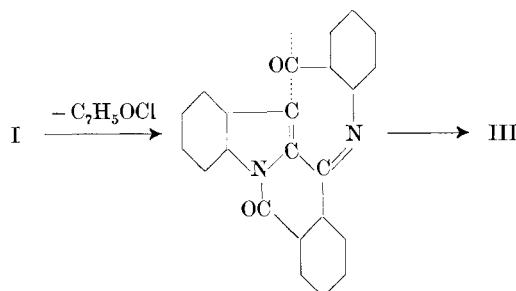


¹⁾ Helv. 31, 728 (1948).

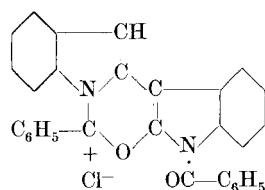
L'acide sulfurique provoque la saponification du groupement benzoyle, le cycle indolique de droite s'ouvre et le groupement aminé se condense avec le groupement carbonyle, les doubles liaisons ont changé de place. *E. Grandmougin* et *E. Dessoulavy*¹⁾ ont fait une observation absolument analogue lorsqu'ils saponifièrent par des acides le dérivé indolo-quinoléique qu'ils avaient obtenu à partir du dianile de l'indigo. Par saponification du reste anile, le cycle indolique de droite devient instable, mais le groupement aminé reste libre.



Jaune d'indigo 3 G. On l'obtient à partir du «corps Dessoulavy» en le chauffant au-dessus de son point de fusion. Il y a élimination de chlorure de benzoyle. Là aussi, l'élimination du groupement benzoyle rend le cycle indolique de droite instable et provoque sa décyclisation.



Une élimination de chlorure de benzoyle n'est pas impossible. L'un de nous, avec la collaboration de *F. X. Wiederkehr*²⁾, a constaté qu'un phénomène de ce genre avait lieu si l'on chauffait le chlorure de phényl-2-[indolo-(1,2)-3,4-[benzoyl-1-indolo-(3,2)]-5,6- Δ^5 -dihydro-oxazinyle-1,3. Dans ce dérivé le chlore est fortement ionisé, il l'est moins dans le «corps Dessoulavy».



¹⁾ B. **42**, 3636 (1909).

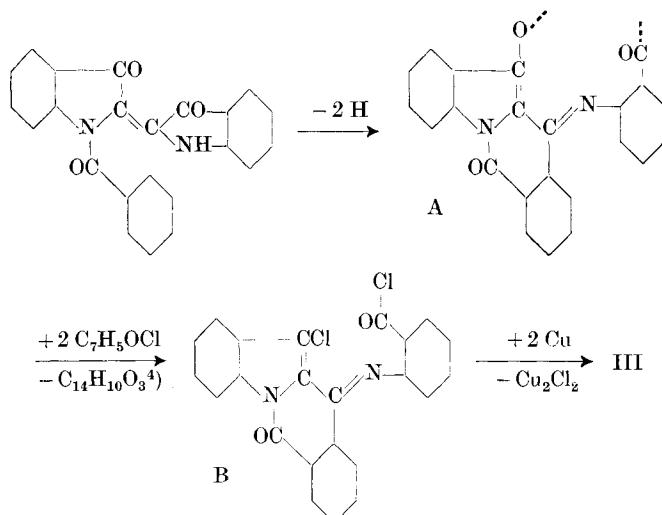
²⁾ Helv. **28**, 690 (1945).

Comment expliquer la préparation classique du jaune d'indigo effectuée par *G. Engi*¹⁾ qui fit réagir le chlorure de benzoyle sur l'indigo en suspension nitrobenzénique en présence de poudre de cuivre ?

a) *Le rôle de la poudre de cuivre.* *Th. Posner*²⁾ avait obtenu, en chauffant l'indigo avec du chlorure de benzoyle en solution xylénique en présence de poudre de cuivre, un corps de constitution inconnue qu'il nomma « Xylol-Körper ». Reprenant ce travail, nous avons constaté dans notre dernière publication³⁾ qu'il s'agissait d'un dérivé benzoyle du jaune Höchst R. En l'absence de poudre de cuivre, l'indigo reste inchangé dans ces conditions. On en doit conclure que la poudre de cuivre favorise la benzoylation de l'indigo et la cyclisation par soudure du groupement phényle avec un carbone médian de l'indigo et que la température n'a besoin d'être si haute (160°) que si l'on prépare le « corps Dessoulavy » ou le jaune Höchst R.

b) *Le rôle du nitrobenzène.* Au moment où la cyclisation a lieu, le nitrobenzène fait fonction d'oxydant. Il élimine l'hydrogène devenu libre par la cyclisation et oxyde un groupement NH en azote tertiaire. Cette oxydation a pour effet de scinder le noyau indolique et de conduire à l'état intermédiaire A.

c) *Le rôle du chlorure d'acide en excès.* Ce chlorure provoque le remplacement de l'oxygène par le chlore, comme cela a lieu dans la préparation du « corps Dessoulavy »; il est aussi possible qu'un atome de chlore s'additionne au groupement carbonyle non saturé. Cela conduit à l'état intermédiaire B. La poudre de cuivre provoque alors la condensation par élimination des atomes de chlore.



¹⁾ D.R.P. 259145; C. 1913, I, 1743.

²⁾ B. 62, 2150 (1929).

³⁾ Helv. 31, 730 (1948).

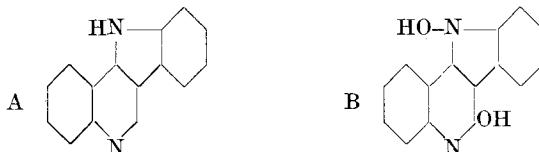
⁴⁾ La formation d'anhydride benzoïque a été constatée.

Ces suppositions demandent une justification. En chauffant à l'ébullition, dans le nitrobenzène en présence de poudre de cuivre et de chlorure de benzoyle en excès, du tétrabenzoyl-leuco-indigo, l'un de nous a, avec la collaboration de *Th. Dobbelman*¹⁾, obtenu le jaune Höchst R. On pouvait remplacer le nitrobenzène par d'autres dérivés nitrés, dinitrobenzène ou nitronaphthalène, on pouvait remplacer le chlorure de benzoyle par un autre chlorure de point d'ébullition élevé par exemple par le chlorure de caproyle, mais les trois composantes étaient nécessaires; si l'une seule manquait, la réaction n'avait pas lieu. Or, comme on partait d'un leuco-dérivé, il fallait un oxydant (les dérivés nitrés), et les chlorures d'acide jouaient aussi leur rôle, comme agents de condensation en présence de la poudre de cuivre.

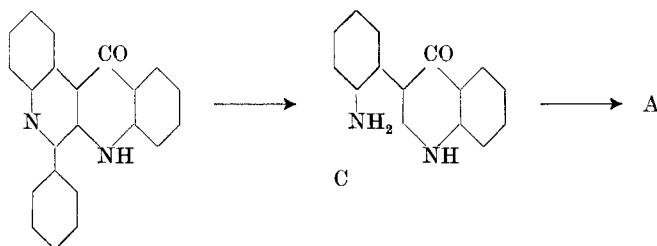
La dégradation alcaline.

Toutes les propositions qui ont été faites pour attribuer une formule adéquate aux jaunes d'indigo reposent, soit sur la fusion alcaline, soit sur la dégradation par l'alcali dilué en autoclave.

Fusion alcaline du jaune d'indigo 3 G. Cette dégradation a été étudiée par l'un de nous avec la collaboration de *E. de Bie* et *F. Rubli*²⁾; le colorant se décompose par élimination d'acide phthalique et donne l'indolo-quinoléine-4,3 (A) et la dihydroxy-indoloquinoléine correspondante (B).



Quelque temps après, l'un de nous avait, avec la collaboration de *E. Moser*³⁾, constaté que la phényl-2-(oxo-4'-dihydro-1',4'-quinoléino-2',3')-quinoléine-3,4 donnait par élimination d'acide benzoïque les mêmes dérivés A et B dans la fusion alcaline. Le cycle quinoléique se scinde à la double liaison entre le carbone et l'azote ce qui permet la formation de nouveaux noyaux.



¹⁾ Helv. **19**, 1213 (1936).

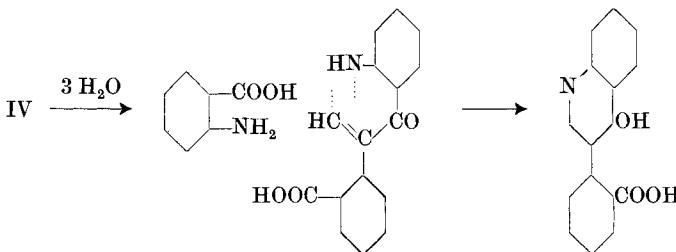
²⁾ Helv. **17**, 113 (1934).

³⁾ Helv. **20**, 132 (1937).

Cela nous avait amenés à établir pour le jaune d'indigo une formule se rapprochant de la formule ci-dessus. Or, cette formule s'est montrée inexacte et l'identité des produits de dégradation dans les deux cas est l'effet d'un pur hasard.

Si l'on considère la formule III, on doit admettre qu'il y a d'abord décyclisation, puis, à haute température, il y a scission du noyau heptagonal entre l'azote et le carbone doublement liés, il y a également scission entre l'azote et le carbone du noyau indolique, le noyau heptagonal se transforme en noyau quinoléique et l'on obtient l'état intermédiaire C qui se transforme en produits A et B.

Fusion alcaline du jaune Höchst U. Cette dégradation a été également étudiée en son temps par l'un de nous avec la collaboration de *E. de Bie* et *F. Rubli*. Le colorant subissait une scission, éliminait de l'acide anthranilique et il se formait un dérivé quinoléique que l'on crut alors être la lactone de l'(o-carboxy-phényl)-2-hydroxy-3-quinoléine. Il est à remarquer que le jaune Höchst R donne les mêmes produits de dégradation et en plus de l'acide benzoïque. Nous avons maintenant constaté que le produit de dégradation est la lactone de l'(o-carboxy-phényl)-3-hydroxy-4-quinoléine¹⁾. La dégradation alcaline suit la même règle que dans le cas du jaune d'indigo: il y a décyclisation, scission entre l'azote et le carbone à la double liaison et scission du noyau indolique entre l'azote et le carbone. Le schéma est le suivant:



L'acide obtenu se lactonise facilement.

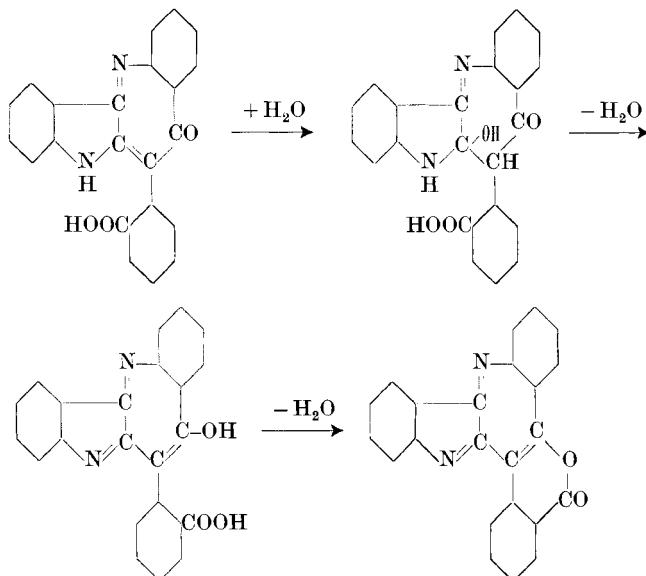
Si l'on considère la formule II du jaune Höchst R, on remarque que la réaction doit être la même après que le noyau indolique de droite s'est décyclisé et a éliminé de l'acide benzoïque.

Dégredation à l'alcali dilué. Cette dégradation s'opère en autoclave avec de l'alcali de 10—15 % et à une température de 180—220°. On a vu plus haut que le jaune d'indigo est simplement décyclisé pour autant qu'il n'est pas en présence de réducteurs. La réaction a été étudiée à fond pour le jaune Höchst U par *E. Hope* et *G. S. Anderson*²⁾. Tandis que l'alcoolate de sodium décyclise le jaune Höchst U en donnant un acide rouge (formule VI, x et y = H) qui se recyclise

¹⁾ Une étude systématique de tous ces dérivés quinoléiques suivra sous peu.

²⁾ Soc. 1936, 1474.

facilement, l'alcali aqueux modifie plus profondément la structure du colorant. Il se forme, d'après les auteurs anglais, un mélange de deux produits, l'un a des propriétés basiques et acides et correspond à la formule $C_{23}H_{14}O_3N_2 + 2 H_2O$, l'autre correspond à la formule $C_{23}H_{14}O_3N_2 + H_2O$ et n'a que des propriétés acides. Les deux dérivés ne se transforment pas l'un dans l'autre. Le premier dérivé donne une lactone, le second un lactame, les deux acides sont incolores. Les auteurs anglais concluaient que dans le premier cas un atome d'hydrogène avait passé d'un atome d'azote à un atome d'oxygène, et ils avaient établi une formule pour cet acide. Comme ces formules se sont dans la suite avérées inexactes, il est inutile de les rappeler ici. Les nouvelles formules proposées expliquent parfaitement ce comportement du premier acide. En effet, nous avons montré dans notre dernière publication que le lactame VIII est non seulement décyclisé par l'alcali aqueux à haute température, mais qu'il additionne une molécule d'eau à la double liaison. Or, le jaune Höchst U a le même système de doubles liaisons que le lactame VIII et l'acide VII qui lui aussi additionne une molécule d'eau par l'alcali à haute température. Le jaune Höchst U aura la même propriété et la réaction sera la suivante après décyclisation :



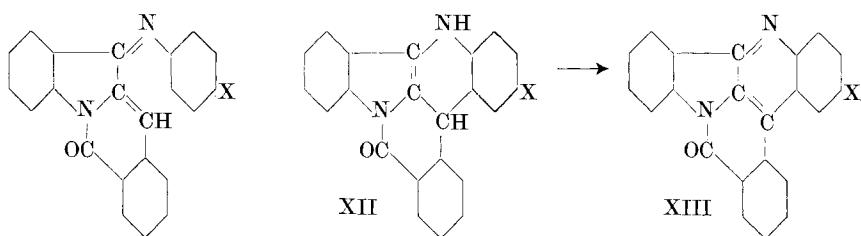
L'addition d'eau à la double liaison est suivie d'une élimination d'eau entre le carbone et l'azote ce qui donne une nouvelle double liaison, le groupement carbonyle du noyau heptagonal réagit avec l'hydrogène (forme tautomère).

Nous avons également fait la constatation suivante : si l'on chauffe en autoclave le jaune Höchst U avec de l'alcali en présence de dithio-

nite de sodium, c'est-à-dire la cuve du colorant, il se forme uniquement le second produit décrit par les auteurs anglais. Il en faut conclure que les liaisons ne sont pas les mêmes dans leur disposition que dans le premier acide. Nous avons essayé d'éclaircir la constitution des deux acides, par la fusion alcaline, l'oxydation, la méthylation, mais nous ne sommes pas encore arrivés à des résultats probants^{1).}

Essais de synthèse du jaune d'indigo et du jaune Höchst U.

Parmi les nombreux chemins qui permettent théoriquement de synthétiser le jaune d'indigo, nous en avons abordé quelques-uns, mais jusqu'ici sans succès. Le problème est plus simple pour le jaune Höchst U. En effet, si l'on compare la formule IV avec la formule du lactame VIII, on remarque que si l'on peut condenser ce lactame avec l'acide anthranilique ou avec un de ses dérivés en obtenant un anile, il peut être possible d'obtenir dans la suite une cyclisation en noyau heptagonal. Afin de nous assurer de la bonne marche de la première réaction, nous avons fait réagir sur le lactame VIII la p-toluidine, la p-chlor-aniline et l'*o*-toluidine en présence d'acide borique. Il ne s'est pas seulement formé un anile, mais, par condensation subséquente, des di-hydroquindolines et des quindolines. Les produits obtenus étaient identiques avec ceux qui avaient été obtenus par l'un de nous avec la collaboration de *O. Jacobi* et *C. Taddei*²⁾ en chauffant le corps *Des-soulavy* avec les mêmes amines. Les formules admises en son temps étaient inexactes, car l'on partait d'une formule inexacte pour le corps *Dessoulavy*. Cette première étude met donc les choses au point.



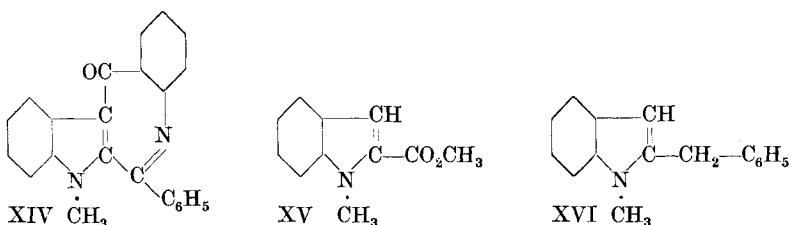
On avait constaté en son temps que si l'amine aromatique était substituée en position 2, elle ne réagissait plus avec le corps *Des-soulavy*. Avec le lactame VIII, la réaction a encore lieu avec l'o-toluidine, mais plus avec l'acide anthranilique ou ses dérivés, et si l'on essaye de forcer la réaction par l'emploi d'agents de condensation plus énergiques, le lactame réagit avec lui-même en donnant le dérivé IX.

Devant ces insuccès, il restait une dernière possibilité. On sait que le jaune d'indigo décyclisé et monométhylé sur l'azote (formule V, x = H, y = CH₃) peut éliminer son carboxyle sous l'action de la

¹⁾ Pour de plus amples détails voir, *Jean Farquet*, Thèse Fribourg 1949.

²⁾ *Helv.*, **23**, 469 (1940).

poudre de cuivre, le dérivé obtenu doit donc avoir la constitution XIV. Nous avons essayé de synthétiser ce dérivé en partant soit de l'ester de l'acide méthyl-1-indole-carboxylique-2 (XV), soit du méthyl-1-benzyl-2-indole (XVI).



Quoique ces essais n'aient pas abouti, certaines observations faites dans ce domaine peuvent avoir un intérêt, aussi donnons-nous en un court résumé.

En partant du dérivé indolique XV il fallait introduire en position 3 le reste o-nitrobenzoyle, saponifier l'ester en position 2 et condenser le carboxyle avec le benzène. Par réduction du groupe nitré on pouvait s'attendre à une condensation en noyau heptagonal.

En partant du dérivé indolique XVI on pouvait également introduire le groupement o-nitrobenzoyle en 3 et chercher un moyen indirect d'effectuer la cyclisation avec le groupe méthylénique en 2.

Il n'a pas été possible de partir des dérivés magnésiens¹⁾ des produits XV et XVI. Dans le premier cas, le groupement ester était aussi affecté et dans le second cas, un hydrogène du groupement méthylénique réagissait en même temps que l'hydrogène en 3.

L'emploi direct de chlorure d'acide en présence de magnésie, utilisé par *E. Fischer* et *C. Kaas*²⁾ qui condensèrent le chlorure d'hippuryle avec le méthyl-2-indole en position 3, n'a pas donné de résultats. Il restait alors la méthode de *Hösch*, consistant à se servir de nitriles d'acides en présence de gaz chlorhydrique. *H. Fischer* et *K. Pistor*³⁾ ont utilisé cette méthode avec succès sur le méthyl-2-indole et préparé différentes cétones. *R. Seka*⁴⁾ a également employé le même procédé. Tandis que de nombreux nitriles ont pu être condensés avec le méthyl-2-indole, le dérivé contenant en position 2 un carboxyméthyle n'a, d'après ces auteurs, réagi qu'avec l'acide cyanhydrique pour donner l'aldéhyde correspondant à l'exclusion d'autres nitriles. C'est ce qui s'est également passé avec le dérivé XV et ce chemin a dû être abandonné.

Quant au dérivé XVI, il a réagi avec le benzonitrile et avec le chloracétonitrile, mais pas avec l'o-nitro-, ou l'o-bromo-benzenonitrile. De plus, nous avons fait la constatation surprenante que dans cette opération le groupement benzyle avait été éliminé. Nous n'avons pas déterminé si le groupe nitrile prenait sa place ou s'il entrait en position 3.

¹⁾ *A. H. Salway*, Soc. **103**, 354 (1913).

²⁾ *B. 39*, 1276 (1906).

³⁾ *B. 56*, 2313 (1923).

⁴⁾ *B. 56*, 2061 (1923).

En dernier lieu, nous notons que de nombreux essais tendant à remplacer les hydrogènes du groupement méthylénique du benzyle dans le dérivé XVI par d'autres atomes plus réactifs (O, S, Cl) ont échoué, l'hydrogène en 3 provoquant facilement des polymérisations.

Partie expérimentale.

1. Condensation du lactame VIII avec les amines cycliques.

Préparation du lactame. Nous avons modifié la préparation de ce produit, décrit dans notre dernière publication, de façon avantageuse en employant le procédé suivant:

On ajoute à une solution de 25 g d'acide phthalaldéhydique et de 75 g d'acétate de sodium sec dans 250 cm³ d'acide acétique glacial, une solution chaude de 20 g d'indoxyle dans 250 cm³ d'acide acétique glacial. On maintient le mélange pendant un quart d'heure à 70°, puis on coule la masse dans deux litres d'eau. On essore, on lave abondamment avec de l'eau, puis avec un peu d'alcool chaud et on cristallise le résidu dans le nitrobenzène. Le rendement est de 25 g.

Pour les condensations, on chauffe 2 parties de lactame avec 5—10 parties d'amine en présence de 3—6 parties d'acide borique à la température d'ébullition de l'amine de telle façon que l'eau formée distille. On reprend la masse avec de l'éther, puis avec de l'eau. Le produit brut est un mélange des deux dérivés des types XII et XIII. Pour les séparer, on chauffe quelques heures le mélange avec une solution alcoolique d'alcoolate de sodium à 2% dans laquelle les produits du type XII se décyclisent; après évaporation d'une partie de l'alcool on ajoute de l'eau. Les produits du type XIII précipitent, le produit décyclisé du type XII est précipité de la solution alcaline par addition d'acide. On le recycle par ébullition de sa solution nitrobenzénique. Nous avons préparé de cette façon:

Par l'action de la p-toluidine: la benzoylène-1',4-méthyl-6-quindoline qui forme dans le nitrobenzène des cristaux jaunes fondant à 264°, l'o-carboxyphényl-4-méthyl-6-dihydro-1,4-quindoline qui forme dans l'acide acétique des cristaux jaunes fondant à 210—211° et qui se transforme dans le nitrobenzène en la benzoylène-1',4-méthyl-6-dihydro-1,4-quindoline, cristaux jaunes fondant à 263°.

Par l'action de la p-chloraniline: la benzoylène-1',4-chloro-6-quindoline fondant à 293°, l'o-carboxyphényl-4-chloro-6-dihydro-1,4-quindoline qui forme dans le méthanol dilué des cristaux jaunes fondant à 247° et se recycle dans le nitrobenzène en donnant la benzoylène-1',4-chloro-6-dihydro-1,4-quindoline fondant à 362—365°.

Tous ces produits se sont montrés identiques avec ceux qui avaient été préparés par l'action de ces amines sur le corps *Dessoulavy*¹⁾.

Avec l'o-toluidine: la benzoylène-1',4-méthyl-8-quindoline qui forme dans l'acide acétique des cristaux jaunes fondant à 203—204°.

0,2098 g subst. ont donné 0,6392 g CO₂ et 0,0826 g H₂O
 $C_{23}H_{14}ON_2$ Calculé C 82,63 H 4,22% Trouvé C 83,14 H 4,41%

2. Préparation du polymère de formule IX.

a) *En partant du lactame VIII:* on chauffe un mélange de 2 g de lactame, de 20 g de l'ester éthylique de l'acide anthranilique et de 17 g d'acide borique pendant 6 heures à l'ébullition en prenant soin que l'eau formée distille. On reprend la masse par de l'éther et par de l'eau et on cristallise le résidu dans le nitrobenzène; on obtient 1,1 g de cristaux jaunes fondant à 349—353°.

3,799 mg subst. ont donné 11,64 mg CO₂ et 1,24 mg H₂O²⁾
4,426 mg subst. ont donné 0,243 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

$C_{32}H_{18}O_2N_2$ Calculé C 83,46 H 3,50 N 6,08%
Trouvé ,, 83,61 ,, 3,65 ,, 6,22%

¹⁾ Helv. 23, 469 (1940).

²⁾ Les micro-analyses ont été exécutées par le laboratoire Weiser à Bâle.

On peut obtenir le même produit en chauffant 2 g de lactame avec 10 g de p-toluidine, 50 g de cumène et 3 g de chlorure de zinc, ou 2 g de lactame avec 10 g de pentoxyde de phosphore et 40 g de téraline.

b) *En partant de la cuve du jaune d'indigo:* on chauffe un mélange de 5 g de jaune d'indigo, de 8 g de dithionite de sodium et de 100 cm³ de soude caustique à 10% pendant 7 heures à 220° dans un autoclave de cuivre. Il s'est formé un précipité jaune que l'on essore. Si l'on acidifie l'eau-mère alcaline, on obtient une certaine quantité de jaune d'indigo décyclisé et la solution acide contient de l'acide anthranilique. La somme des produits obtenus correspond à la quantité de colorant employé, mais le rapport est variable suivant que, dans l'opération, le colorant a été d'abord décyclisé ou d'abord réduit. On cristallise le produit de réaction dans le nitrobenzène, il fond à 349—353°.

4,892 mg subst. ont donné 14,94 mg CO₂ et 1,51 mg H₂O

3,108 mg subst. ont donné 0,168 cm³ N₂ (23,5°, 762 mm)

C₃₂H₁₆O₂N₂ Calculé C 83,46 H 3,50 N 6,08%

Trouvé , , 83,29 , , 3,45 , , 6,25%

Cuve du lactame VIII. Si l'on chauffe le lactame en solution alcaline avec du dithionite de sodium, il donne une cuve orangée; par barbotage d'air on récupère le lactame.

On chauffe 0,5 g de lactame dans 50 cm³ de soude caustique à 10% avec 3 g de dithionite de sodium. Lorsque la solution est claire, on refroidit à l'abri de l'air, on ajoute de la glace et on agite la solution avec du chlorure de benzoyle. On essore le dérivé monobenzoylé qui s'est déposé et on le cristallise dans l'éthanol. On obtient des cristaux blancs fondant à 179°.

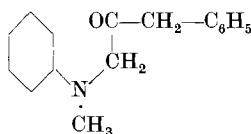
6,755 mg subst. ont donné 0,239 cm³ N₂ (19°, 713 mm)

C₂₃H₁₅O₃N Calculé N 3,96% Trouvé 3,88%

3. Essais de synthèse avec le méthyl-1-benzyl-2-indole (XVI).

Nous nous contenterons de donner ici ces essais à cause des résultats inattendus obtenus, à l'exclusion de tous les essais négatifs dont il a été parlé dans la partie théorique.

P. H. Julian et J. Píkl¹⁾ ont préparé le dérivé indolique en chauffant l'*ω*-(N-méthylanilino)-méthyl-benzyl-cétone



avec de la méthylaniline en présence de son chlorhydrate. La préparation de la cétone se faisait par condensation de l'ester éthylique de l'acide N-méthylanilino-acétique avec le cyanure de benzyle; il fallait ensuite saponifier le nitrile et éliminer le groupement carboxylique. Cette préparation est longue et demande, pour fournir assez de matériel, de grandes quantités de dissolvants. Nous l'avons modifiée de la façon suivante:

ω-Bromo-méthyl-benzyl-cétone: on dissout 15,4 g de chlorure de phényl-acétyle dans 100 cm³ d'éther absolu et on introduit lentement cette solution dans une solution éthérrée de diazométhane préparée en partant de 27 g de N-nitroso-méthyl-urée. Après 2 heures, on ajoute en refroidissant un mélange de 26 cm³ d'acide bromhydrique à 48% et de 25 cm³ d'éther. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on agite avec de l'eau, on évapore l'éther et on distille l'huile obtenue dans le vide. L'huile passe à 134—135,5° sous 11 mm Hg. On obtient 17,3 g c'est-à-dire 81% de la théorie.

ω-(N-Méthylanilino)-méthyl-benzyl-cétone: on chauffe un mélange de 17,3 g du produit précédent, de 10,3 g de monométhylaniline, de 10 g d'hydrogénocarbonate de sodium et de 50 cm³ d'éthanol pendant 3 heures en agitant bien. On essore le sel qui s'est formé,

¹⁾ Am. Soc. 55, 2105 (1933).

on évapore l'alcool et l'on distille sous 0,05 mm de pression. On obtient 15,2 g de produit, c'est-à-dire 95% de la théorie.

La préparation du dérivé indolique a lieu d'après les données des auteurs américains précités.

Essais de condensation avec les nitriles.

Benzonitrile: on dissout 2,2 g de méthyl-1-benzyl-2-indole et 2,1 g de benzonitrile dans 15 cm³ d'éther absolu et l'on fait passer en refroidissant un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à saturation. Après 4 heures, il se forme un précipité. Après 2 jours, on essore le chlorure de cétimide formé, et on le reprend par de l'eau bouillante en présence d'un peu d'ammoniaque. On obtient par refroissement de la solution des cristaux blancs que l'on recristallise dans la benzine. Ils fondent peu nettement à 112—113,5°. Il ne nous a pas été possible d'obtenir un produit absolument pur.

3,847 mg subst. ont donné 11,58 mg CO ₂ et 1,94 mg H ₂ O
6,347 mg subst. ont donné 0,330 cm ³ N ₂ (17°, 745 mm)
C ₂₃ H ₁₉ ON Calculé C 84,89 H 5,89 N 4,30%
C ₁₆ H ₁₃ ON Calculé „ 81,68 „ 5,57 „ 5,95%
Trouvé „ 82,15 „ 5,64 „ 6,00%

Ces résultats montrent que le groupement benzyle a été éliminé.

L'oxime du produit a été préparée en chauffant 0,1 g de celui-ci avec 0,25 g d'acétate de sodium et 0,043 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans de l'alcool dilué. On obtient des cristaux blancs fondant à 201—202°.

3,901 mg subst. ont donné 11,13 mg CO ₂ et 1,92 mg H ₂ O
5,421 mg subst. ont donné 0,530 cm ³ N ₂ (25°, 742 mm)
C ₁₆ H ₁₄ ON ₂ Calculé C 76,78 H 5,64 N 11,19%
Trouvé „ 77,86 „ 5,51 „ 10,93%

Ces résultats indiqueraient que l'on est en présence de N-méthyl-benzoyl-indole mélangé à environ 10% du produit benzylé que l'on attendait.

Chloracéténitrile: si l'on opère avec ce nitrile comme pour le benzonitrile, on obtient, dans le benzène, des cristaux blancs fondant à 150—153°.

3,908 mg subst. ont donné 9,03 mg CO ₂ et 1,53 mg H ₂ O
6,112 mg subst. ont donné 0,382 cm ³ N ₂ (22°, 739 mm)
5,246 mg subst. ont donné 3,439 mg AgCl
C ₁₈ H ₁₆ ONCl Calculé C 72,60 H 5,42 N 4,70 Cl 11,91%
C ₁₁ H ₁₀ ONCl Calculé „ 63,62 „ 4,85 „ 6,75 „ 17,07%
Trouvé „ 63,06 „ 4,38 „ 7,03 „ 16,22%

Ces résultats indiquent que le reste benzylique a été éliminé.

RÉSUMÉ.

Il est proposé de nouvelles formules pour le jaune d'indigo 3 G et le jaune Höchst U, qui contiendraient un noyau indolique et un noyau hétérocyclique heptagonal. Il est donné une série d'arguments pour justifier ces formules, surtout la présence d'un noyau indolique.

Il est indiqué une nouvelle préparation des dérivés de la quindoline obtenus autrefois par l'action des amines aromatiques sur le corps *Dessoulavy*. Cette préparation a permis d'établir les formules exactes de ces dérivés.

Il est décrit une série de produits dérivant du lactame que l'on obtient en condensant l'acide phtalaldéhydique avec l'indoxyde.