

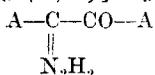
50 cm³ d'alcool et on cuit pendant 10 heures. Après refroidissement on essore, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther et on cristallise le produit dans le nitrobenzène.

La nouvelle substance forme des cristaux jaunes fondant à 326,5°; elle n'a pas de propriétés tinctorielles.

0,1736 gr. subst. ont donné 8,7 cm³ N₂ (18°, 699 mm.)

C₃₆H₁₈O₄N₂ Calculé N 5,17 Trouvé N 5,41%

i) [*Dianthraquinonyl(2,2')*]-*hydrazono-oxo-éthane*.

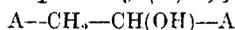


On suspend 1 gr. de cétone dans 50 cm³ d'alcool avec 0,15 gr. d'hydrate d'hydrazine et on cuit au réfrigérant ascendant pendant 8 heures. Après avoir isolé la substance on la cristallise dans le trichlorobenzène. Ce sont des cristaux jaunes qui commencent à se décomposer vers 260° pour fondre à 265°.

0,1507 gr. subst. ont donné 8,5 cm³ N₂ (18°, 691 mm.)

C₃₀H₁₆O₅N₂ Calculé N 5,79 Trouvé N 6,02%

k) α,β -[*Dianthraquinonyl(2,2')*]- α -*oxy-éthane*.



On chauffe le produit précédent avec de l'éthylate de sodium en tube scellé à 160° pendant 10 heures. On obtient un produit vert que l'on lave à l'alcool et à l'eau. Cuit avec de l'acide il devient rouge-orangé. On le cristallise dans le nitrobenzène. Il forme des cristaux rouge orangé qui se colorent en vert par les alcalis et se dissolvent en vert dans l'acide sulfurique concentré.

0,1416 gr. subst. ont donné 0,4068 gr. CO₂ et 0,0552 gr. H₂O

C₃₀H₁₈O₅ Calculé C 78,58 H 3,96%
Trouvé .. 78,35 .. 4,36%

Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

16. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo II

par Henri de Diesbach, Edouard de Bie et Fritz Rubli.

(23. XII. 33.)

Il y a quelque temps, l'un de nous a, avec la collaboration de *Hans Lempen*¹⁾, publié des résultats provisoires sur la décomposition du jaune d'indigo 3 G Ciba (Jaune Ciba) par la fusion alcaline. Nous complétons aujourd'hui cette étude en rectifiant quelques

¹⁾ Helv. 16, 148 (1933).

résultats que la hâte de publier pour garder notre priorité avait laissé inexacts. Nous terminerons par quelques considérations théoriques.

La fusion alcaline s'est trouvée considérablement simplifiée du fait que la *Société pour l'industrie chimique* à Bâle a mis à notre disposition du jaune Ciba de qualité tout à fait parfaite, ce dont nous la remercions ici.

FUSION ALCALINE DU JAUNE CIBA:

On introduit vers 270° 20 gr. de colorant dans 100 gr. de soude caustique fondue dans un creuset de cuivre ou de nickel. On élève rapidement la température à 300—320°. La cuite qui était d'abord huileuse par formation du sel de sodium du «dihydrate» de jaune Ciba devient grumeuse et jaune, on la coule alors sur une plaque de métal et on la laisse refroidir. On pulvérise la masse de cinq opérations (correspondant à 100 gr. de jaune Ciba), on digère cette poudre avec 500 cm³ d'eau et on essore à froid. Cette première eau-mère n'entre en considération que si l'on veut déterminer quantitativement les acides benzoïque et phtalique formés.

Le résidu est repris par deux litres d'eau froide, essoré à froid et lavé avec de l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus que faiblement colorée en jaune (Solution I).

Le produit de réaction resté insoluble est cuit avec un litre d'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on filtre bouillant et on répète deux fois cette opération avec le résidu, pour laver finalement avec de l'eau chaude (Solution II). La plus grande partie du produit qui est restée insoluble est lavée à l'alcool et à l'éther et séchée à 100°. (Produit B.)

En acidulant la solution alcaline (Solution I) on précipite de l'acide benzoïque, de l'acide phtalique et un produit jaune. (Produit C.) On élimine les deux premiers acides par lavage à l'eau chaude et à l'alcool.

De la solution acide (II) cristallise par refroidissement un chlorhydrate d'une base que l'on redissout en chauffant, puis on précipite la base par de l'ammoniaque en excès (Produit A). Les rendements sont pour 100 gr. de jaune Ciba en moyenne: 11 gr. de produit A, 52 gr. de produit B, 4 gr. de produit C, 22 gr. d'acide benzoïque et 8 gr. d'acide phtalique. Total 97 gr. On constate également la présence de 0,5 gr. d'acide anthranilique (isolé par diazotation et copulation avec le 2-naphtol) et 0,5 gr. d'une base soluble dans les alcalis et qui n'a pas été étudiée.

Nous avons donné dans notre publication les raisons pour lesquelles il se forme de l'acide benzoïque à côté de l'acide phtalique qui seul devrait normalement se former.

Etude du produit A.

Nous avons dans notre première publication donné à cette base la formule $C_{14}H_{10}N_2$, à son produit nitré la formule $C_{14}H_8O_5N_4$ et à son produit d'oxydation avec l'acide chromique la formule $C_{12}H_8O_5N_2$. Tous ces résultats sont à rectifier; les produits étaient encore impurs et sont très résistants à la combustion.

Nous avons purifié la base par cristallisations répétées de son sel chlorhydrique dans l'eau et de la base elle même dans l'alcool; elle fond alors à 332° .

0,1476 gr. subst. ont donné 0,4455 gr. CO_2 et 0,0649 gr. H_2O

0,1224 gr. subst. ont donné 14,8 cm^3 N_2 (21° , 714 mm.)

$C_{15}H_{10}N_2$ Calculé C 82,6 H 4,63 N 12,85%

Trouvé „ 82,3 „ 4,92 „ 13,10%

Le dérivé nitré a donné après cristallisation dans la quinoléine des résultats exacts, il est seulement mononitré.

4,993 mg. subst. ont donné 12,585 mg. CO_2 et 1,550 mg. H_2O

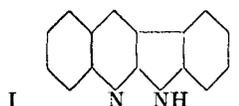
3,202 mg. subst. ont donné 0,437 cm^3 N_2 (23° , 761 mm.)

$C_{15}H_9N_3O_2$ Calculé C 68,44 H 3,44 N 15,97%

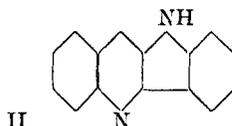
Trouvé „ 68,74 „ 3,47 „ 15,76%

Le produit analysé précédemment était probablement un nitrate impur.

La formule $C_{15}H_{10}N_2$ fait supposer que l'on est en présence d'une indolo-quinoléine(quinoline); deux de ces dérivés sont connus

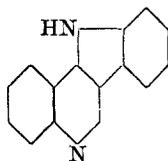


I
2,3-indolo-quinoléine¹⁾
P. de f. 342—343^o



II
3,2-indolo-quinoléine²⁾
P. de f. 247—248^o

Notre produit pourrait éventuellement être le premier dérivé, mais ses solubilités sont différentes. Un mélange de notre base avec la base I que nous avons synthétisée fond à 300° ; nous admettons être en présence d'une 4,3-indolo-quinoléine III comme nous allons le prouver.



III

Oxydation de la base. On dissout 6 gr. de base dans 150 cm^3 d'acide acétique glacial, et on ajoute peu à peu à ébullition faible

¹⁾ Gabriel et Eschenbach, B. 30, 3017 (1897).

²⁾ Schützenberger, C. r. 85, 147 (1887); Fichter et Böhringer, B. 39, 3932 (1906); Fichter et Rohner, B. 43, 3489 (1910).

12 gr. d'acide chromique dissous dans très peu d'eau. Le chromate de la base qui se dépose se transforme rapidement en une poudre grisâtre. Après une heure environ, on dilue avec beaucoup d'eau, on filtre et on reprend le résidu par de l'ammoniaque à froid. L'acide formé entre en solution tandis qu'un peu de base inchangée reste sur le filtre. Par précipitation par un acide, on isole le produit d'oxydation. Comme il est insoluble dans tous les dissolvants organiques on le purifie par dissolutions répétées dans l'ammoniaque et précipitation par un acide. On obtient ainsi une poudre blanche fondant à 325° avec décomposition.

0,1192 gr. subst. ont donné 0,2642 gr. CO₂ et 0,0344 gr. H₂O

0,1228 gr. subst. ont donné 12,5 cm³ N₂ (22°, 713 mm.)

C ₁₂ H ₈ O ₄ N ₂	Calculé C	60,94	H	3,15	N	10,94%
	Trouvé „	60,45	„	3,30	„	11,05%

Les résultats de notre première publication sont donc à corriger.

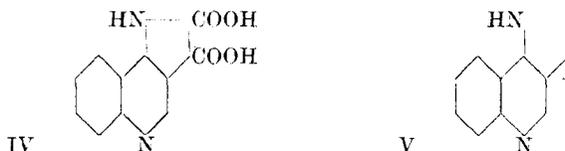
Élimination des carboxyles: On chauffe dans le vide l'acide précédent au-dessus de 325°. Après un quart d'heure la réaction est terminée. Il se forme un sublimé blanc. On dissout sublimé et résidu dans l'acide chlorhydrique dilué, filtre de quelques impuretés et précipite par de l'ammoniaque une nouvelle base que l'on cristallise dans l'alcool. Elle fond à 293—294°, elle est facilement soluble dans les dissolvants organiques et les acides dilués, elle donne un chromate jaune peu soluble dans l'eau et un sel double peu soluble avec le chlorure mercurique. On peut aussi la purifier par sublimation, elle forme alors des paillettes blanches brillantes.

0,1052 gr. subst. ont donné 0,3034 gr. CO₂ et 0,0475 gr. H₂O

0,1160 gr. subst. ont donné 18,3 cm³ N₂ (24°, 710 mm.)

C ₁₁ H ₈ N ₂	Calculé C	78,57	H	4,80	N	16,67%
	Trouvé „	78,66	„	5,05	„	16,98%

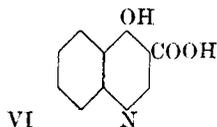
Nous considérons cette base comme une 4,3-pyrrolo-quinoléine V et l'acide précédent comme un acide 4,3-pyrrolo-quinoléine-2',3'-dicarboxylique IV.



Oxydation de la base C₁₁H₈N₂. a) *Par le permanganate de potassium:* On dissout 1 gr. de base dans l'acide chlorhydrique dilué et on la précipite par de la soude caustique, on dilue fortement cette suspension, on filtre et on lave. La masse pâteuse humide est suspendue dans 500 cm³ d'eau et l'on ajoute petit à petit 5 gr. de permanganate de potassium en tenant la température à 50°. L'oxydation est immédiate. Après avoir détruit l'excès de permanganate par de l'alcool, on filtre et on acidule faiblement par de l'acide acétique

puis on ajoute un excès d'acétate de plomb; on filtre du sel de plomb qui s'est précipité et on le décompose en suspension chaude dans de l'eau par l'hydrogène sulfuré. Par évaporation de la solution, cristallise avec un bon rendement de l'acide oxalyl-anthranilique que nous avons, par saponification alcaline, transformé en acide anthranilique. Cette oxydation prouve qu'il y a dans tous nos dérivés un noyau quinoléinique non substitué dans le noyau benzénique de la quinoléine.

b) *Oxydation à l'acide nitrique*: On chauffe pendant quelques minutes 0,5 gr. de base dans 40 cm³ d'acide nitrique concentré (D = 1,4). Après avoir dilué la solution claire avec de l'eau on l'évapore à siccité sur le bain-marie, on reprend avec un peu d'eau chaude et on cristallise le résidu resté insoluble dans l'acide acétique à 40%. L'acide obtenu n'est autre que l'acide 4-oxy-quinoléine-3-carbonique comme l'a prouvé son analyse, ses propriétés et son point de fusion en mélange avec les autres acides oxyquinoléine-carboniques. En conséquence la soudure des atomes de carbone entre le noyau quinoléinique et le noyau pyrrolique est en position 3.



Il s'en suit que nos formules de constitution sont justes puisque l'autre quindoline ayant la même soudure en 3 est la quindoline I.

Le produit principal de la fusion alcaline du jaune Ciba est le produit B, une poudre jaune insoluble dans les acides et les alcalis aqueux, soluble dans l'alcali aqueux-alcoolique. Il est très peu soluble dans le nitrobenzène, insoluble dans les autres dissolvants organiques et sublime sans fondre vers 430°. Nous lui avons attribué la formule C₁₅H₁₀O₂N₂ et admis qu'il s'agissait d'une dioxy-quindoline; une étude subséquente a confirmé nos analyses et notre supposition. Par contre nous avons décrit un dérivé dinitré par l'action de l'acide nitrique à chaud sur notre dérivé B. Nous avons purifié ce corps par cristallisation dans la quinoléine. Il se forme un produit d'addition avec 2 molécules de quinoléine.

4,570 mg. subst. ont donné 11,130 mg. CO₂ et 1,500 mg. H₂O

3,170 mg. subst. ont donné 0,373 cm³ N₂ (24°, 761 mm.)

C₃₃H₂₂O₈N₈ Calculé C 66,22 H 3,68 N 14,05%

Trouvé .. 66,42 .. 3,67 .. 13,54%

Ce produit d'addition chauffé avec de l'alcali caustique perd sa quinoléine et entre en solution. On acidule avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave et on sèche.

Le dérivé dinitré à donné à l'analyse les résultats suivants:

4,467 mg. subst. ont donné 8,640 mg. CO₂ et 1,150 mg. H₂O

0,1250 gr. subst. ont donné 18,7 cm³ N₂ (19°, 707 mm.)

C ₁₅ H ₈ O ₆ N ₄	Calculé C	52,7	H	2,30	N	16,5 %
	Trouvé „	52,9	„	2,80	„	16,27%

A côté de ce produit principal de réaction (Produit B) nous avons obtenu une petite quantité d'un autre dérivé jaune, soluble dans les alcalis aqueux (Produit C); celui-ci doit être une forme tautomère du produit B. Il est soluble dans les alcalis aqueux et fond vers 400°, il est également assez soluble dans les dissolvants organiques comme l'acide acétique et très soluble dans le nitrobenzène. Par l'action du pentachlorure de phosphore, qui sera décrite plus bas, les deux formes donnent le même dichlorure de sorte qu'elles doivent peu différer.

Oxydation des produits B et C.

On suspend 10 gr. de produit finement pulvérisé dans trois litres d'eau, on ajoute quelques gouttes de soude caustique et on oxyde à 90° par le permanganate de potassium, on en emploie environ 50 gr. et la réaction dure de 3—4 heures. Il est bon d'ajouter pendant l'opération, peu à peu, la quantité théorique d'acétate de magnésium pour neutraliser l'alcali caustique qui se forme.

Après avoir détruit l'excès de permanganate par de l'alcool, on filtre et acidule faiblement par de l'acide acétique. On ajoute alors de l'acétate de plomb en excès, on sépare les sels de plomb qui se sont déposés et on les décompose en solution aqueuse chaude par de l'hydrogène sulfuré. On obtient de l'acide oxalyl-anthranilique et de l'acide oxalique tandis que les eaux-mères de la précipitation par l'acétate de plomb contiennent de l'acide anthranilique. Le rendement est d'environ 70%.

Ce résultat prouve que ces dérivés contiennent un noyau quino-léinique.

Malheureusement des essais de réduction des produits B et C effectués pour identifier la quindoline correspondante n'ont pas été couronnés de succès. Avec de l'acide iodhydrique en tube scellé à haute température on obtient des bases en partie huileuses, solubles dans les acides mais qui s'oxydent à l'air en donnant des produits insolubles dans les acides, les alcalis et les dissolvants organiques. Une distillation avec de la poudre de zinc n'a pas donné de résultat, une partie du produit sublimait inchangée, le reste était détruit.

Pour avoir quelques données sur la constitution des nouveaux dérivés nous avons étudié leur dichlorure obtenu en chauffant ces corps avec du pentachlorure de phosphore en suspension nitrobenzénique. Nous avons, dans notre précédente publication, décrit ce nouveau produit de formule C₁₅H₈N₂Cl₂ fondant à 210°. Nous avons étudié plus à fond sa préparation et ses réactions.

Préparation du dérivé dichloré. On suspend 4 gr. de substance bien desséchée dans 20 cm³ de nitrobenzène, on ajoute 12 gr. de pentachlorure de phosphore et on chauffe. Le produit entre en solution, on distille l'oxychlorure de phosphore, puis quelques gouttes de nitrobenzène, et on refroidit rapidement dans de la glace. Le dichlorure cristallise, on l'essore immédiatement et on le lave avec de l'éther. Le rendement est bon. Les eaux-mères de nitrobenzène diluées d'éther déposent avec le temps des croûtes brun rougeâtre qui sont un phosphate d'un dérivé monochloruré. Par trituration avec de l'ammoniaque on obtient des cristaux jaunes infusibles qui ne contiennent plus qu'un atome de chlore pour un atome d'oxygène. Si l'on ne travaille pas très rapidement comme nous l'avons indiqué, le rendement en dichlorure baisse au profit du monochlorure.

Les deux atomes de chlore sont labiles. Ainsi si l'on chauffe le dichlorure avec de l'alcali aqueux alcoolique ils sont remplacés immédiatement par des groupements hydroxyles et on obtient les produits originels, soit un mélange des produits B et C; l'un des halogènes est cependant bien plus labile que l'autre, on le remarque déjà dans la préparation décrite ci-dessus. Si l'on chauffe au bain-marie le dichlorure en solution benzénique avec un peu d'aniline, la solution devient rouge, il se dépose du chlorhydrate d'aniline et par refroidissement, si la solution est assez concentrée, cristallisent de beaux cristaux rouge orangé qui contiennent encore du chlore et fondent à 195°. Un atome de chlore a été remplacé par l'aniline.

0,1484 gr. subst. ont donné 11,9 cm³ N₂ (22°, 711 mm.)

0,1404 gr. subst. ont donné 0,0584 gr. AgCl

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$	Calculé Cl	10,32	N	12,21%
	Trouvé „	10,22	„	11,89%

Si l'on cuit à l'ébullition dans de l'aniline le dérivé précédent ou le dichlorure lui-même, il se dépose par refroidissement des cristaux jaunes que l'on cristallise dans le nitrobenzène. Ils fondent à 284°. L'analyse montre que les deux halogènes ont été remplacés par l'aniline.

0,1346 gr. subst. ont donné 17,5 cm³ N₂ (22°, 711 mm.)

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_4$ Calculé N 14,00 Trouvé N 13,90%

Ces deux derniers produits de condensation avec l'aniline sont basiques et donnent avec l'acide chlorhydrique des sels solubles dans l'alcool dilué.

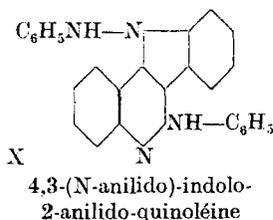
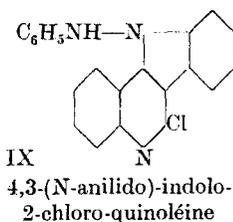
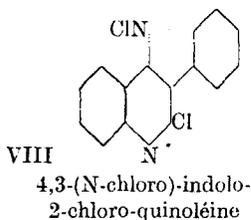
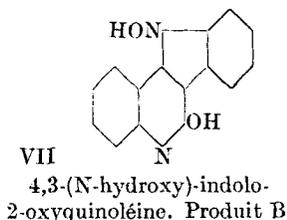
Essais de réduction du dichlorure: Le dichlorure étant légèrement basique (il se dissout en rouge dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'acide acétique additionné d'acide chlorhydrique), nous avons essayé d'enlever les atomes de chlore pour les remplacer par de l'hydrogène. La cuisson dans le nitrobenzène en présence de poudre de cuivre et éventuellement d'acétate de sodium n'a donné

aucun résultat. Par cuisson avec de l'acide iodhydrique ($D = 1,7$) au réfrigérant à reflux on a obtenu les mêmes bases que dans la réduction du produit originel; des réductions en milieu acide par l'étain, le fer ou le zinc semblent avoir été trop violentes et des réductions en milieu alcalin comme par l'amalgame de sodium, le sodium dans l'alcool éthylique ou amylique, ont conduit à la saponification des atomes de chlore.

La phénylhydrazine réagit fortement, il se dégage à 100° de l'ammoniac et du benzène mais il ne se forme que des produits bruns infusibles et insolubles. Ce sont les mêmes produits que l'on obtient si l'on chauffe en tube scellé le dichlorure avec de l'ammoniaque concentrée à 150° en présence de chlorure cuivreux. Dans ce cas on obtient cependant une petite quantité d'un produit soluble dans l'acide chlorhydrique dilué qui, après cristallisation dans l'alcool, forme des cristaux jaunes fondant à 285° . L'atome de chlore le plus labile a été remplacé par un groupement hydroxyle et l'atome de chlore le moins labile par un groupe aminogène.

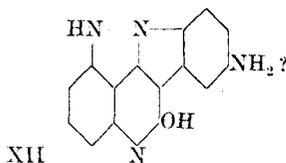
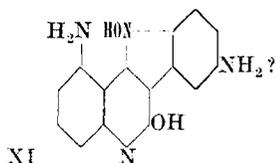
$C_{15}H_{11}ON_3$ Calculé N 16,9 Trouvé N 17,18%

La labilité des atomes de chlore nous fait supposer que l'un d'eux, le moins labile, est dans le noyau quinoléinique et probablement en position 2. Le second atome de chlore très labile serait attaché à l'azote indolique et nous aurions les formules suivantes:



Nous n'avons pas encore de preuve absolue de la justesse de ces formules et nous nous basons en cela sur la formule de la base $C_{15}H_{16}N_2$ (III) qui a été sûrement prouvée. Cependant, un autre fait plaide encore en notre faveur: Si l'on essaie de réduire le dérivé dinitré du produit B par le chlorure d'étain en solution chlorhydrique-acétique on obtient d'abord un chlorhydrate de la base, mais lorsqu'on veut laver avec de l'eau il se forme des produits bruns insolubles, très analogues aux produits obtenus par l'action de la phénylhydra-

zine et de l'ammoniaque sur le dérivé dichloré. Nous croyons qu'il se forme dans les deux cas des condensations internes avec peut-être polymérisation.



Comparaison des essais de Hope et Richter avec nos résultats.

Hope et *Richter*¹⁾ ont chauffé le jaune Ciba dans un tube d'acier avec de l'alcali caustique de 10% à 220°. Ils ont obtenu de l'acide anthranilique et un acide de formule $C_{16}H_{11}O_3N$ fondant à 220—230° et donnant un lactone fondant à 215°. A première vue ces résultats sont en contradiction complète avec les nôtres. Mais cette contradiction n'est qu'apparente.

On sait en effet que si l'on cuit le jaune Ciba avec de l'alcali caustique il se forme d'abord un «hydrate»: deux ou une seule molécule d'eau sont additionnées, il se forme un acide monobasique, car *Hope* et *Richter* l'ont titré. Cet «hydrate» se forme soit dans la fusion alcaline soit dans le tube de *Hope*. La différence des résultats provient du fait que *Hope* a travaillé dans un tube d'acier. Cela a provoqué une réduction du jaune Ciba qui prend le caractère des jaunes dits Höchst que nous étudierons plus bas et qui, par scission alcaline, donnent tous de l'acide anthranilique. Comme preuve de cette hypothèse nous avancerons deux faits. Si l'on chauffe le jaune Ciba dans un autoclave de cuivre à 220° avec de l'alcali de 10% il se forme le dihydrate mais il n'y a aucune désagrégation. Si nous ajoutons à notre fusion alcaline un réducteur comme de la poudre de zinc ou de fer, il se forme des quantités notables d'acide anthranilique et la réaction prend une autre direction. Les essais de *Hope* et *Richter* ont ceci de précieux qu'ils montrent combien les différences sont petites entre les différents produits de réaction du chlorure de benzoyle sur l'indigo.

LA FUSION ALCALINE DES JAUNES HÖCHST.

Avant de décrire nos essais, une classification s'impose. On sait que les dérivés que l'on peut obtenir en partant de l'indigo sont les suivants:

- 1) Le «corps *Dessoulavy*» $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ (p. de f. 243°)²⁾ que l'on prépare par l'action du chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo.
- 2) le jaune Höchst R $C_{30}H_{18}O_4N_2$ (p. d. f. 359°) que l'on prépare:

¹⁾ Soc. 1932, 2783.

²⁾ *Dessoulavy*, Thèse Neuchâtel 1909.

a) en dissolvant le «corps *Dessoulavy*» dans l'acide sulfurique concentré, l'atome de chlore est remplacé par un groupement hydroxylique¹⁾;

b) en chauffant l'indigo avec le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc²⁾;

c) en chauffant l'indigo avec de l'anhydride benzoïque en présence de chlorure de zinc³⁾.

3) Le jaune Höchst U $C_{23}H_{12}O_2N_2$ (p. de f. 287°) que l'on obtient en chauffant à haute température le jaune Höchst R ou en chauffant ce dernier avec de l'acide sulfurique concentré à 100°. Dans les deux cas il se dégage de l'acide benzoïque⁴⁾.

4) Le jaune Ciba $C_{23}H_{12}O_2N_2$ (p. de f. 275°) isomère du précédent, que l'on prépare par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo en solution nitrobenzénique en présence de poudre de cuivre⁵⁾. On peut également le préparer en chauffant le «corps *Dessoulavy*» au-dessus de son point de fusion, il se dégage alors du chlorure de benzoyle.

Ces deux derniers produits sont des colorants qui teignent d'une cuve violette la fibre végétale en jaune vif.

Quand aux points de fusion de ces deux derniers colorants on rencontre dans la littérature beaucoup de données différentes. Pour le jaune Ciba on obtient quelquefois 281°; *Hope* et *Richter* admettent même 287°. Pour le jaune Höchst U on trouve 283—284°.

Ces différences sont peu importantes, car des points de fusion mélangés avec des substances connues montrent immédiatement lequel des colorants on a obtenu.

L'incertitude est encore plus grande dans le groupe des jaunes Höchst R. Celui-ci existe sous deux modifications au moins. En effet, on a comme résultat final, si on veut prendre son point de fusion, la modification fondant à 359°, mais il y a des états intermédiaires suivant le mode de préparation employé. Il existe une modification de jaune Höchst R qui donne avec l'hydrosulfite une cuve brune, une autre qui ne donne pas de cuve. Pour nos essais nous nous sommes servis d'un jaune Höchst R préparé par l'action de l'acide sulfurique à froid sur le «corps *Dessoulavy*». Le jaune Höchst R ainsi obtenu ne donne pas de cuve d'hydrosulfite et est jaune clair. Si on le chauffe à 120—130° il devient brun et donne une cuve brune. A l'air il reprend après quelques heures sa couleur jaune et donne encore une cuve. Il fond à 354°, la modification brune qui se forme chaque fois que l'on chauffe à 120—130° fond à 290—300°. Si on cristallise celle-ci dans le nitrobenzène elle fond à 350°.

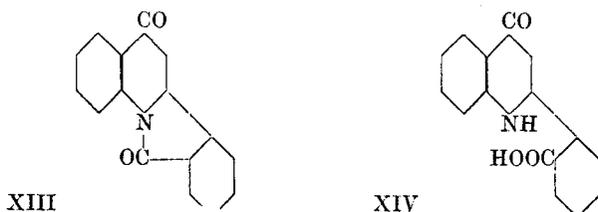
¹⁾ *Posner, Zimmermann et Kautz*, B. **62**, 2151 (1929). ²⁾ D. R. P. 279 196.

³⁾ D. R. P. 270 943. ⁴⁾ D. R. P. 247 154.

⁵⁾ D. R. P. 259 145; *Engi, Z. angew. Ch.* **27**, 144 (1914).

Le jaune Höchst R préparé par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo en présence de chlorure de zinc fond à 359° et ne donne pas de cuve. Nous parlerons plus bas d'une troisième modification et nous essayerons de donner une explication de ce phénomène. Il s'en suit que les produits de la désagrégation alcaline des jaunes Höchst R peuvent être différents suivant leur provenance et leur état.

Posner, Zimmermann et Kautz ont désagrégé le jaune Höchst R par l'alcoolate de sodium¹⁾ et ont obtenu de l'azobenzène. Nous avons répété cette expérience avec des jaunes Höchst de différentes provenances, sans jamais obtenir le résultat attendu. *Hope, Kersey et Richter*²⁾ ont constaté que le jaune Höchst qu'ils avaient préparé par l'action de l'anhydride benzoïque sur l'indigo, donnait par simple cuisson au réfrigérant ascendant avec de l'alcali de 10% de l'acide benzoïque, de l'acide anthranilique et un lactame de formule $C_{16}H_9O_2N$ (p. de f. 216—217°) XIII et, en opérant à température plus haute en autoclave (140°) l'acide correspondant $C_{16}H_{11}O_3N$ (p. de f. 237°) XIV.



Ils ont donné la preuve de ces formules par une oxydation progressive fort élégante.

La cuisson alcaline à l'ébullition n'ayant pas décomposé notre jaune Höchst R nous avons essayé l'action de l'alcali caustique de 10% dans un autoclave de cuivre à 220°. Nous avons obtenu une molécule d'acide anthranilique, une molécule d'acide benzoïque et des produits solubles dans les alcalis mais très impurs. Nous avons obtenu de beaucoup meilleurs résultats par la fusion alcaline.

Fusion alcaline du jaune Höchst R.

On introduit vers 150° 3 gr. de substance dans 20 gr. de soude caustique fondue; vers 220° la substance se mélange à la cuite, devient jaune et grumeuse, vers 245° la réaction commence; on chauffe quelques instants mais en ne dépassant pas en tous cas 255° puis on laisse refroidir. On dissout à chaud dans l'eau, on filtre de quelques impuretés et on acidule fortement par de l'acide chlorhydrique. Par refroidissement cristallise le sel chlorhydrique d'une base que l'on sépare de la solution par filtration. Dans l'eau-mère

¹⁾ B. 62, 2159 (1929).

²⁾ Soc. 1933, 1000.

on obtient par extraction à l'éther une molécule d'acide benzoïque et par diazotation et copulation de la solution avec du 2-naphtol une molécule d'acide anthranilique sous forme de son colorant azoïque.

Le sel chlorhydrique de la base est dissociable; on le dissout dans l'eau et on le précipite par du carbonate d'ammonium. Souvent les eaux-mères qui contiennent l'acide benzoïque et l'acide anthranilique contiennent une forte proportion de base, il faut alors avant d'isoler ces acides, précipiter la base par du carbonate d'ammonium. On ne doit pas précipiter la base avec de l'alcali caustique ni même avec de l'ammoniaque parce qu'elle se dissout peu à peu dans ces réactifs. On la cristallise dans l'alcool dans lequel elle est assez peu soluble. La base forme des aiguilles jaune-clair fondant à 248°.

4,708 mg. subst. ont donné 13,360 mg. CO₂ et 1,490 mg. H₂O

3,279 mg. subst. ont donné 0,167 cm³ N₂ (20°, 761 mm.)

C ₁₆ H ₉ O ₂ N	Calculé C	77,73	H	5,67	N	5,67%
	Trouvé ..	77,39	..	3,54	..	5,89%

Si cette formule correspond au lactame trouvé par *Hope*, les propriétés ne sont pas les mêmes, la solubilité dans les acides montre que l'azote n'est point lié et la solubilité dans les alcalis indique la présence d'un lactone soit d'un groupe carboxylique et d'un groupe ment hydroxyle.

Oxydée par le permanganate de potassium en solution alcaline, il a été précipité par addition d'acétate de plomb à la solution filtrée et acidulée par l'acide acétique le sel de plomb de l'acide phtalique, tandis que dans les eaux-mères se trouvait l'acide anthranilique qui a été isolé par diazotation et copulation.

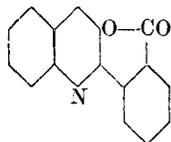
Si l'on dissout la substance dans de la soude caustique et qu'on la traite à chaud par du sulfate de diméthyle, il ne se produit pas de précipité en solution alcaline, mais bien par addition d'acide chlorhydrique. On obtient après cristallisation dans l'alcool très dilué des cristaux blancs fondant à 189°.

4,787 mg. subst. ont donné 12,350 mg. CO₂ et 2,110 mg. H₂O

2,771 mg. subst. ont donné 0,116 cm³ N₂ (24°, 761 mm.)

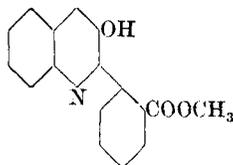
C ₁₇ H ₁₃ O ₃ N + ½ H ₂ O	Calculé C	70,7	H	4,86	N	4,80%
	Trouvé ..	70,6	..	4,9	..	4,80%

Le produit perd son eau de cristallisation vers 130°. Ces résultats nous autorisent à donner les formules suivantes aux nouveaux dérivés:



XV

Lactone de l'acide
3-oxy-2-phényl-quinoléine-
2'-carbonique.



XVI

éther méthylique de l'acide
3-oxy-2-phényl-quinoléine-
2'-carbonique.

Ces dérivés semblent ne pas être conformes aux produits obtenus par *Hope* (XIII et XIV), mais nous avons constaté le fait suivant :

Si l'on interrompt la fusion alcaline du jaune *Höchst R* avant que la désagrégation ait commencé, c. à d. vers 140°, on obtient un produit jaune soluble dans l'alcali que l'on précipite par l'acide chlorhydrique. Il n'est, après séchage, plus soluble dans les alcalis et on le cristallise dans le nitrobenzène; il fond à 240—242° et forme de belles aiguilles jaunes. Son analyse prouve qu'il s'agit d'une variété du jaune *Höchst R* encore non décrite ou le groupement hydroxyle a certainement subi une migration de la position 4 à la position 3 dans le noyau quinoléinique. Par fusion alcaline il donne la base que nous venons de décrire. Cette transposition doit avoir eu lieu à haute température dans l'alcali fondu.

4,509 mg. subst. ont donné 12,570 mg. CO₂ et 1,460 mg. H₂O
 3,279 mg. subst. ont donné 0,167 cm³ N₂ (23°, 761 mm.)
 $C_{30}H_{18}O_4N_1$ Calculé C 76,57 H 3,86 N 5,96%
 Trouvé „ 76,03 „ 3,62 „ 5,94%

La fusion alcaline du «corps *Dessoulay*» donne une molécule d'acide benzoïque, une molécule d'acide anthranilique et des produits de décomposition huileux qui n'ont pas été déterminés.

Par l'action de la soude caustique de 10% en autoclave de cuivre à 220° nous avons également obtenu les deux premiers produits et une petite quantité d'un corps jaune fondant à 228° et dont l'analyse correspond à la formule C₁₆H₉O₂N. *Hope* et *Richter*¹⁾ ont obtenu le même produit dans la dégradation alcaline du jaune *Ciba* en tube d'acier à 220°. Nous n'avons pas encore établi sa formule de constitution.

Fusion alcaline du jaune Höchst U.

Nous avons préparé le jaune *Höchst U* en chauffant sur le bain-marie le jaune *Höchst R* en solution d'acide sulfurique concentré. On coule dans de l'eau glacée, on filtre, on lave et on sèche. Une petite partie seulement du produit est soluble dans le xylène et cristallise en beaux cristaux jaunes fondant à 287° et donnant une cuve d'hydrosulfite violette. La plus grande partie du produit reste insoluble et donne une cuve brune. Elle fond à 283—84°. Si on chauffe ce produit au dessus de son point de fusion il donne alors une cuve violette, de même si on le cristallise dans la pyridine, mais le point de fusion reste 283—84°.

Dans la fusion alcaline opérée comme il a été indiqué pour le jaune *Höchst R* la décomposition commence vers 250° et se termine vers 280°. On obtient une molécule d'acide anthranilique et une

¹⁾ Soc. 1932, 2787.

molécule de la base XV identique à celle qu'on obtient avec le jaune Höchst R.

On voit par là que le jaune Höchst U diffère totalement du jaune Ciba, quoique il ait des réactions à peu près identiques. Si l'on a un mélange de jaune Ciba et de jaune Höchst U on reconnaît très facilement les deux colorants par fusion alcaline. Seul, le jaune Höchst U donne de l'acide anthranilique, seul le jaune Ciba donne la 4,3-indolo-quinoléine (formule III). On peut même ainsi déterminer assez bien la proportion d'un mélange de deux colorants.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Tout cet ensemble de faits permet d'établir provisoirement des formules pour les différents dérivés obtenus par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo.

Ces dérivés doivent être divisés en deux groupes:

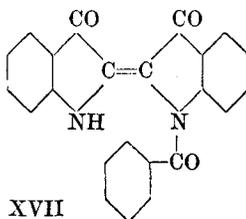
Ceux qui donnent par fusion alcaline de l'acide phtalique: Il n'y a que le jaune Ciba qui rentre dans cette classe.

Ceux qui donnent de l'acide anthranilique, ce sont le corps *Dessoulavy*, les jaunes Höchst R cuvables et non cuvables et le jaune Höchst U.

De plus ni le jaune Ciba ni le jaune Höchst U ne sont benzoylables, ni par *Schotten-Baumann* ni, comme nous l'avons constaté, par le chlorure de benzoyle en solution pyridinique.

Tous ces dérivés doivent contenir un noyau quinoléinique, un noyau phtalique ayant un atome de carbone commun avec le noyau quinoléinique (carbone 2) et un noyau anthranilique.

Nous admettons d'abord que le chlorure de benzoyle donne avec l'indigo le monobenzoyl-indigo:

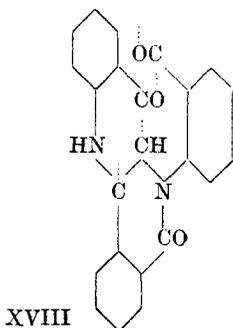


mais, en solution acide il se forme immédiatement avec le carbone médian indoxylique un noyau hexagonal.

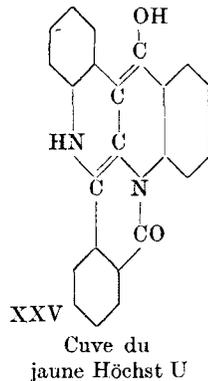
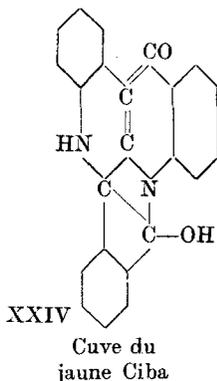
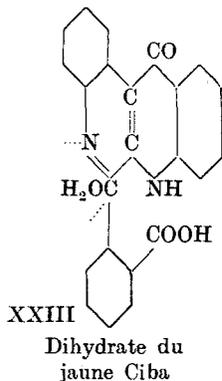
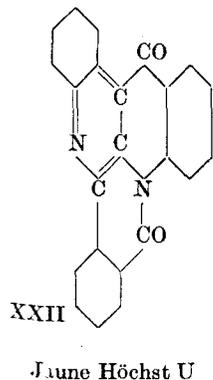
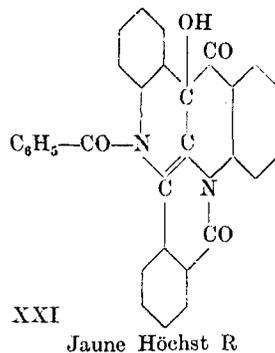
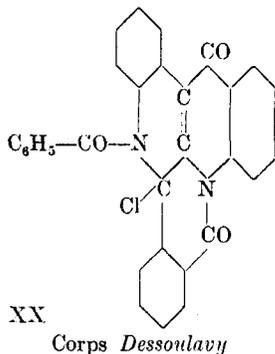
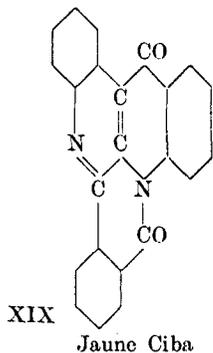
Grandmougin et *Dessoulavy*¹⁾ ont montré que le dianile de l'indigo donne en solution acide immédiatement une réaction analogue pour former un dérivé de la quindoline. Dans le cas qui nous occupe, le même fait va se produire, mais il y aura ouverture des noyaux.

¹⁾ B. 42, 3636 (1909).

A ce moment la réaction peut, suivant les conditions de l'expérience, être différente.



L'atome d'hydrogène attaché à l'atome d'azote peut être benzoylé ou bien il peut être éliminé, subir une migration, ou pour toute autre cause il se forme une double liaison avec le carbone voisin. Cet effet sera dû à l'action catalysante de la poudre de cuivre. Dans le premier cas il se formera du corps *Dessoulavy* (XX), dans le second cas du jaune Ciba (XIX). Quand au jaune Höchst R il aura d'abord une formule analogue au corps *Dessoulavy* mais l'hydroxyle peut subir une migration (XXI). Par élimination d'acide



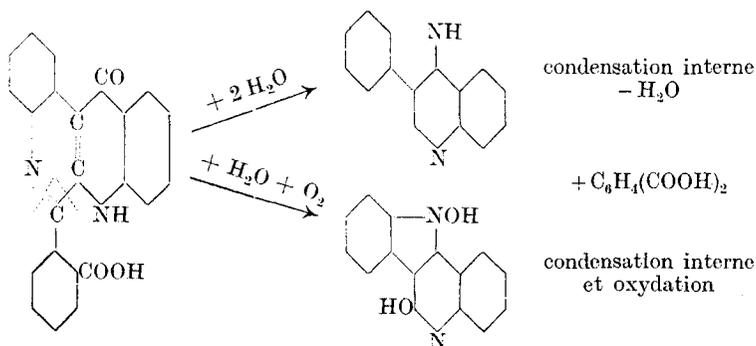
benzoïque il se forme alors le jaune Höchst U (XXII) tandis que l'on voit fort bien que le corps *Dessoulavy* donne par élimination de chlorure de benzoyle du jaune Ciba.

Nous donnons également la formule du dihydrate de jaune Ciba XXIII et comme ce produit ne donne plus de cuve, il s'en suit la formule de la cuve du jaune Ciba XXIV et celle du jaune Höchst U XXV. Nous sommes encore occupés à une étude systématique de ces cuves dont les résultats paraîtront prochainement.

Si l'on observe les formules proposées, on voit tout de suite que le jaune Ciba diffère des autres en ce sens qu'il a une double liaison $—N=C—$ en position para à un groupe cétonique, cette double liaison qui additionne une molécule d'eau en présence d'alcali est le point où se fait l'attaque et il se forme de l'acide phtalique.

Dans les autres cas l'attaque se fera au point le plus faible, c. à d. pour le jaune Höchst R là où est placé l'hydroxyle, pour le jaune Höchst U à la même place, probablement par addition intermédiaire d'une molécule d'eau. Une migration de cet hydroxyle est toujours possible comme dans la fusion alcaline du jaune Höchst R. Si la double liaison caractéristique du jaune Ciba est affectée, comme dans les essais de *Hope* en tube d'acier, nous avons le caractère des jaunes Höchst. Nous montrerons plus tard que les cuves d'hydro-sulfite présentent le même caractère.

En dernier lieu, il reste à expliquer la formation dans la fusion alcaline des deux produits de réaction, ils se forment de la façon suivante:



Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).