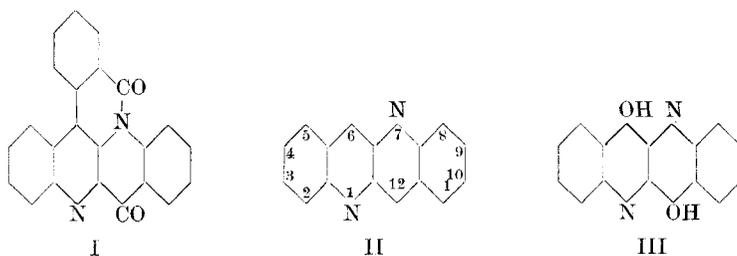


102. Contribution à l'étude des hydroxy-4-phénylamino-3-quinoléines

par Henri de Diesbach, Anton Schürch et Georges Cavin.

(27 II 48)

Parmi les formules qui ont été proposées pour le jaune d'indigo 3G Ciba, on peut citer celle de *E. Hope* et *D. Richter*¹⁾ (I) qui n'est, il est vrai, plus admise aujourd'hui. Cependant il était intéressant d'en essayer la synthèse. On constate que cette formule peut, dans une certaine mesure, être considérée comme dérivant des formules II et III.



Le dérivé II qui n'est pas encore connu et qui est en réalité une quinoléino-quinoléine, a été appelé par *A. D. Ainley* et *R. Robinson*²⁾ épindoline; ces deux auteurs ont préparé un homologue du dérivé de formule III qu'ils nomment épindoline-dione-6,12 en prenant comme base la formule cétonique. Nous nous servons dans la suite de la nomenclature des auteurs anglais, sans pour autant, en être très satisfaits.

Les auteurs précités ont préparé la diméthyl-4,10-épindoline-dione-6,12. La cause de ce choix est facile à trouver. Craignant qu'en bromurant une *o*-amino-acétophénone acylée, le brome n'entrât dans le noyau et non pas dans la chaîne, ils firent réagir le chlorure de chloracétyle sur le *p*-acét-toluidide et obtinrent comme produit secondaire l'acétamino-2-méthyl-5- ω -chloro-acétophénone qui leur était nécessaire comme produit de départ.

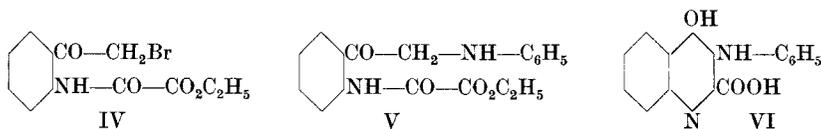
Il fallait donc étudier si la bromuration des *o*-amino-acétophénones ne peut pas s'effectuer quantitativement dans la chaîne. Nous avons constaté que la réaction peut être bien conduite dans ce sens en choisissant bien le reste acyle et aussi le dissolvant utilisé pour la réaction.

En solution chloroformique et de préférence en présence d'une forte source lumineuse, il est possible de faire réagir le brome dans la chaîne. Nous donnerons des détails dans la partie expérimentale.

¹⁾ Soc. 1932, 2783.

²⁾ Soc. 1934, 1517.

En bromurant de cette façon l'éthoxalyl-amino-2-acétophénone, on obtient, avec un bon rendement, le dérivé IV qui, par l'action de l'aniline en solution alcoolique donne le dérivé V. On obtient une oxyquinoléine VI par action d'alcali aquo-alcoolique, et la cyclisation finale en dihydroxy-épindoline (III) a lieu par le pentoxyde de phosphore

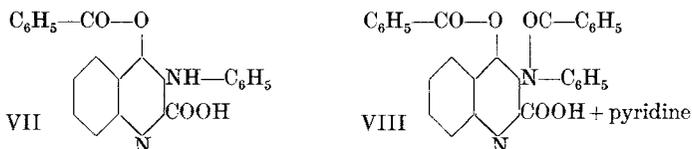


Cette méthode est analogue à celle qui fut utilisée par les auteurs anglais précités.

La dihydroxy-épindoline obtenue est un produit jaune de haut point de fusion, insoluble dans les dissolvants organiques. Il n'a pas été possible de la transformer en dérivé benzoylé ce qui aurait été nécessaire pour effectuer la synthèse d'un dérivé de la formule I; devant cette carence, nous avons dû chercher un autre chemin. Il fallait benzoyler sur l'azote secondaire le dérivé VI avant d'effectuer la cyclisation finale.

*A. D. Ainley et R. Robinson*¹⁾ ont diacétylé le dérivé quinoléinique qu'ils obtenaient dans leur synthèse et qui est un homologue de l'acide VI; ils opéraient en solution pyridique et disent bien avoir eu des produits secondaires floconneux et bruns.

En benzoylant l'acide VI en solution pyridique à froid on obtient le dérivé VII; à chaud il se forme le dérivé VIII sous forme d'un produit d'addition très stable avec la pyridine. Ce sont des cristaux rouges, cristallisables dans le chlorobenzène et qui ne se décomposent ni par les acides, ni par les alcalis. Ils n'ont pu servir à notre projet de synthèse. Il est possible que les produits floconneux bruns obtenus par les auteurs anglais aient été des produits d'addition de ce genre.

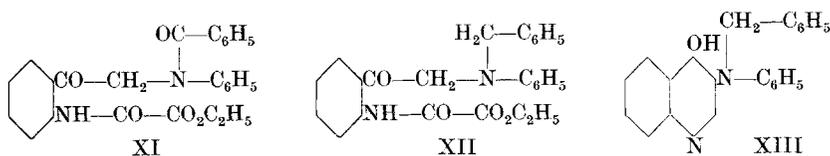


Nous avons alors essayé de traiter l'acide VI par le chlorure de benzoyle à l'ébullition. Il y a décarboxylation et le groupement hydroxyle est remplacé par un atome de chlore (IX). On obtient le même dérivé en décarboxylant préalablement l'acide VI et en traitant le produit obtenu (X) par le chlorure de benzoyle.

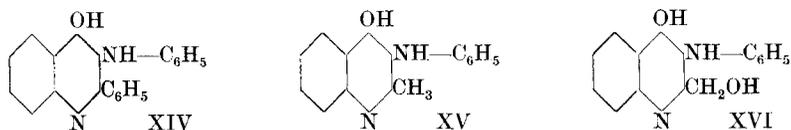
¹⁾ Soc. 1934, 1518.



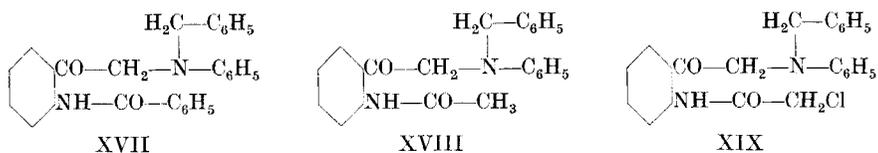
Une autre possibilité était de benzoyler l'ester V, ce qui conduisait au dérivé XI, mais il semble dans ce cas que le groupement benzyle réduit de telle façon l'activité du groupement méthylénique voisin, que la cyclisation en quinoléine ne peut plus avoir lieu. Pour obvier à cet inconvénient, nous avons remplacé le reste benzyle par le reste benzyle (XII), la cyclisation a alors été possible, mais elle a été accompagnée d'une décarboxylation en XIII.



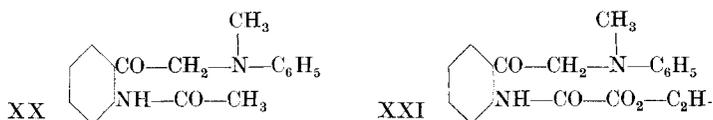
Nous avons pu constater que c'est là une règle générale. L' ω -anilino-benzoylamino-2-acétophénone, l' ω -anilino-acétamino-2-acétophénone et l' ω -anilino-chloracétamino-2-acétophénone donnent avec de l'alcali aquo-alcoolique les dérivés quinoléiniques correspondants:



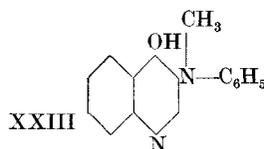
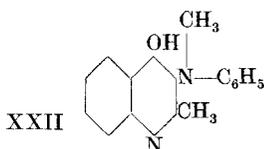
Si par contre, on remplace les produits originels par leurs dérivés N-benzylés, la cyclisation ne se fait plus et l'alcali provoque la saponification des groupements acylés.



Il fallait dès lors se rendre compte si ces insuccès provenaient d'un empêchement stérique ou seulement du fait que l'atome d'hydrogène du groupement iminé était substitué. Nous avons alors préparé les dérivés suivants:



Le produit XX se cyclise facilement en donnant le dérivé quino-
léique XXII, et le produit XXI donne le dérivé quinoléique XXIII.
On en peut conclure que les difficultés de cyclisation observées
sont dues au gros volume des groupements benzoyle et benzyle,
tandis que la décarboxylation est due à la présence d'un azote tertiaire
voisin, quelle que soit la nature du troisième substituant.



Partie expérimentale.

1^o *ω*-Bromo-éthoxalylamino-2-acétophénone (IV).

On prépare le produit de départ décrit par *R. Camps*¹⁾ de préférence de la façon
suivante: on dissout 4 gr. d' amino-2-acétophénone dans 100 cm³ d'éther et l'on ajoute
lentement 4 gr. de chlorure d'éthoxalyle. Le produit réactionnel se dépose immédiatement
et est recristallisé dans l'éthanol.

On dissout 2,25 gr. de substance dans 15 cm³ de chloroforme et on ajoute, vers 60°,
1,53 gr. de brome dilué avec du chloroforme. Il est recommandable de travailler sous une
vive lumière. La solution se décolore immédiatement, on évapore le dissolvant dans le vide
et on cristallise la masse dans l'éthanol. On obtient des cristaux incolores fondant à 128°
Le rendement est excellent.

0,1580 gr. subst. ont donné 0,0945 gr. AgBr
C₁₂H₁₂O₄NBr Calculé Br 25,65; trouvé 25,45%

2^o *ω*-Anilino-éthoxalylamino-2-acétophénone (V).

On chauffe pendant 5 minutes un mélange de 6 gr. du produit précédent, de 0,65 gr.
d'aniline et de 29 cm³ d'éthanol à l'ébullition; le nouveau dérivé se dépose par refroidisse-
ment en aiguilles jaune clair (F. 128°).

0,2228 gr. subst. ont donné 17,4 cm³ N₂ (23°, 713 mm.)
C₁₈H₁₈O₄N₂ Calculé N 8,58; trouvé 8,45%

3^o Acide anilino-3-hydroxy-4-quinoléine-carboxylique-2 (VI).

On suspend 1,2 gr. du produit précédent dans 50 cm³ d'un mélange d'une partie
d'eau et de deux parties d'éthanol. On ajoute, à l'ébullition, 3 cm³ d'une solution de soude
caustique à 40%. Après deux heures de chauffe, on évapore l'éthanol, on filtre et on
précipite le produit de réaction par adjonction d'acide chlorhydrique. Après cristallisation
dans l'acide acétique on obtient de petits cristaux qui se décomposent à 220—221°.

3,170 mg. subst. ont donné 0,274 cm³ N₂ (28°, 730 mm.)
C₁₆H₁₂O₃N₂ + H₂O Calculé N 9,39; trouvé 9,41%

4^o Dihydroxy-6,12-épindoline (III).

On mélange intimement 0,5 gr. de l'acide précédent avec 5 gr. de pentoxyde de
phosphore. On ajoute 2 cm³ de nitrobenzène et on chauffe pendant une heure et demie
à 150°. On dilue la masse avec de l'eau et l'on élimine le nitrobenzène par la vapeur d'eau.
Le résidu est lavé à l'alcool et séché. Le nouveau produit est insoluble dans les dissolvants

1) *B. 34*, 2711 (1901).

organiques, il fond et sublime à très haute température. On le purifie par deux sublimations.

3,75 mg. subst. ont donné 0,372 cm³ N₂ (30°, 737 mm.)

C₁₆H₁₀O₂N₂ Calculé N 10,68; trouvé 10,83%

Le nouveau produit se dissout dans l'alcali alcoolique en rouge orangé; le sel de sodium se dissocie par addition d'eau. L'acide sulfurique concentré dissout le produit en jaune, cette solution a une fluorescence verte.

Il est à remarquer que le produit n'a pu être ni benzoylé, ni méthylé, par aucun des moyens usuels.

5° *Acide anilino-3-(benzoyloxy)-4-quinoléine-carboxylique-2 (VII).*

On mélange 0,56 gr. d'acide VI avec 2 cm³ de pyridine et 0,56 gr. de chlorure de benzoyle. Après quelques heures on dissout la pyridine dans de l'acide chlorhydrique dilué et on cristallise le produit restant dans de l'éthanol. On obtient des cristaux blancs fondant à 238° avec décomposition.

6,302 gr. subst. ont donné 0,406 cm³ N₂ (20°, 740 mm.)

C₂₃H₁₆O₄N₂ Calculé N 7,29; trouvé 7,31%

6° *Acide (N-benzoyl-anilino)-3-(benzoyloxy)-4-quinoléine-carboxylique-2 (VIII).*

On dissout 1 gr. de l'acide VI à chaud dans 8 cm³ de pyridine, on ajoute 4 cm³ de chlorure de benzoyle et on chauffe quelques minutes à 100°. On reprend la masse refroidie par une solution de carbonate de sodium, on triture le précipité brun avec de l'éthanol, on le lave avec de l'éther et on le cristallise dans le chlorobenzène. On obtient des aiguilles rouges fondant à 276—277°.

3,622 mg. subst. ont donné 9,83 mg. CO₂ et 1,48 mg. H₂O

5,602 mg. subst. ont donné 0,386 cm³ N₂ (20°, 729 mm.)

C₃₅H₂₅O₅N₂ Calculé C 74,06 H 4,44 N 7,40%

Trouvé ,, 74,06 ,, 4,57 ,, 7,70%

Il s'agit ici d'un composé stable de l'acide avec la pyridine; les alcalis et les acides faibles ne le décomposent pas, des moyens plus violents provoquent l'élimination des groupements benzoyles et même une décarboxylation.

7° *(N-Benzoyl-anilino)-3-chloro-4-quinoléine (IX).*

On chauffe à l'ébullition pendant deux heures un mélange de 1 gr. de l'acide VI et de 5 cm³ de chlorure de benzoyle, puis on distille le chlorure de benzoyle en excès. On triture la masse foncée avec de l'éther et on cristallise dans de l'éthanol dilué (1 : 1). On obtient des cristaux blancs fondant à 158—159°.

0,2026 gr. subst. ont donné 0,0804 gr. AgCl

C₂₂H₁₅O N₂Cl Calculé Cl 9,88; trouvé 9,82%

Remarque. Si l'on chauffe l'acide VI au-dessus de son point de fusion, il perd de l'anhydride carbonique; le résidu, après cristallisation dans l'éthanol forme des cristaux jaunes fondant à 230°.

2,475 mg. subst. ont donné 0,260 cm³ N₂ (17°, 714 mm.)

C₁₅H₁₂ON₂ Calculé N 11,86; trouvé 11,62%

La substance est l'anilino-3-hydroxy-4-quinoléine (X) qui, traitée par du chlorure de benzoyle bouillant, donne également le dérivé IX.

8° *ω-(N-Benzoyl-anilino)-éthoxalylamino-2-acétophénone (XI).*

On dissout 3,5 gr. de dérivé V dans 14 cm³ de pyridine, on ajoute 3 cm³ de chlorure de benzoyle et on chauffe quelques minutes à l'ébullition. On reprend la masse refroidie, à plusieurs reprises, avec de l'acide chlorhydrique dilué et l'on cristallise le produit dans l'éthanol. On obtient des cristaux blancs fondant à 164—165°.

0,1200 gr. subst. ont donné 7,15 cm³ N₂ (16°, 703 mm.)

C₂₅H₂₂O₅N₂ Calculé N 6,51; trouvé 6,51%

Si l'on remplace, dans la préparation précédente, le dérivé éthoxalylé par le dérivé acétylé correspondant, on obtient l' ω -(N-benzoyl-anilino)-acétamino-2-acétophénone, sous forme de cristaux blancs fondant à 152°.

2,868 mg. subst. ont donné 0,188 cm³ N₂ (17°, 714 mm.)

C₂₃H₂₀O₃N₂ Calculé N 7,52; trouvé 7,25%

Si l'on essaye de cycliser les dérivés précédents par l'alcali alcoolique-aqueux, on fait les constatations suivantes:

Le produit XI donne, après 5 minutes de chauffe, l'acide correspondant, par saponification de l'ester. Cet acide forme des cristaux blancs fondant à 151°.

1,238 mg. subst. ont donné 0,079 cm³ N₂ (17°, 714 mm.)

C₂₃H₁₈O₅N₂ Calculé N 6,96; trouvé 7,06%

Si l'on prolonge le temps de chauffe, on obtient, par saponification, l'amine correspondante, l' ω -(N-benzoyl-anilino)-amino-2-acétophénone cristallise dans l'alcool en longs cristaux blancs fondant à 147°.

3,492 mg. subst. ont donné 0,274 cm³ N₂ (23°, 723 mm.)

C₂₁H₁₈O₂N₂ Calculé N 8,48; trouvé 8,61%

Le dérivé acétylé correspondant donne par l'action d'alcali aquo-alcoolique la même amine. Il a cependant été possible d'obtenir, mais en quantité minime, la (N-benzoyl-anilino)-3-hydroxy-4-quinaldine sous forme de cristaux blancs fondant à 272°.

3,330 mg. subst. ont donné 0,240 cm³ N₂ (20°, 722 mm.)

C₂₃H₁₈O₂N₂ Calculé N 7,90; trouvé 7,98%

9° Anilino-3-hydroxy-4-phényl-2-quinoléine (XIV).

On chauffe un mélange de 0,5 gr. d' ω -anilino-benzoylamino-2-acétophénone¹⁾, de 15 cm³ d'éthanol, de 7 cm³ d'eau et de 1,65 cm³ de soude caustique à 30% pendant une demi-heure à l'ébullition. On acidule la solution, et on cristallise le précipité dans de l'éthanol. On obtient des cristaux jaunes fondant à 283—285°.

2,781 mg. subst. ont donné 0,223 cm³ N₂ (18°, 732 mm.)

C₂₁H₁₆ON₂ Calculé N 8,97; trouvé 9,06%

10° Anilino-3-hydroxy-4-quinaldine (XV).

a) On prépare l' ω -anilino-acétamino-2-acétophénone en chauffant une solution du dérivé bromé correspondant²⁾ avec 2 mol. d'aniline pendant 5 minutes. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaunes fondant à 138°.

3,010 mg. subst. ont donné 0,274 cm³ N₂ (17°, 715 mm.)

C₁₆H₁₆O₂N₂ Calculé N 10,44; trouvé 10,08%

b) On chauffe 1 gr. du produit précédent avec 40 cm³ d'éthanol dilué (1 : 1) et 3 cm³ d'une solution de soude caustique à 30% pendant 2 heures au réfrigérant ascendant. Après évaporation de l'alcool, on essore le précipité grisâtre et on le cristallise dans l'alcool. Le dérivé forme des aiguilles blanches fondant à 302°.

0,2545 gr. subst. ont donné 0,713 gr. CO₂ et 0,1363 gr. H₂O

C₁₆H₁₄ON₂ Calculé C 76,78 H 5,64%

Trouvé „ 76,45 „ 5,99%

11° Anilino-3-hydroxy-4-hydroxyméthyl-2-quinoléine (XVI)

Le produit de départ pour cette préparation peut être obtenu par les opérations suivantes:

a) A une solution étherée d' ω -bromo-amino-2-acétophénone²⁾ dans laquelle est suspendu du carbonate de calcium, on ajoute une solution étherée de chlorure de chlor-

¹⁾ H. de Diesbach et O. Klement, Helv. **24**, 172 (1941).

²⁾ P. Ruggli et H. Reichwein, Helv. **20**, 916 (1937).

acétyle. La solution filtrée contient un peu de produit réactionnel. On dissout le carbonate de calcium dans de l'acide chlorhydrique et l'on cristallise le produit restant dans de l'éthanol. Il forme des aiguilles blanches fondant à 114°.

0,1849 gr. subst. ont donné 8,3 cm³ N₂ (16°, 701 mm.)

C₁₀H₉O₂ClBr Calculé N 4,82; trouvé 4,89%

b) On chauffe pendant 5 minutes à l'ébullition un mélange de 5 gr. du produit précédent, de 0,65 gr. d'aniline et de 20 cm³ d'éthanol. Le produit cristallise par refroidissement et peut être recristallisé dans l'éthanol. Il forme des cristaux jaunâtres fondant à 136°.

0,1757 gr. subst. ont donné 14,75 cm³ N₂ (17°, 703 mm.)

C₁₆H₁₅O₂N₂Cl Calculé N 9,25; trouvé 9,14%

c) On chauffe 0,5 gr. du produit précédent dans de l'alcool dilué (1 : 1) en présence d'alcali, comme il a été indiqué sous chiffre 10. Il y a cyclisation et élimination du chlore. On obtient, dans l'éthanol, des aiguilles jaunes fondant à 272°.

3,695 mg. subst. ont donné 9,77 mg. CO₂ et 1,78 mg. H₂O

2,480 mg. subst. ont donné 0,231 cm³ N₂ (21°, 732 mm.)

C₁₆H₁₄O₂N₂ Calculé C 72,16 H 5,30 N 10,52%

Trouvé „ 72,16 „ 5,39 „ 10,42%

Des essais de cyclisation pour obtenir des dérivés de l'épindoline ont échoué.

12° *ω*-(*N*-Benzyl-anilino)-benzoylamino-2-acétophénone (XVII).

On chauffe un mélange de 1 gr. d'*ω*-bromo-benzoylamino-2-acétophénone, de 1,2 gr. de benzyl-aniline et de 20 cm³ d'éthanol pendant 10 minutes. Par refroidissement, il se dépose une huile qui devient solide par adjonction d'éthanol. Après cristallisation dans ce dissolvant, on obtient des aiguilles jaunes fondant à 167—168°.

3,380 mg. subst. ont donné 0,205 cm³ N₂ (21°, 722 mm.)

C₂₈H₂₄O₂N₂ Calculé N 6,66; trouvé 6,69%

13° *ω*-(*N*-Benzyl-anilino)-acétamino-2-acétophénone (XVIII).

Ce produit se prépare de même façon en partant de l'*ω*-bromo-acétamino-2-acétophénone. Il forme des aiguilles jaune verdâtre fondant à 169°.

3,189 mg. subst. ont donné 0,225 cm³ N₂ (17°, 715 mm.)

C₂₃H₂₂O₂N₂ Calculé N 7,82; trouvé 7,81%

14° *ω*-(*N*-Benzyl-anilino)-chloracétamino-2-acétophénone (XIX).

Ce produit se prépare en faisant réagir la benzyl-aniline en solution alcoolique sur le produit décrit sous chiffre 11a. Le nouveau dérivé forme des aiguilles jaune verdâtre fondant à 128°.

3,300 mg. subst. ont donné 0,215 cm³ N₂ (20°, 723 mm.)

C₂₃H₂₁O₂N₂Cl Calculé N 7,13; trouvé 7,22%

15° *ω*-(*N*-Benzyl-anilino)-éthoxalylamino-2-acétophénone (XII).

On condense d'après la méthode usuelle la benzyl-aniline en solution alcoolique avec le dérivé bromé IV. Le nouveau produit fond à 143°.

0,1503 gr. subst. ont donné 9,3 cm³ N₂ (16°, 700 mm.)

C₂₅H₂₄O₄N₂ Calculé N 6,73; trouvé 6,73%

16° *ω*-(*N*-Méthyl-anilino)-acétamino-2-acétophénone (XX).

On chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes 1 gr. d'*ω*-bromo-acétamino-2-acétophénone avec 0,85 gr. de monométhylaniline et 20 cm³ d'éthanol de produit se sépare par refroidissement en cristaux jaunes fondant à 135°.

3,218 mg. subst. ont donné 0,284 cm³ N₂ (21°, 722 mm.)

C₁₇H₁₈O₂N₂ Calculé N 9,92; trouvé 9,73%

17° *ω*-(*N*-Méthyl-anilino)-éthoxalylamino-2-acétophénone (XXI).

Ce dérivé se prépare de manière analogue en faisant réagir la monométhylaniline sur le dérivé bromé IV. On obtient des cristaux jaunes fondant à 175—176°.

3,732 mg. subst. ont donné 0,272 cm³ N₂ (20°, 734 mm.)

C₁₉H₂₀O₄N₂ Calculé N 8,23; trouvé 8,20%

18° Si l'on essaye de cycliser par l'alcali alcoolique-aqueux les dérivés XVII, XVIII et XIX, on obtient, par saponification du reste acyle, l'amine correspondante. L'*ω*-(*N*-benzyl-anilino)-amino-2-acétophénone cristallise dans l'alcool en longues aiguilles blanches fondant à 128°.

3,764 mg. subst. ont donné 10,98 mg. CO₂ et 2,21 mg. H₂O

C₂₁H₂₀ON₂ Calculé C 79,72 H 6,37%

Trouvé ,, 79,61 ,, 6,57%

19° *N*-Benzyl-anilino-3-hydroxy-4-quinoléine (XIII).

On chauffe un mélange de 0,5 gr. du dérivé XII, de 0,5 gr. de soude caustique, de 13 cm³ d'éthanol et de 7,5 cm³ d'eau pendant une heure et demie au réfrigérant ascendant. Après filtration, on précipite la masse par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à un p_H 5 et on filtre. Le résidu est traité par du carbonate d'ammonium, dans lequel une petite quantité d'un acide se dissout. La masse insoluble, qui est le dérivé XIII, est cristallisée dans l'éthanol. Ce sont des aiguilles blanches fondant à 128°.

0,1774 gr. subst. ont donné 0,5258 gr. CO₂ et 0,0860 gr. H₂O

0,2140 gr. subst. ont donné 16,0 cm³ N₂ (14°, 711 mm.)

C₂₂H₁₈ON₂ Calculé C 80,95 H 5,56 N 8,58%

Trouvé ,, 80,88 ,, 5,43 ,, 8,32%

L'acide soluble dans le carbonate d'ammonium forme, après cristallisation dans l'éthanol, des cristaux blancs fondant à 220° avec décomposition.

3,143 mg. subst. ont donné 0,211 cm³ N₂ (17°, 714 mm.)

C₂₃H₁₈O₃N₂ Calculé N 7,56; trouvé 7,42%

Il s'agit ici de l'acide correspondant à la quinoléine précédente, que nous avons cherché à obtenir; malheureusement, on n'en peut obtenir qu'une quantité minime, ce qui n'a pas permis de poursuivre cette étude.

20° *N*-Méthyl-anilino-3-hydroxy-4-quinaldine (XXII).

On obtient ce produit en chauffant le dérivé XX avec de l'alcali aquo-alcoolique pendant quelques heures. On obtient, après cristallisation dans l'éthanol, des rosettes incolores fondant à 264—265°.

3,052 mg. subst. ont donné 0,286 cm³ N₂ (22°, 722 mm.)

C₁₇H₁₆ON₂ Calculé N 10,60; trouvé 10,30%

21° *N*-Méthyl-anilino-3-hydroxy-4-quinoléine (XXIII).

En opérant de la même manière en partant du produit XXI, il y a cyclisation et décarboxylation. On obtient, dans l'éthanol, des cristaux blancs fondant à 121—122°

3,522 mg subst. ont donné 0,352 cm³ N₂ (20°, 732 mm.)

C₁₆H₁₄ON₂ Calculé N 11,19; trouvé 11,21%

RÉSUMÉ.

Dans l'espoir de synthétiser un dérivé correspondant à une formule proposée autrefois par *E. Hope* et *D. Richter* pour le jaune d'indigo 3 G Ciba, il a d'abord été effectué la synthèse de la dihydroxy-6,12-épindoline. Ce chemin n'ayant pas conduit au but proposé, on

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 VIII¹⁾

par Henri de Diesbach, Erich Heppner et Yves Siegwart.

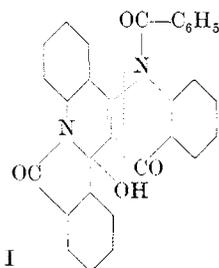
(9 III 48)

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^o 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^o 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*²⁾, 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*³⁾ 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:



¹⁾ VII^{me} communication, *Helv.* **26**, 1869 (1943).

²⁾ *Helv.* **17**, 113 (1934).

³⁾ *Soc.* **1933**, 1001.