

91. Essais comparatifs dans la série des indigoïdes

par **Henri de Diesbach** et **Erich Heppner**.

(4 XII 48)

Le but du présent travail est d'appliquer à une série d'indigoïdes des réactions connues pour l'un ou l'autre d'entre eux afin de déterminer les différences de comportement qui peuvent survenir suivant leur constitution. Nous avons fait rentrer dans le cadre de cette étude, l'indigo, l'indirubine, le phényl-iso-indigo(I), le diphenyl-1,1'-iso-indigo, l'écarlate de thio-indigo(II) et le thio-indigo¹⁾.



Acylation. Le chlorure de benzoyle, seul ou en présence de différents agents, modifie la constitution de l'indigo en donnant différents produits: corps *Dessoulavy*, jaune Höchst R, jaune Höchst U, jaune d'indigo 3 G Ciba. Ces modifications ont pour cause la soudure du noyau phényle d'un groupement benzoyle avec un carbone médian de l'indigo. Si l'on effectue la réaction en solution pyridinique, on obtient, d'après *Th. Posner*²⁾, le dibenzoyl-1,1'-indigo. Si l'on chauffe l'indigo avec le chlorure de phénacétyle, il se forme, par acylation et condensation des groupements méthyléniques avec les groupements carbonyles de l'indigo, des dérivés que la *CIBA AG.* a préparés et qui peuvent servir de laques.

Dans les autres indigoïdes étudiés, les groupements benzoyles sont trop éloignés de la double liaison et les groupements méthyléniques du chlorure de phénacétyle le sont trop des groupements carbonyles pour permettre des condensations. Il s'ensuit que l'acylation est normale quel que soit le mode employé. Cependant, il y a certaines différences: d'après *H. de Diesbach* et *F. X. Wiederkehr*³⁾, l'indirubine, qui n'a qu'un hydrogène actif, ne peut être que monobenzoylée ou monophénacétylée. L'iso-indigo, qui a deux hydrogènes actifs, peut être dibenzoylé et diphenacétylé, par contre le phényl-1-iso-indigo, quoiqu'il ait encore un hydrogène actif, n'est plus

¹⁾ Nous remercions ici la Direction de la *CIBA AG.* qui a mis différents produits à notre disposition.

²⁾ B. **59**, 1815 (1926).

³⁾ Helv. **28**, 690 (1945).

acylable. Cette constatation se couvre avec celle qui a été faite par les auteurs précités qui montrèrent que la phényl-1-indirubine, qui a un hydrogène actif, n'est plus benzoylable. L'écarlate d'indigo est facilement benzoylable.

Réductions par l'hydrazine. W. Borsche et R. Meyer¹⁾ ont réduit l'indigo par cet ingrédient en solution alcaline aquo-alcoolique et ont obtenu le désoxy-indigo dans lequel un atome d'oxygène de l'indigo est remplacé par deux atomes d'hydrogène. Dans les mêmes conditions H. de Diesbach et F. X. Wiedeker²⁾ ont constaté que l'indirubine n'était pas réduite, mais qu'il se formait intermédiairement une hydrazone qui se condensait par cyclisation pour donner l'[[indolo-(2,3)-3,4]-4²-pyrazoline]-[oxo-3'-indoline]-spirane-5,2'. Ils obtinrent le même produit en se servant d'hydrazine seule ou dans un dissolvant indifférent. On pouvait se demander si les autres indigoïdes se comporteraient comme l'indigo ou comme l'indirubine. L'iso-indigo, l'écarlate de thio-indigo et le thio-indigo sont réduits par l'hydrazine en solution aquo-alcoolique en leur leucodérivé. L'hydrazine en solution bouillante d'anisol ne modifie pas l'écarlate d'indigo, mais elle réduit le thio-indigo en son leucodérivé comme le fait la phénylhydrazine d'après R. Pummerer³⁾. Quant à l'iso-indigo et ses dérivés phénylés, ils sont scindés à haute température, soit par l'hydrazine, soit par la phénylhydrazine, et l'on obtient les hydrazones des isatines correspondantes. Le benzal-3-oxindole, dans lequel la double liaison est à la même place que dans les iso-indigos, montre le même comportement.

Réductions par un métal en solution acide. W. Madelung et P. Siegert⁴⁾ ont expliqué pour l'indigo le mécanisme de cette réduction qui provoque d'abord la rupture des noyaux pyrroliques. La base obtenue est très peu stable et se transforme pour donner différents produits dont le désoxy-indigo. Par réduction de l'indirubine, C. Forrer⁵⁾ a obtenu l'indileucine pour laquelle la formule est assurée (C₁₆H₁₁(OH)N₂, OH en 2). L'iso-indigo, l'écarlate d'indigo et le thio-indigo sont, en solution acide, réduits en leurs leucodérivés. Ce comportement est logique, car dans le dernier cas, il n'y a pas de raison pour que la liaison —S—C— soit rompue, et, dans les deux premiers cas, le groupement carbonyle du noyau pyrrolique a la même position que celui qui est transformé en hydroxyle dans l'indileucine.

Action de la diméthylaniline. A. Haller et A. Guyot⁶⁾ ont obtenu, en condensant l'indigo avec la diméthylaniline en présence de

¹⁾ B. **54**, 2854 (1921).

²⁾ Helv. **28**, 690 (1945).

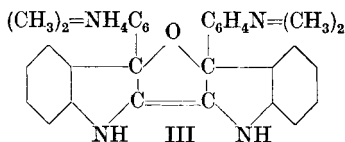
³⁾ B. **44**, 436 (1911).

⁴⁾ B. **57**, 222 (1924).

⁵⁾ B. **17**, 975 (1884).

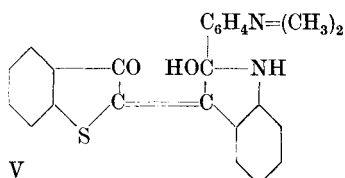
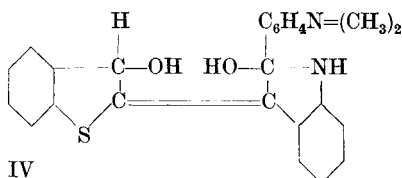
⁶⁾ C. r. **144**, 947 (1907).

chlorure d'aluminium, un dérivé jaune auquel ils attribuèrent la formule III.



*H. de Diesbach, F. X. Wiederkehr et C. Fässler*¹⁾ ont obtenu des dérivés analogues en partant de l'indirubine. Il faut cependant remarquer que cette réaction n'a pas lieu si les groupements iminés sont substitués.

Le thio-indigo ne réagit pas avec la diméthylaniline; l'iso-indigo est dégradé dans les conditions violentes de l'expérience; l'écarlate d'indigo nous a, par contre, donné des résultats intéressants. Nous avons obtenu un dérivé incolore auquel nous attribuons la constitution IV. Ce produit contient deux hydrogènes actifs et peut être diacétylé. Le bioxyde de plomb le transforme en un produit rouge de constitution V. Celui-ci peut être à nouveau réduit, non pas par le dithionite de sodium, mais par le zinc en solution acétique.



Ces constatations justifient la formule admise par *A. Haller* et *A. Guyot* pour le produit de condensation de la diméthylaniline avec l'indigo. La réaction consisterait dans une addition de la base aux carbonyles de l'indigo dont les oxygènes cétoniques seraient transformés en groupements hydroxyles, puis ces deux groupements donneraient naissance à un noyau furanique. Cependant, on pourrait se demander comment le groupement carbonyle du thionaphtène peut être réduit, puisqu'il ne réagit pas avec la diméthylaniline. Des exemples analogues sont connus; ainsi *R. Scholl, H. Dehnert* et *L. Wanka*²⁾ ont constaté que l'anthraquinone peut être réduite en anthranol par l'action du chlorure d'aluminium en solution xylénique.

L'hydroxyle qui se trouve dans le noyau du thionaphtène semble moins labile que celui qui se trouve dans le noyau indolique, car ce dernier est probablement labilisé par le noyau de diméthylaniline. Il n'a pas été possible d'obtenir par des agents déshydratants une condensation en noyau furanique.

¹⁾ *Helv.* **28**, 690, 1387 (1945).

²⁾ *A.* **493**, 95 (1932).

Partie expérimentale.

Déterminations de l'hydrogène actif.

Indigo: 0,2016 g; 36,8 cm³ CH₄ (20°, 714 mm) soit **1,88** H_{act.}.

Iso-indigo: 0,1864 g; 37,4 cm³ CH₄ (20°, 714 mm) soit **2,04** H_{act.}.

Phényl-iso-indigo: 0,1720 g; 12 cm³ CH₄ (20°, 714 mm) soit **1,05** H_{act.}.

Phényl-1-iso-indigo (I).

On chauffe pendant 4 h. au bain-marie, un mélange de 1,4 g d'isatine, de 2 g de phényl-1-oxindole et de 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 30 cm³ d'acide acétique glacial. Les cristaux rouges obtenus fondent à 271°.

0,2036 g subst. ont donné 15,2 cm³ N₂ (10°, 706 mm)

C₂₂H₁₄O₂N₂ Calculé N 8,28% Trouvé 8,36%

Acylation.

On chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure une solution du colorant dans peu de chlorure de benzoyle. Dans le cas du chlorure de phénacétyle, on travaille en solution nitrobenzénique; les produits de réaction cristallisent par refroidissement.

Dibenzoyl-1,1'-iso-indigo: cristaux rouge-brique fondant à 286°.

20,83 mg subst. ont donné 1,13 cm³ N₂ (17°, 727 mm)

C₃₀H₁₈O₄N₂ Calculé N 5,96% Trouvé 6,11%

Ecarlate d'indigo benzoylé, aiguilles rouges fondant à 284°.

0,2428 g subst. ont donné 8,25 cm³ N₂ (10°, 701 mm)

C₂₃H₁₃O₃NS Calculé N 3,65% Trouvé 3,78%

Diphénacétyl-1,1'-iso-indigo, cristaux rouges fondant à 165°.

0,1381 g subst. ont donné 7,2 cm³ N₂ (14°, 697 mm)

C₃₂H₂₂O₄N₂ Calculé N 5,62% Trouvé 5,69%

Action de l'hydrazine.

On opère des trois manières suivantes:

a) on chauffe 2 g de colorant, 20 cm³ d'éthanol, 20 cm³ de solution de soude caustique 2-n. et 1,2 g d'hydrate d'hydrazine pendant 4 h. au bain-marie, puis on oxyde la solution par barbotage d'air.

b) On chauffe au réfrigérant ascendant le colorant avec de l'hydrate d'hydrazine à 100% pendant une demi-heure.

c) On chauffe pendant quelques heures 2 g de colorant avec 2 g d'hydrate d'hydrazine et 20—30 cm³ d'anisol à l'ébullition.

Iso-indigo. Les procédés a et b donnent le leucodérivé. Le procédé c fournit des cristaux jaunes fondant à 219°, identifiés comme hydrazino-3-isatine¹⁾.

Diphényl-1,1'-iso-indigo. Le procédé a donné le leucodérivé, les procédés b et c la phényl-1-hydrazino-3-isatine fondant à 192°²⁾.

Thio-indigo. Il donne, soumis au procédé c, son leucodérivé.

Réduction par le zinc et les acides.

On chauffe 5 g de colorant dans 75 cm³ d'acide acétique glacial à l'ébullition et l'on ajoute peu à peu 10 g de poudre de zinc. On ajoute éventuellement quelques cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On filtre du zinc restant et on dilue la masse par de l'eau. Dans tous les cas étudiés, on a obtenu le leucodérivé du colorant.

¹⁾ Th. Curtius et K. Thun, J. pr. [2] **44**, 188 (1891).

²⁾ R. Stollé, B. **47**, 2121 (1914).

Condensation de l'écarlate de thio-indigo avec la diméthylaniline: produit IV.

On dissout 20 g de chlorure d'aluminium dans 60 g de diméthylaniline et l'on ajoute 5 g de colorant. On chauffe une heure au bain-marie. On coule la masse dans de l'eau glacée, ajoute une solution concentrée de soude caustique et décante l'huile surnageante. Après distillation à la vapeur d'eau, il reste une masse que l'on pulvérise en présence d'éthanol. Le résidu est cristallisé dans l'alcool amylique. Il forme des cristaux blancs F. 221°. Le rendement est de 20% de la théorie.

3,579 mg subst. ont donné 9,470 mg CO₂ et 1,680 mg H₂O

5,800 mg subst. ont donné 0,365 cm³ N₂ (30°, 729 mm)

0,2187 g subst. ont donné 0,1336 g BaSO₄

C₂₄H₂₂O₂N₂S Calculé C 71,62 H 5,51 N 6,96 S 7,96%

Trouvé „ 72,21 „ 5,25 „ 6,80 „ 8,39%

Acétylation. On chauffe pendant une heure 0,5 g de produit avec 5 cm³ d'anhydride acétique. On verse la solution claire dans une solution de carbonate de sodium. Il se forme un précipité blanc que l'on cristallise dans l'acétone; F. 205°.

3,420 mg subst. ont donné 8,750 mg CO₂ et 1,580 mg H₂O

C₂₈H₂₆O₄N₂S Calculé C 69,11 H 5,39% Trouvé C 69,82 H 5,17%

Oxydation en produit V. On suspend le produit IV dans dix fois son poids d'éthanol, on ajoute une partie de bioxyde de plomb et on chauffe au réfrigérant ascendant. On filtre la solution rouge et l'évapore à sec. On cristallise le résidu dans l'acétone en présence de charbon actif et l'on obtient des cristaux rouges fondant à 243°.

5,600 mg subst. ont donné 0,358 cm³ N₂ (25°, 729 mm)

C₂₄H₂₀O₂N₂S Calculé N 7,00% Trouvé 7,02%

RÉSUMÉ.

Il a été exécuté des réactions comparatives sur différents indigoïdes (indigo, indirubine, divers iso-indigos, écarlate d'indigo et thio-indigo), acylations, action de l'hydrazine, action de réducteurs, action de la diméthylaniline. Ces essais ont montré qu'il existait des différences de comportement suivant les colorants employés. On a pu, notamment, expliquer la réaction de l'indigo avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium.

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