

224. Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique XIV¹⁾. Influence des groupements α - et β -naphtoyles

par Louis Chardonnens et Hans Thomann.

(18 IX 56)

Dans de précédentes communications de cette série²⁾, il a été montré, entre autres, que le groupement méthylique de la méthyl-4-nitro-3-benzophénone (I) et de la méthyl-4-nitro-3-diphénylsulfone (II) est réactif vis-à-vis des aldéhydes aromatiques et des nitroso-dérivés. Comme, dans les mêmes conditions, l'o-nitro-toluène ne réagit pas³⁾, la réactivité du groupe méthyle dans les composés I et II est due à la présence, en position para, des substituants benzoyle et benzène-sulfonyle.



Nous nous sommes proposé d'étudier, à ce même point de vue, l'influence des groupements α - et β -naphtoyles. A cet effet, nous avons préparé la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone (III) et la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-2-cétone (IV) par condensation du chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzoïque avec le naphthalène suivant *Friedel-Crafts*⁴⁾.

En opérant en milieu de sulfure de carbone d'après *E. Caille*⁵⁾, on obtient un mélange des deux cétones où la cétone III prédomine largement; on isole le mieux cette dernière par l'intermédiaire de son picrate peu soluble⁶⁾. Sa constitution est prouvée par le fait que l'on obtient, par réduction du groupe nitré et désamination, la (méthyl-4-phényl)-naphtyl-1-cétone, produit connu⁷⁾, que l'on peut synthétiser

¹⁾ XIII^e communication: *Helv.* **33**, 1648 (1950).

²⁾ a) *L. Chardonnens*, *Helv.* **16**, 1295 (1933); b) *L. Chardonnens & J. Venetz*, *Helv.* **22**, 822, 853 (1939); c) *L. Chardonnens & P. Heinrich*, *Helv.* **27**, 321 (1944).

³⁾ *L. Chardonnens & P. Heinrich*, *Helv.* **22**, 1472 (1939).

⁴⁾ Les essais faits en vue d'obtenir les nitro-cétones III et IV par nitration directe des deux toluyl-naphtyl-cétones correspondantes n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

⁵⁾ C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **153**, 393 (1911).

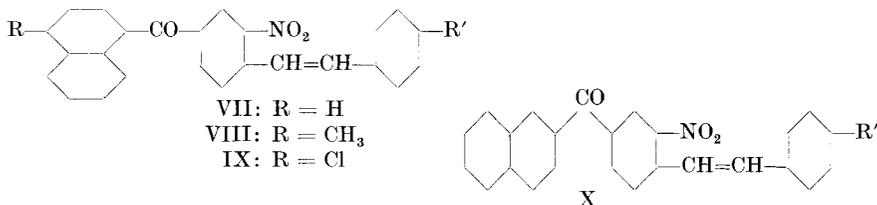
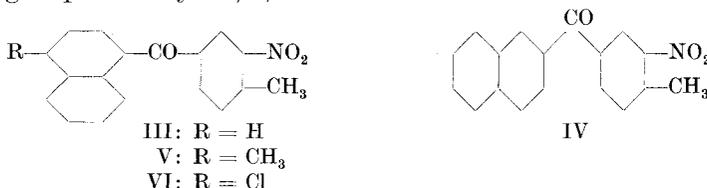
⁶⁾ Des deux acétyl-naphtalènes, c'est aussi l'isomère α qui donne un picrate peu soluble: *L. Roussel*, *Bull. Soc. chim. France* [3] **15**, 72 (1896); *A. St. Pfau & A. Ofner*, *Helv.* **9**, 669 (1926). Par contre, du mélange des deux benzoyl-naphtalènes, c'est l'isomère β que l'on isole au moyen de son picrate: *L. Roussel*, loc. cit.

⁷⁾ *R. Scholl & C. Seer*, *Liebigs Ann. Chem.* **394**, 147 (1912).

en condensant le chlorure de l'acide α -naphtoïque avec le toluène⁸). Du mélange brut des deux cétones, ainsi que des eaux-mères du picrate de la cétone III, on tire, non sans peine, une petite quantité de la cétone IV. Si l'on condense le chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzoïque avec le naphthalène en milieu nitrobenzénique à froid, suivant *N. P. Buu-Hoï & P. Cagniant*⁹), on favorise de manière sensible la formation de la cétone IV, que l'on isole alors assez facilement par cristallisation fractionnée.

En faisant réagir le chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzoïque avec l' α -méthyl-naphtalène ou l' α -chloro-naphtalène, on obtient, sans ambiguïté¹⁰), la [méthyl-4-nitro-3-phényl]-[méthyl-4-naphtyl-1]-cétone (V) et la [méthyl-4-nitro-3-phényl]-[chloro-4-naphtyl-1]-cétone (VI).

Les composés III, IV, V et VI réagissent tous avec les aldéhydes benzoïque ou p-diméthylamino-benzoïque en présence de pipéridine pour donner, avec des rendements variant entre 77 et 86% de la théorie, les dérivés stilbéniques correspondants VII, VIII, IX et X, où $R' = H$ ou $N(CH_3)_2$. Les groupements α - et β -naphtoyles, α -(méthyl-4)-naphtoyles et α -(chloro-4)-naphtoyles sont donc, au même titre que les groupes benzoyles ou benzène-sulfonyles, des substituants influençant de manière favorable la réactivité d'un méthyle en para. Si l'on en juge par les seuls rendements, on peut même dire, avec la réserve qui s'impose, que ces groupements ont un pouvoir activant plus grand que le groupe benzoyle^{2a)2c)}.



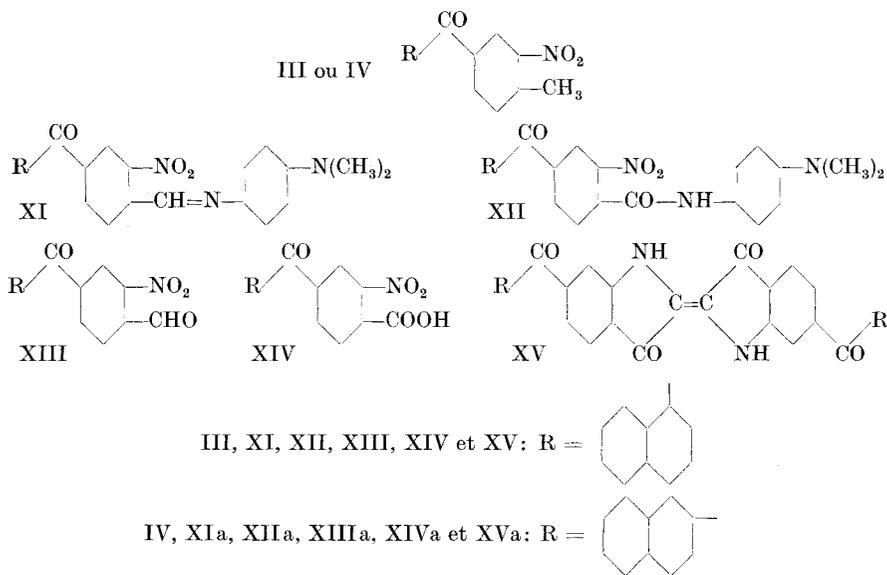
Nous avons éprouvé aussi la réactivité du groupement méthyl-ique des cétones III et IV vis-à-vis de la p-nitroso-diméthylaniline.

⁸) Cette opération, qui ne semble pas avoir été décrite, se fait de la même manière que la condensation du chlorure de l'acide α -naphtoïque avec le benzène: *G. Reddelien*, Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 2722, Anmerkung (1913).

⁹) Bull. Soc. chim. France [5] **12**, 307 (1945).

¹⁰) Voir p. ex.: *F. Mayer, E. Fleckenstein & H. Günther*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 1464 (1930); *J. W. Cook & A. M. Robinson*, J. chem. Soc. **1945**, 561, 564.

La condensation se fait, comme d'habitude, en milieu alcoolique bouillant, en présence de carbonate de sodium calciné. Nous avons obtenu dans les deux cas un mélange de deux composés, une azométhine (XI ou XIa) et un anilide (XII ou XIIa)¹¹. Le rendement global n'est ici, dans chaque cas, que de 14% de la théorie environ, donc sensiblement inférieur à celui que l'on obtient, avec des durées de réaction cependant plus courtes, à partir de la méthyl-4-nitro-3-benzophénone (I)¹² ou de la méthyl-4-nitro-3-diphénylsulfone (II)¹³. Les azométhines XI et XIa fournissent par hydrolyse au moyen d'acide chlorhydrique dilué les aldéhydes XIII et XIIIa, caractérisables par leurs phénylhydrazones. Les anilides XII et XIIa donnent par saponification à l'acide chlorhydrique concentré les acides correspondants XIV et XIVa. A partir des aldéhydes XIII et XIIIa on obtient, par la réaction de *Baeyer*, les deux dinaphtoyl-6,6'-indigos XV et XVa.



Partie expérimentale¹⁴.

(Méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphthyl-1-cétone (III). On dissout dans 300 cm³ de sulfure de carbone 25,6 g (0,2 mole) de naphthalène et 40 g (0,2 mole + léger excès) de chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzoïque¹⁵ et ajoute par petites portions, en prenant

¹¹) La formation simultanée d'une azométhine et d'un anilide dans ce genre de condensations a été déjà constatée à plusieurs reprises; cf. *L. Chardonnens & P. Heinrich*, *Helv.* **23**, 1399 (1940); **27**, 321 (1944); *L. Chardonnens & J.-B. Henzen*, *Helv.* **33**, 1648 (1950).

¹²) *Helv.* **16**, 1298 (1933).

¹³) *Helv.* **22**, 860 (1939).

¹⁴) Les F. ont été corrigés.

¹⁵) *L. Chardonnens*, *Helv.* **12**, 654 (1929); *M. A. Sodermann & T. B. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 1393 (1925).

garde que la température ne dépasse pas 25°, 26,6 g (0,2 mole) de chlorure d'aluminium pulvérisé. On termine la réaction en chauffant au reflux sur le bain-marie, à ébullition douce, pendant 2 à 3 h. On traite ensuite par la glace et l'acide chlorhydrique concentré et entraîne à la vapeur d'eau le sulfure de carbone et le naphthalène qui n'a pas réagi. Le produit de réaction, une masse brune et pâteuse, est dissous dans 500 cm³ de benzène; la solution filtrée est lavée à l'acide chlorhydrique dilué, à la soude caustique diluée et à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et concentrée jusqu'à un volume de 200 cm³. On obtient, après refroidissement prolongé, 35 g de produit cristallisé, et des eaux-mères une nouvelle portion de 11 g. Rendement total: 79% de la théorie.

Le produit, qui fond mal entre 90 et 130°, est un mélange des deux cétones isomères. Par cristallisations répétées dans le benzène et l'alcool, on en tire une petite quantité de composé peu soluble, de F. 138—139°, qui est la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-2-cétone (IV), décrite plus loin. La (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone (III), plus soluble, qui forme la majeure partie du produit de réaction, s'isole le mieux par le moyen de son produit d'addition à l'acide picrique.

On dissout à chaud 8,8 g du mélange et 6,9 g d'acide picrique dans 30 cm³ de benzène. Après 24 h, on cristallise le précipité dans 40 cm³ de benzène: 13,5 g; aiguilles jaunes, F. 109°.

$C_{24}H_{16}O_{10}N_4$	Calculé C 55,39	H 3,10	N 10,77%
(520,42)	Trouvé ,, 55,55	,, 3,16	,, 10,67%

On traite 5,2 g du picrate ci-dessus par 100 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 10%. La cétone libérée est cristallisée dans l'alcool: 2,7 g. Bâtonnets ou prismes plats incolores, F. 103°.

$C_{18}H_{13}O_3N$	Calculé C 74,22	H 4,50	N 4,81%
(291,31)	Trouvé ,, 74,14	,, 4,52	,, 4,91%

En se basant sur la quantité de picrate isolé à l'état pur, on calcule que le mélange de cétones, cristallisé une fois, de F. 90—130°, contient au minimum 86% de l'isomère α , de F. 103°. Pour les condensations ultérieures de ce produit, on se sert avantageusement du mélange; la petite quantité d'isomère β qui s'y trouve n'influe pas de manière notable sur les résultats. Bien entendu, pour la preuve de constitution qui suit ci-après, on utilise le produit pur.

(*Méthyl-4-amino-3-phényl*)-naphtyl-1-cétone. On dissout 5,8 g de la nitro-cétone ci-dessus, dûment purifiée, de F. 103°, dans 80 cm³ d'alcool bouillant et ajoute goutte à goutte la solution chaude de 9,7 g de Na₂S, 9 H₂O dans le mélange de 20 cm³ d'alcool et de 20 cm³ d'eau. On chauffe encore quelques min à l'ébullition et verse dans 300 cm³ d'eau. Le produit de réduction, de consistance pâteuse, est mis en suspension dans 400 cm³ d'eau bouillante et traité par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que plus rien ne se dissolve. On filtre et neutralise à chaud par l'ammoniaque concentrée. L'amine se précipite en flocons jaunes: 4,5 g, soit 86%. Le produit ne se laissant pas cristalliser, on en fait pour l'analyse le chlorhydrate en introduisant du gaz chlorhydrique sec dans la solution étherée. Poudre microcristalline presque incolore, F. 216°.

$C_{18}H_{15}ON, HCl$	Calculé C 72,60	H 5,42	N 4,70	Cl 11,91%
(297,79)	Trouvé ,, 72,41	,, 5,33	,, 4,65	,, 12,05%

La désamination est effectuée de la manière suivante. On met en suspension 5 g du chlorhydrate dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique dilué, refroidit à -2° et diazote entre -2° et 0° avec la solution de 1,3 g de nitrite de sodium dans 6 cm³ d'eau. Tout en refroidissant bien, on ajoute peu à peu la solution de 7 g de chlorure d'étain-II et de 8,5 g de soude caustique dans 45 cm³ d'eau. La réaction terminée, on chauffe encore quelques min à 50°. Après refroidissement, on reprend la cétone surnageante avec du benzène, lave la solution benzénique à l'acide chlorhydrique, à la soude caustique diluée et à l'eau, sèche sur le chlorure de calcium et, après évaporation du dissolvant, distille le résidu sous pression réduite. Le produit cristallise alors facilement dans l'alcool en bâtonnets presque incolores: 2,5 g; F. 86°.

$C_{18}H_{14}O$ (246,31)	Calculé C 87,78	H 5,73%	Trouvé C 87,65	H 5,70%
--------------------------	-----------------	---------	----------------	---------

Le produit est identique (F. et F. du mélange) à celui que l'on obtient par condensation de chlorure d' α -naphtyle avec le toluène. La nitro-cétone, de F. 103°, décrite plus haut, est donc bien la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone (III).

(*Méthyl-4-nitro-3-phényl*)-*naphtyl-2-cétone* (IV). On dissout dans 100 cm³ de nitro-benzène 13 g de naphthalène et 20 g de chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzoïque, refroidit la solution à -2° et ajoute par petites portions, tout en agitant et en veillant à ce que la température ne dépasse pas 0°, 27 g de chlorure d'aluminium. On laisse ensuite le mélange réactionnel reprendre lentement la température ordinaire et l'abandonne 24 h. Le traitement ultérieur se fait comme précédemment. On obtient 21 g de mélange brut des deux cétones isomères, d'où l'on tire, par une laborieuse cristallisation fractionnée dans l'alcool et dans l'éther-benzène (1:1 en vol.), environ 8 g de cétone β pure. La (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-2-cétone cristallise dans l'alcool en feuillets incolores, F. 138—139°. Elle est notablement moins soluble dans l'alcool que son isomère α , de F. 103°.

C ₁₈ H ₁₅ O ₃ N	Calculé C 74,22	H 4,50	N 4,81%
(291,31)	Trouvé ,, 74,28	,, 4,50	,, 4,96%

[*Méthyl-4-nitro-3-phényl*]-[*méthyl-4-naphtyl-1*]-*cétone* (V). On dissout dans 75 cm³ de sulfure de carbone 7,1 g d' α -méthyl-naphtalène et 10 g de chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzoïque, refroidit à 0° et ajoute par petites portions, en agitant vigoureusement et en refroidissant dans l'eau glacée, 6,6 g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé. On abandonne 24 h à la température ordinaire et achève la réaction en chauffant 1 h au reflux sur le bain-marie. Le traitement ultérieur se fait de la manière usuelle. Le rendement en produit brut, F. 108°, est de 85% de la théorie. En cristallisant dans le mélange de benzène et d'éther de pétrole, on obtient des aiguilles prismatiques incolores, F. 118—119°. Dans l'alcool par contre, le produit cristallise simultanément en fines aiguilles, F. 107°, et en feuillets, F. 105 à 117°; F. du mélange 114—117°. Par recristallisation, les deux modifications peuvent se transformer l'une dans l'autre; le simple broyage au mortier des aiguilles de F. 107° fait monter le F. à 114—117°.

C ₁₉ H ₁₅ O ₃ N	Calculé C 74,74	H 4,95	N 4,59%
(305,34)	Trouvé ,, 74,64	,, 5,00	,, 4,72%

[*Méthyl-4-nitro-3-phényl*]-[*chloro-4-naphtyl-1*]-*cétone* (VI). On condense, dans les mêmes conditions que ci-dessus, 8,1 g d' α -chloronaphtalène avec 10 g de chlorure d'acide dans 100 cm³ de sulfure de carbone. Le produit brut, isolé de la manière usuelle, est dissous dans le benzène, la solution benzénique, séchée sur du sulfate de sodium, réduite à 100 cm³ et chromatographiée sur oxyde d'aluminium. Le produit de condensation se laisse laver au benzène, tandis que les impuretés, en zones colorées, sont retenues. La solution benzénique est concentrée à petit volume et additionnée d'éther de pétrole; la cétone qui se précipite est finalement recristallisée dans l'alcool. Petits prismes presque incolores, F. 106°; rendement 8 g.

C ₁₈ H ₁₂ O ₃ NCl	Calculé C 66,37	H 3,71	N 4,30	Cl 10,89%
(325,76)	Trouvé ,, 66,16	,, 3,79	,, 4,42	,, 11,09%

(*Styryl-4-nitro-3-phényl*)-*naphtyl-1-cétone* (VII, R' = H). Ce composé, ainsi que les sept dérivés stillbéniques qui suivent, ont été obtenus d'après une même technique. Dans une longue éprouvette surmontée d'un tube réfrigérant, on chauffe au bain de paraffine, un certain nombre d'heures à une température appropriée, le mélange, additionné de 2 à 3 gouttes de pipéridine, de 1 g d'une des cétones précédemment décrites et d'aldéhyde benzoïque ou p-diméthylamino-benzoïque en léger excès (10%). La masse solidifiée est reprise à chaud par la quantité nécessaire d'un dissolvant adéquat et le précipité qui se dépose par refroidissement est purifié par recristallisation. Le rendement final est indiqué en % de la théorie.

On prépare la (styryl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone à partir de la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone (cristallisée une fois, de F. 90—130°) et d'aldéhyde benzoïque. Le mélange est chauffé 4 h à 135°. On reprend par le benzène, précipite par l'éther

et recristallise le produit dans le benzène et dans l'acide acétique. Petits prismes jaunes, F. 169—170°; 84%.

$C_{25}H_{17}O_3N$	Calculé C 79,14	H 4,52	N 3,69%
(379,42)	Trouvé ,, 79,19	,, 4,54	,, 3,91%

(*p*-Diméthylaminostyryl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone (VII, R' = N(CH₃)₂). On l'obtient à partir de la même cétone que dans l'essai ci-dessus et d'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque. Chauffage 3 h à 135°. Reprise par l'acide acétique; recristallisation dans le même dissolvant. Aiguilles prismatiques rouge grenat, F. 157°; 86%.

$C_{27}H_{22}O_3N_2$	Calculé C 76,76	H 5,25	N 6,63%
(422,49)	Trouvé ,, 76,77	,, 5,24	,, 6,80%

(*Styryl-4-nitro-3-phényl*)-naphtyl-2-cétone (X, R' = H). A partir de (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-2-cétone, de F. 139°, et d'aldéhyde benzoïque. Chauffer 3 h à 145°, reprendre par le benzène et l'éther et cristalliser dans le benzène. Petits prismes jaunes, F. 152°; 77%.

$C_{25}H_{17}O_3N$	Calculé C 79,14	H 4,52	N 3,69%
(379,42)	Trouvé ,, 79,00	,, 4,53	,, 3,96%

(*p*-Diméthylaminostyryl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-2-cétone (X, R' = N(CH₃)₂). A partir de la même cétone et d'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque; 3 h à 135°; cristalliser dans l'acide acétique. Aiguilles brun violet foncé, F. 180°; 83%.

$C_{27}H_{22}O_3N_2$	Calculé C 76,76	H 5,25	N 6,63%
(422,49)	Trouvé ,, 76,67	,, 5,27	,, 6,59%

[*Styryl-4-nitro-3-phényl*]-[méthyl-4-naphtyl-1]-cétone (VIII, R' = H). On condense la cétone V avec l'aldéhyde benzoïque; 4 h à 135°. On reprend par l'acide acétique et recristallise dans le même dissolvant. Prismes courts jaune foncé, F. 165°; 78%.

$C_{26}H_{19}O_3N$	Calculé C 79,37	H 4,87	N 3,56%
(393,45)	Trouvé ,, 79,44	,, 4,87	,, 3,53%

[*p*-Diméthylaminostyryl-4-nitro-3-phényl]-[méthyl-4-naphtyl-1]-cétone (VIII, R' = N(CH₃)₂). On condense la cétone V avec l'aldéhyde *p*-diméthylamino-benzoïque; 3 h à 120°. Il suffit de reprendre la masse par l'acide acétique et de laisser refroidir; une purification ultérieure n'est pas nécessaire. Aiguilles violet foncé, F. 171°; 77%.

$C_{28}H_{24}O_3N_2$	Calculé C 77,04	H 5,54	N 6,42%
(436,52)	Trouvé ,, 76,99	,, 5,58	,, 6,47%

[*Styryl-4-nitro-3-phényl*]-[chloro-4-naphtyl-1]-cétone (IX, R' = H). A partir de la cétone VI et d'aldéhyde benzoïque; 4 h à 145°. Triturer la masse avec de l'alcool froid et cristalliser dans l'acide acétique. Aiguilles jaunes, F. 178°; 79%.

$C_{25}H_{16}O_3NCl$	Calculé C 72,55	H 3,90	N 3,38	Cl 8,57%
(413,87)	Trouvé ,, 72,50	,, 3,93	,, 3,48	,, 8,67%

[*p*-Diméthylaminostyryl-4-nitro-3-phényl]-[chloro-4-naphtyl-1]-cétone (IX, R' = N(CH₃)₂). On condense la cétone VI avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque; 3 h à 135°. On reprend par l'acide acétique et recristallise dans le même dissolvant. Feuilletés lancéolés brillants, violets à reflet vert, F. 198°; 79%.

$C_{27}H_{21}O_3N_2Cl$	Calculé C 70,97	H 4,63	N 6,13	Cl 7,76%
(456,94)	Trouvé ,, 70,86	,, 4,74	,, 6,23	,, 7,85%

Condensation de la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-1-cétone avec la *p*-nitrosodiméthylaniline. On dissout dans 75 cm³ d'alcool 5,85 g (0,02 mole) de cétone (cristallisée une fois, F. 90—130°) et 3 g (0,02 mole) de *p*-nitrosodiméthylaniline, ajoute 2,2 g de carbonate de sodium calciné et chauffe le tout au reflux sur le bain-marie pendant 70 h. Au bout de ce temps, la solution est devenue rouge brun foncé et le produit de réaction s'est déposé en une croûte noire sur les parois du ballon. On laisse reposer 24 h, refroidit à la glace, décante la solution alcoolique et reprend le résidu par 250 cm³ de benzène. Le carbonate de sodium et un produit brun ne se dissolvent pas. La solution benzénique,

lavée à fond à l'eau, abandonne une nouvelle portion de ce dernier produit, que l'on isole par filtration. Après séchage sur le sulfate de sodium, l'extrait benzénique est chromatographié sur une colonne d'oxyde d'aluminium. Le développement au benzène donne un chromatogramme compliqué où se succèdent, de haut en bas, des zones noire, brunes, verdâtres et rouge brun. Cette dernière se laisse laver au benzène et fournit un produit rouge foncé, qui cristallise dans le mélange d'alcool et d'acétone en beaux bâtonnets de couleur bordeaux, peu solubles dans l'éther et l'alcool, facilement dans l'acétone et le benzène: 0,75 g, F. 151°.

L'analyse, ainsi que l'hydrolyse décrite plus loin, indiquent qu'il s'agit d'une azométhine, soit du p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde nitro-2-(naphtoyl-1')-4-benzoïque (XI).

$C_{26}H_{21}O_3N_3$	Calculé C 73,74	H 5,00	N 9,92%
(423,48)	Trouvé ,, 73,85	,, 5,08	,, 9,98%

Les zones brunes du chromatogramme donnent par élution à l'acétone un produit brun, identique à celui obtenu lors du premier traitement du produit brut. Il est difficilement soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène, peu soluble dans le toluène, facilement dans l'acétone. On le cristallise dans le toluène. Petites aiguilles brun clair, F. 233°; au total 0,3 g.

$C_{26}H_{21}O_4N_3$	Calculé C 71,06	H 4,82	N 9,56%
(439,48)	Trouvé ,, 71,26	,, 5,21	,, 9,37%

Ce composé est le p-diméthylamino-anilide de l'acide nitro-2-(naphtoyl-1')-4-benzoïque (XII).

Condensation de la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphtyl-2-cétone avec la p-nitrosodiméthylaniline. On dissout dans 180 cm³ d'alcool 2,9 g (0,01 mole) de cétone (F. 139°) et 1,5 g (0,01 mole) de p-nitrosodiméthylaniline, ajoute 1 g de carbonate de sodium calciné et chauffe le tout au reflux pendant 80 h. Le produit brut, isolé comme dans l'essai précédent, se dissout entièrement dans le benzène. Développé au benzène, le chromatogramme montre, de haut en bas, des zones noire, brune, rouge brun et jaune clair. De la zone rouge brun, on extrait par l'acétone 0,35 g d'un produit que l'on cristallise dans le mélange d'alcool et d'acétone: fines aiguilles brun violacé, F. 160°. C'est le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde nitro-2-(naphtoyl-2')-4-benzoïque (XIa), peu soluble dans l'alcool, facilement, en rouge violacé, dans le benzène et l'acétone.

$C_{26}H_{21}O_3N_3$	Calculé C 73,74	H 5,00	N 9,92%
(423,48)	Trouvé ,, 73,60	,, 5,17	,, 10,21%

De la zone brune on tire 0,2 g d'un produit que l'on cristallise dans le toluène. Petites aiguilles brun clair, F. 222°, solubles dans l'acétone. Il s'agit du p-diméthylamino-anilide de l'acide nitro-2-(naphtoyl-2')-4-benzoïque (XIIa).

$C_{26}H_{21}O_4N_3$	Calculé C 71,06	H 4,82	N 9,56%
(439,48)	Trouvé ,, 71,40	,, 4,93	,, 9,51%

Aldéhyde nitro-2-(naphtoyl-1')-4-benzoïque (XIII). On dissout 0,5 g du p-diméthylamino-anile XI dans 35 cm³ de benzène et agite la solution benzénique avec 15 cm³ d'acide chlorhydrique à 15%. La couche benzénique, devenue jaune, est lavée avec une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et évaporée sous vide. Le résidu brun clair est cristallisé dans l'alcool dilué en présence de noir animal: 0,35 g. Feuilles légèrement brunâtres, F. 150—151°.

$C_{18}H_{11}O_4N$	Calculé C 70,81	H 3,63	N 4,59%
(305,29)	Trouvé ,, 71,15	,, 3,77	,, 4,58%

Phénylhydrazone: feuillettes rouge grenat dans le benzène, F. 229°.

Aldéhyde nitro-2-(naphtoyl-2')-4-benzoïque (XIIIa). Il s'obtient par hydrolyse acide de son p-diméthylamino-anile XIa, de la même manière et avec le même rendement que l'aldéhyde précédent. Cristaux microscopiques incolores, F. 137—138°.

$C_{18}H_{11}O_4N$	Calculé C 70,81	H 3,63	N 4,59%
(305,29)	Trouvé ,, 70,85	,, 3,72	,, 4,54%

Phénylhydrazone: fines aiguilles rouges, F. 228°.

Acide nitro-2-(naphthoyl-1')-4-benzoïque (XIV). On l'obtient par saponification de son p-diméthylamino-anilide XII. On chauffe au reflux 10 h le mélange de 0,1 g d'anilide et de 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, ajoute 30 cm³ d'eau, laisse le précipité se déposer, décante, reprend le résidu par la soude caustique à 10%, filtre d'un peu d'anilide non saponifié et acidifie fortement par l'acide chlorhydrique concentré. Par chauffage prolongé sur le bain-marie, le produit de la réaction se sépare en cristaux microscopiques jaunâtres. On le purifie par dissolution dans l'hydrogénocarbonate de sodium et reprécipitation par l'acide chlorhydrique concentré. Feuilletts brillants, F. 230°.

C₁₈H₁₁O₅N (321,29) Calculé N 4,36% Trouvé N 4,53%

Acide nitro-2-(naphthoyl-2')-4-benzoïque (XIVa). On le prépare par saponification de son p-diméthylamino-anilide XIIa, de la même manière que le produit précédent. Tablettes jaunâtres, F. 197°.

C₁₈H₁₁O₅N (321,29) Calculé N 4,36% Trouvé N 4,47%

Di-(naphthoyl-1'')-6,6'-indigo (XV). On dissout 0,1 g d'aldéhyde XIII dans 5 cm³ d'acétone, ajoute 0,6 cm³ d'eau et traite par 30 gouttes de soude caustique à 1%. Le mélange, devenu rouge brun foncé, est versé dans 25 cm³ d'eau et l'on ajoute encore 20 cm³ de soude caustique à 1%. Le colorant se précipite très lentement en flocons bleu vert. On laisse reposer une nuit, chauffe 2 h au bain-marie, essore le précipité, le lave à fond à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther et le sèche à 120°. Le produit est quasi insoluble dans les dissolvants usuels. Il se dissout en bleu vert dans le nitrobenzène, en bleu dans le chlorobenzène, en violet brunâtre dans l'acide sulfurique concentré. La cuve alcaline de dithionite est bleue. Le composé n'a pu être cristallisé et a été analysé à l'état brut.

C₃₈H₂₂O₄N₂ (570,61) Calculé N 4,91% Trouvé N 4,77%

Di-(naphthoyl-2'')-6,6'-indigo (XVa). On obtient ce colorant à partir de l'aldéhyde XIIIa de la même manière que son isomère décrit ci-dessus. Les propriétés sont identiques, sauf le F., qui est à 365–370°.

C₃₈H₂₂O₄N₂ (570,61) Calculé N 4,91% Trouvé N 4,54%

RÉSUMÉ.

Le groupe méthyle de la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphthyl-1-cétone et de la (méthyl-4-nitro-3-phényl)-naphthyl-2-cétone est réactif vis-à-vis des aldéhydes aromatiques et de la p-nitrosodiméthylaniline. Les deux cétones donnent avec les aldéhydes des dérivés stilbéniques avec de bons rendements. Condensée avec la p-nitrosodiméthylaniline, chacune d'elles fournit, en petite quantité, une azométhine et un anilide, qui se saponifient respectivement en l'aldéhyde et l'acide correspondants. Il est prouvé par là que les groupements α -naphthoyle et β -naphthoyle exercent, au même titre que d'autres groupes acyliques, un pouvoir activant sur un groupe méthyle en position para.

La condensation avec les aldéhydes aromatiques a été appliquée, avec des résultats analogues, à la [méthyl-4-nitro-3-phényl]-[méthyl-4-naphthyl-1]-cétone et à la [méthyl-4-nitro-3-phényl]-[chloro-4-naphthyl-1]-cétone.

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