

breux pour qu'il fût possible d'en déterminer le pouvoir rotatoire. La seule chose qu'il restât à faire était d'en prendre le point de fusion et de le comparer à celui du saccharose naturel. Cet examen donna les chiffres suivants:

Point de fusion	de ces cristaux	184°
„ „ „	du saccharose	184—185°
„ „ „	de leur mélange	184°

Je regrette que cette identification ne puisse être basée que sur ces derniers chiffres et sur l'existence du complexe cuivrique. J'estime toutefois qu'elle peut être considérée comme valable, et que la synthèse du saccharose a par conséquent pu être répétée par M. *Georg* bien qu'une seule fois, sur une très petite échelle et sans que l'on puisse encore dire dans quelles conditions expérimentales déterminées. De nouveaux travaux devront être faits plus en grand; je ne suis malheureusement plus à même de les exécuter, mais j'espère que d'autres voudront bien les entreprendre et qu'à cette occasion la méthode au sulfate de cuivre pourra rendre quelque service.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo ¹⁾

par Henri de Diesbach et Hans Lempen.

(22. XII. 32.)

Une publication de *H. Hope* et *D. Richter* qui vient de paraître sur ce sujet nous oblige à donner quelques indications sur les travaux que nous effectuons dans le même domaine. Nous aurions préféré attendre encore afin de mieux identifier les différents produits obtenus, mais le souci de notre droit de priorité nous commande notre procédé.

Si l'on fait agir le chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo il se forme une solution brune qui, après traitement à l'alcool, dépose des petits cristaux blanchâtres que l'on nomme communément le « corps *Dessoulavy* » ²⁾ de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ qui remplace son atome de chlore en solution d'acide sulfurique concentré par un groupe OH pour donner un colorant jaune de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$. Ce même produit peut être obtenu directement si l'on cuit une solution d'indigo dans le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc ³⁾. Nous appellerons ce produit « Jaune Höchst R ». Si, par

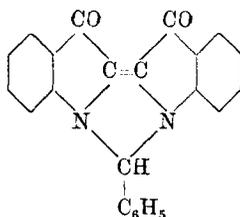
¹⁾ Nous remercions ici la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle qui a mis à notre disposition de nombreux produits chimiques.

²⁾ *Dessoulavy*, thèse Neuchâtel (1909).

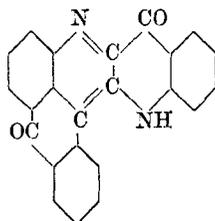
³⁾ D.R.P. 279 196 (*Höchst*).

contre, on chauffe le corps *Dessoulavy* ou le Jaune Höchst R avec de l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie on obtient un nouveau colorant jaune donnant une cuve violette que nous appellerons « Jaune Höchst U ». Il fond à 284° et a une composition correspondant à la formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ ¹⁾.

Mais, le plus important de ces dérivés est le Jaune d'indigo 3 G Ciba qui a été découvert par *Engi*²⁾ et que l'on obtient en faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'indigo en présence de poudre de cuivre en solution nitrobenzénique. Ce colorant a un point de fusion de 275° et donne une cuve violette. Il n'est pas identique au colorant précédent quoique sa formule soit également $C_{23}H_{12}O_2N_2$. Nous l'appellerons « Jaune Ciba ». Au vu des analyses et d'une détermination de poids moléculaire *Engi* avait provisoirement donné à ce nouveau colorant la formule de constitution



Th. Posner et *R. Hofmeister*³⁾ ont établi une nouvelle formule³⁾:



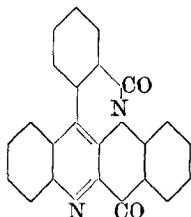
D'après cette formule on aurait à faire à un dérivé d'un pyridino-anthrone; pour justifier la nouvelle formule les auteurs se basaient sur la solidité du colorant et la couleur de sa cuve qui rappelle les anthraquinones et sur le seul fait que, par oxydation prolongée par l'acide nitrique concentré bouillant, ils avaient obtenu de l'acide phtalique. Si ce fait ne peut s'expliquer par la formule de *Engi*, il n'est pas une preuve absolue de la présence d'un noyau anthraquinonique. Certaines propriétés du Jaune Ciba plaident contre cette supposition; la facilité avec laquelle sous l'action d'alcali fort il se forme par addition de 2 molécules d'eau un dihydrate soluble dans les alcalis et qui peut, par de l'alcool, être transformé en une

¹⁾ D.R.P. 247 154 (*Höchst*).

²⁾ D.R.P. 259 145; *G. Engi*, *Z. angew. Ch.* **27**, 144 (1914).

³⁾ *B.* **59**, 1827 (1926).

sorte d'ester n'est pas explicable comme le faisait *Posner* par une ouverture du noyau anthraquinonique. Ces faits nous avaient poussé à entreprendre notre étude et l'étude de *Hope* et *Richter* a été probablement guidée par le même motif. Ces auteurs proposent une nouvelle formule¹⁾



Sans vouloir nous prononcer sur la justesse de cette supposition nous devons admettre qu'elle est plus plausible que la formule de *Posner*, par contre les auteurs ne fournissent aucun fait expérimental à l'appui de leur thèse. Ils ont chauffé le Jaune Ciba en tube scellé à 220° avec de la soude caustique à 10% et donnent quelques résultats d'analyse des produits obtenus. Nous ne croyons pas que ces produits soient homogènes, car le Jaune Ciba résiste bien à l'influence de l'alcali, comme on le verra dans la suite de cette étude.

Fusion alcaline du Jaune Ciba.

On introduit vers 250° 5 gr. de Jaune Ciba dans 50 gr. de soude caustique fondue, il se forme une huile qui n'est autre que le sel de sodium du dihydrate. On porte la température à 300°. A ce moment on voit la masse devenir jaune et grumeuse et l'on maintient pendant quelques minutes à une température de 300—310°. Un échantillon de la cuite ne doit plus donner de cuve violette avec l'hydro-sulfite. On réunit la masse de quatre opérations. Les 200 gr. de masse solidifiée sont chauffés avec 1,5 l. d'eau, on essore et on lave avec un peu d'eau. La solution jaune est acidulée par de l'acide chlorhydrique en excès, il se précipite une masse jaune-brunâtre que l'on essore après refroidissement et que l'on lave avec de l'eau chaude. Ce résidu est réuni à la partie qui était restée insoluble lors de la première filtration.

La solution et les eaux de lavage sont agités avec de l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient un mélange d'acide benzoïque et d'acide phtalique. L'eau-mère est traitée par un excès d'ammoniaque. Il se précipite un mélange de bases sous forme de masse grise. L'eau-mère ne contient plus que des traces d'acide phtalique.

Le mélange du produit resté insoluble lors de la première filtration et du produit précipité par l'acide est cuit dans de l'acide

¹⁾ *H. Hope et D. Richter, Soc. 1932, 2783.*

chlorhydrique dilué et essoré à chaud, on répète cette opération deux fois et on lave avec de l'eau chaude. La solution chlorhydrique contient le sel d'une base qui est peu soluble à froid, on chauffe la solution à l'ébullition, on filtre et on lave bouillant puis on précipite la base par un excès d'ammoniaque.

Le produit principal qui est resté insoluble dans l'acide chlorhydrique est traité par une solution diluée d'ammoniaque pour enlever quelques impuretés puis il est séché et cristallisé dans le nitrobenzène dans lequel il est fort peu soluble.

Résultats de l'opération pour 20 gr. de Jaune Ciba :

- 5—6 gr. d'acide benzoïque et phtalique (1 gr.)
- 6—7 gr. de produit principal soluble dans le nitrobenzène
- 3—2 gr. de base formant un sel chlorhydrique peu soluble
- 3—2 gr. de bases solubles dans les acides et dans les alcalis.

Total environ 17 gr.

1) L'acide benzoïque et l'acide phtalique. D'après les formules établies par *Posner* ou par *Hope* et *Richter* on devrait s'attendre à la formation uniquement d'acide phtalique, mais ce dernier dans les conditions de l'expérience se décompose rapidement en donnant de l'acide benzoïque (nous avons vérifié le fait par une fusion alcaline d'acide phtalique sous les mêmes conditions). La quantité d'acide benzoïque et phtalique obtenue correspond assez exactement à la présence d'un squelette d'acide phtalique dans une molécule de Jaune Ciba.

2) Le produit principal de réaction forme de petits cristaux jaune pâle insolubles dans les dissolvants ordinaires, peu solubles dans l'acide acétique, assez solubles à l'ébullition dans le nitrobenzène. Ils ne sont pas encore fondus à 350°. Ils sont insolubles dans l'ammoniaque, peu solubles dans la soude caustique aqueuse mais facilement solubles si l'on ajoute un volume d'alcool à la solution de soude caustique.

0,1220 gr. subst. ont donné 0,3212 gr. CO₂ et 0,0454 gr. H₂O

0,1214 gr. subst. ont donné 12,5 cm³ N₂ (17°, 704 mm.)

C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	Calculé	C 71,97	H 4,03	N 11,20%
	Trouvé	„ 71,81	„ 4,16	„ 11,23%

Les deux oxygènes du produit ne réagissent pas avec la phénylhydrazine, par contre ils sont remplaçables par le chlore :

On suspend 4 gr. de substance dans 20 cm³ de nitrobenzène, on ajoute 12 gr. de pentachlorure de phosphore et on chauffe en distillant l'oxychlorure formé. Le produit entre en solution, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on laisse refroidir. Le produit de réaction se dépose et on complète la précipitation par addition d'éther. On essore et on lave à l'éther. Le produit forme des petits cristaux légèrement jaunâtres que l'on dissout facilement dans le benzène

et que l'on précipite de cette solution par addition d'éther. Les cristaux fondent alors à 210°.

0,1261 gr. subst.	ont donné	0,2904 gr. CO ₂	et	0,0394 gr. H ₂ O	
0,1116 gr. subst.	ont donné	10 cm ³ N ₂	(19°, 705 mm.)		
0,1462 gr. subst.	ont donné	0,1436 gr. AgCl			
C ₁₅ H ₈ N ₂ Cl ₂	Calculé	C 62,72	H 2,81	N 9,76	Cl 24,71%
	Trouvé	„ 62,81	„ 3,49	„ 9,69	„ 24,64%

Le produit chloruré est très sensible: si le benzène dont on se sert n'est pas très sec il se précipite un nouveau produit ne fondant pas encore à 320°, insoluble dans le benzène, assez soluble dans le nitrobenzène et ne contenant plus de chlore. Nous nous réservons son étude.

Action de l'acide nitrique. On chauffe à l'ébullition 4 gr. du produit C₁₅H₁₀O₂N₂ dans 40 gr. d'acide nitrique concentré (D 1,4). Il se dégage beaucoup de vapeurs rousses et le produit de réaction se dépose sous forme de cristaux jaunes. On essore après refroidissement, on lave avec un peu d'acide nitrique puis avec de l'eau. Pour le purifier on le traite par de l'ammoniaque avec lequel il forme un sel rouge insoluble, on essore, on reprend le sel insoluble par de la soude caustique diluée, et on cristallise le sel de sodium dans beaucoup d'eau chaude additionnée de soude caustique. Pour terminer on cristallise dans le nitrobenzène.

Le produit de nitration forme des cristaux jaune-vif insolubles dans les dissolvants ordinaires, solubles dans le nitrobenzène. Ils ne fondent pas encore à 320°.

0,1416 gr. subst.	ont donné	0,2560 gr. CO ₂	et	0,0320 gr. H ₂ O
0,1205 gr. subst.	ont donné	19,8 cm ³ N ₂	(20°, 708 mm.)	
C ₁₅ H ₈ O ₆ N ₄	Calculé	C 49,30	H 2,50	N 17,70%
	Trouvé	„ 49,31	„ 2,52	„ 17,69%

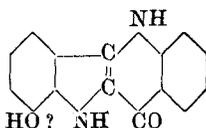
Ces résultats montrent que deux groupes nitrés sont entrés dans la molécule mais qu'il y a eu, outre cela, perte de deux atomes de carbone.

Nous ne sommes pas encore en mesure de donner des détails sur de nombreux essais d'oxydation et de réduction entrepris et qui pourraient éclaircir la constitution du produit obtenu par fusion alcaline du Jaune Ciba. A première vue, soit l'analyse soit les propriétés physiques font penser à un dérivé de la «Chindoline» étudiée par *Fichter et Boehringer*¹⁾ et par *Fichter et Rohner*²⁾. Cette supposition est assez séduisante et la formation d'un dérivé «dioxy» en partant de la formule de *Hope et Richter* par enlèvement d'acide phtalique au Jaune Ciba est plausible. Par contre les propriétés chimiques du nouveau corps et surtout l'action de l'acide nitrique

¹⁾ B. 39, 3932 (1906).

²⁾ B. 43, 3489 (1910).

qui enlève deux atomes de carbone ne sauraient s'expliquer par une formule qui serait par exemple



Nous devons donc attendre des faits nouveaux pour nous prononcer, mais une question qui se pose immédiatement est de savoir si dans la fusion alcaline les produits de décomposition du Jaune Ciba n'ont pas subi une transformation importante. Cela ne nous semble pas être le cas.

La base donnant un sel chlorhydrique peu soluble est purifiée par cristallisation du sel chlorhydrique et mise de la base en liberté par de l'ammoniaque. C'est un corps blanc-gris fondant à 323—325° et qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

0,1204 gr. subst.	ont donné 0,3582 gr. CO ₂	et 0,0542 gr. H ₂ O
0,1194 gr. subst.	ont donné 14,8 cm ³ N ₂	(14°, 712 mm.)
C ₁₄ H ₁₀ N ₂	Calculé C 81,52	H 4,89 N 13,59%
Trouvé „	81,14	„ 5,03 „ 13,61%

La base ne donne avec l'acide nitreux ni un diazoïque ni une combinaison nitrosée, elle contient un azote tertiaire, car elle donne un picrate et un chromate jaune insoluble. Celui-ci se forme si on ajoute à la solution chlorhydrique ou acétique de la base quelques gouttes de solution d'acide chromique.

Nitration de la base C₁₄H₁₀N₂. Si l'on cuit quelques minutes la base avec de l'acide nitrique (D 1,4) il se précipite un corps jaune clair que l'on essore et lave avec de l'acide nitrique et de l'eau. Il ne se dissout plus dans les acides mais bien dans la soude caustique avec une coloration jaune. Il rappelle les produits décrits plus haut et ne fond pas encore à 350°.

0,1266 gr. subst.	ont donné 0,2494 gr. CO ₂	et 0,0310 gr. H ₂ O
0,1228 gr. subst.	ont donné 20,4 cm ³ N ₂	(24°, 706 mm.)
C ₁₄ H ₈ O ₅ N ₄	Calculé C 53,83	H 2,58 N 17,95%
Trouvé „	53,74	„ 2,73 „ 17,70%

Ce résultat indique l'entrée de deux groupes nitrés et d'un atome d'oxygène.

Oxydation de la base C₁₄H₁₀N₂. On dissout la base dans peu d'acide acétique et on ajoute une solution concentrée d'acide chromique, il se dépose le chromate jaune. On chauffe à l'ébullition en ajoutant de l'acide chromique. Il se forme une poudre grise, on dilue avec de l'eau, on filtre et on lave. Le résidu est dissous dans l'ammoniaque et reprécipité par un acide. C'est un acide (soluble dans le bicarbonate) fondant à 305°.

0,1262 gr. subst.	ont donné	0,2558 gr. CO ₂	et	0,0386 gr. H ₂ O
0,1252 gr. subst.	ont donné	13 cm ³ N ₂	(18°, 709 mm.)	
C ₁₂ H ₈ O ₅ N ₂	Calculé	C 55,23	H 3,09	N 10,74%
	Trouvé	„ 55,26	„ 3,42	„ 11,36%

Ce résultat indique que deux atomes de carbone ont été éliminés tandis que deux autres auraient été oxydés en groupe carboxylique, de plus il y aurait eu entrée d'un atome d'oxygène comme dans la nitration, par contre les deux atomes d'azote sont restés en place. Il est à supposer qu'un noyau benzénique a été détruit. Cette réaction rappelle l'oxydation de la phénazone en acide tétracarbonique de la pyridazine¹⁾ ce qui ferait supposer la présence d'un noyau contenant deux atomes d'azote vicinaux. Il est à remarquer que la phénazone donne aussi un chromate jaune insoluble.

Sans vouloir encore nous prononcer sur la constitution de la base, nous pouvons cependant dire que quoique sa formule corresponde à celle du diindyle de *Ruggli*²⁾, les propriétés sont toutes autres.

Les bases solubles dans les acides et les alcalis n'ont pas encore été étudiées suffisamment, l'une d'elles a un azote tertiaire car elle donne un chromate insoluble, elle se dissout dans les alcalis concentrés par hydratation, l'autre est soluble dans les alcalis dilués; aucune des deux n'est diazotable. Cette étude se poursuit.

Jaune Höchst R et Jaune Höchst U.

Ces deux produits que nous avons caractérisés plus haut ont aussi été soumis à la fusion alcaline à haute température. Le Jaune Höchst R donne de l'acide benzoïque à côté de peu d'acide phtalique et deux bases. L'une est facilement soluble dans les acides et se dissout dans les alcalis concentrés par hydratation, sa formule est C₁₅H₁₀O₃N, elle fond à 248° et donne un chromate insoluble, l'autre donne un sel chlorhydrique peu soluble et point de chromate, son étude n'est pas terminée.

Le Jaune Höchst U donne par fusion alcaline des produits analogues mais point identiques à ceux obtenus pour le Jaune Ciba; leur étude se poursuit.

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

¹⁾ E. Täuber, B. 28, 451 (1895).

²⁾ B. 50, 883 (1917).