

Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3G Ciba

Autor(en): **Favre, François**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **4 (1919-1944)**

Heft 3: **Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3G Ciba**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-306871>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU JAUNE D'INDIGO 3G CIBA

PAR

FRANÇOIS FAVRE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PARTIE THÉORIQUE

Pendant longtemps la benzoylation de l'indigo n'a pas conduit à des dérivés chimiquement bien déterminés.

*Schwarz*¹, en chauffant l'indigo avec du chlorure de benzoyle en excès, obtint un produit brun, amorphe et impur, fondant à 108°.

Liebermann et *Dickhulh*² préparèrent un produit rouge de constitution indéterminée en faisant réagir sur l'indigo l'anhydride benzoïque avec le chlorure de benzoyle.

*Grandmougin*³ cite également un dérivé dibenzoylé rouge, mais sans indications précises. *Vorländer* et *Drescher*⁴ obtinrent, en oxydant par l'acide nitreux le leuco-dibenzoyl-indigo suspendu dans de l'acide acétique, des cristaux rouge brun qui se décomposaient vers 200°, et qu'ils supposaient être du dibenzoyl-indigo.

*Heller*⁵ parvint à isoler du tétrabenzoyl-leuco-indigo en chauffant une solution pyridinique de l'indigo avec du chlorure de benzoyle, tandis que *Posner*⁶, en limitant le temps de la réaction à 20 minutes environ, obtenait par le même procédé le N,N'-dibenzoyl-indigo sous forme de cristaux violets fondant à 257°.

Si l'on fait agir le chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo, la solution devient bientôt brun rouge et dépose, après dilution avec de l'alcool, des cristaux blanchâtres

de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ et de point de fusion 243° que l'on appelle généralement « corps Dessoulavy »⁷.

Hope et *Richter*⁸ ont obtenu le même produit en chauffant le dibenzoyl-indigo avec du chlorure de benzoyle, et ils ont également constaté que le corps obtenu par *Schwarz* était du « corps Dessoulavy » impur. Un autre produit de condensation du chlorure de benzoyle avec l'indigo est un colorant jaune que nous appellerons « Jaune Höchst R » de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$ et de point de fusion 354° .

On peut le préparer de différentes manières :

1^o En dissolvant le « corps Dessoulavy » dans de l'acide sulfurique concentré, opération pendant laquelle l'atome de chlore est éliminé à l'état d'acide chlorhydrique et remplacé par le groupement OH⁹.

2^o En chauffant l'indigo avec le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc¹⁰.

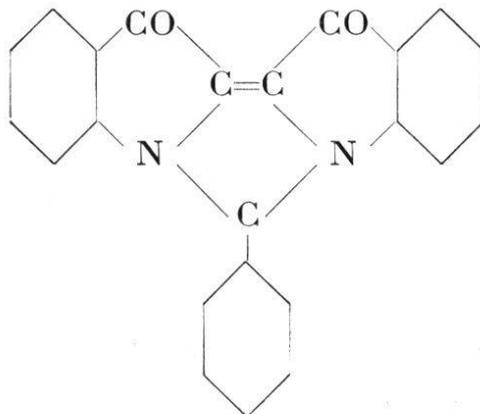
3^o En chauffant l'indigo avec de l'anhydride benzoïque en présence de chlorure de zinc¹¹.

Le jaune Höchst R chauffé dans l'acide sulfurique concentré à 100° se transforme, par élimination d'acide benzoïque, en un nouveau colorant de formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ de point de fusion 287° , appelé « Jaune Höchst U », qui teint dans sa cuve violette de dithionite la fibre végétale en jaune vif¹².

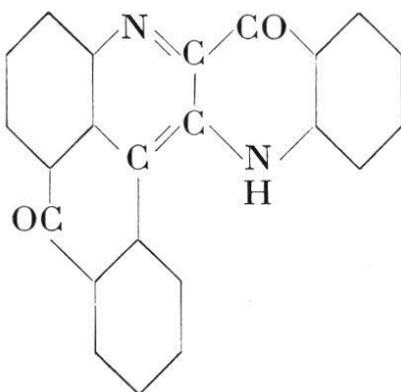
Mais le dérivé le plus important de la benzylation de l'indigo est sans contredit le « Jaune d'indigo 3 G Ciba » que nous appellerons par simplification « Jaune Ciba ». Il a été découvert par *G. Engi*¹³ qui fit réagir le chlorure de benzoyle ou le phénylchloroforme sur l'indigo en solution nitrobenzénique, en présence de poudre de cuivre, avec ou sans adjonction d'agents déshydratants. Sa formule est comme celle du « jaune Höchst U » : $C_{23}H_{12}O_2N_2$, il teint également de sa cuve violette, la fibre végétale en

jaune, mais son point de fusion est de 275°, de plus ses autres propriétés sont différentes.

Engi se basant sur les analyses effectuées et sur une détermination de poids moléculaire avait provisoirement admis la formule suivante :

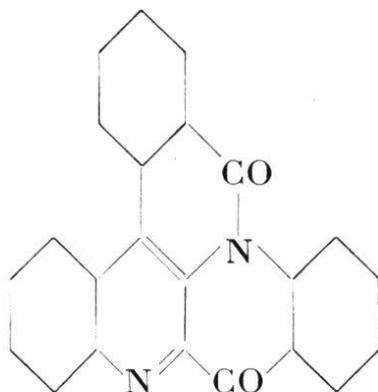


Après lui, *Posner* et *Hofmeister*¹⁴ ont supposé pour le colorant une formule dérivée d'un pyridino-anthrone



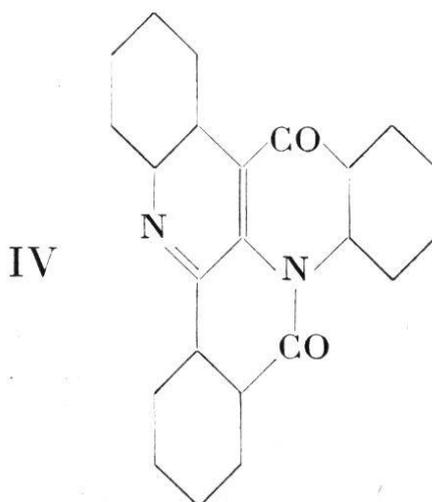
Ils se basaient sur la solidité du colorant qui rappelle les colorants anthraquinoniques plutôt que les indigos, sur la coloration violette de la cuve de dithionite, et sur le seul fait que, par oxydation prolongée par l'acide nitrique concentré bouillant, ils avaient obtenu de l'acide phtalique. Si cette constatation faisait tomber la formule de *Engi*, elle ne prouvait pas pour autant la justesse de la nouvelle formule.

*Hope et Richter*¹⁵ ont proposé une autre formule qui, à première vue, semble plus plausible:



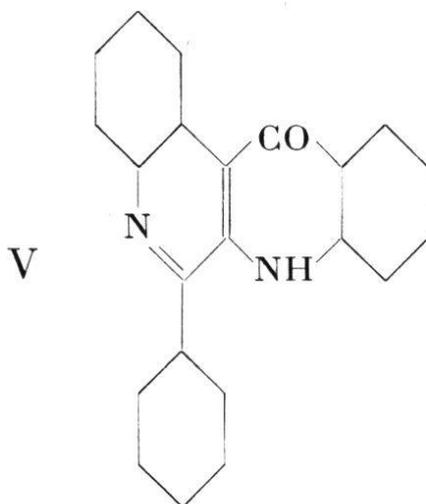
Dans une étude publiée plus tard¹⁶, *Hope, Kersey et Richter* ne reviennent plus sur cette formule qui ne semble pas satisfaire entièrement.

*H. de Diesbach et H. Lempen*¹⁷, puis *H. de Diesbach, E. de Bie, et F. Rubli*¹⁸ ont dégradé le jaune Ciba par fusion alcaline. Les produits obtenus, sur lesquels je reviendrai plus bas, leur firent admettre pour ce colorant la formule:



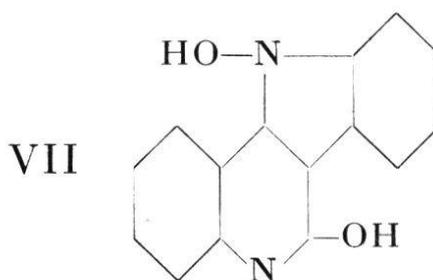
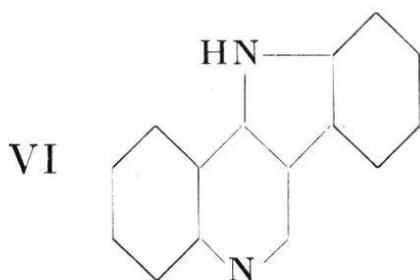
Cette supposition semblait être confirmée par les essais effectués par *H. de Diesbach et E. Moser*¹⁹. Ces

auteurs ont soumis à la fusion alcaline la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3': 3,4)-quinoléine



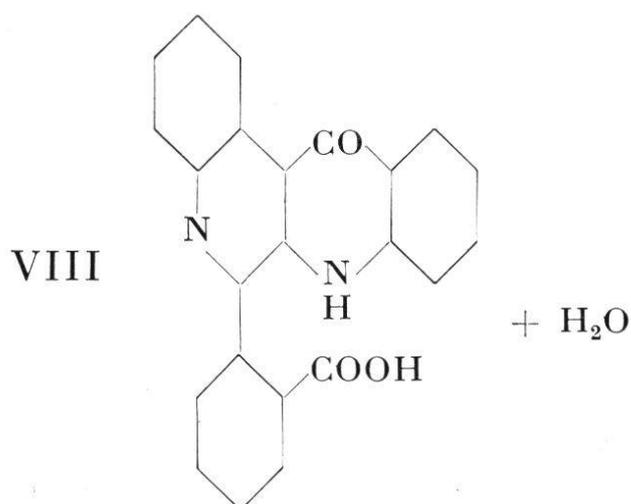
et ont obtenu un dérivé identique au produit principal découlant de la fusion alcaline du jaune Ciba.

Dans la fusion du jaune Ciba, le noyau quinoléinique est scindé par élimination d'acide phtalique. Le reste de la molécule subit alors une transformation et donne, pour un sixième, la 4,3-indoloquinoléine (4,3-quindoline) (VI), et pour cinq sixièmes, un produit auquel les auteurs précités ont attribué la formule d'une dioxy-quindoline (VII).

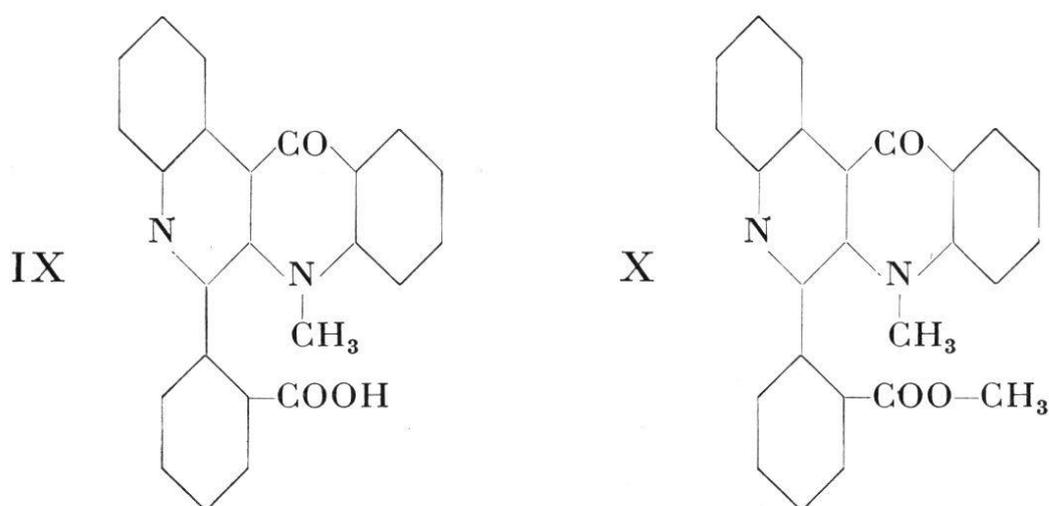


Il est à remarquer que dans la dégradation effectuée par *H. de Diesbach* et *E. Moser* on n'obtient que le second produit, à l'exclusion du premier. Si cette identité dans les deux réactions semblait confirmer la formule IV admise pour le jaune Ciba, des fait nouveaux vinrent mettre en doute une certitude presque acquise.

On sait que le jaune Ciba, par ébullition dans de l'alcali à 15%, subit une décyclisation, qui conduit à un acide monobasique additionné d'une molécule d'eau¹⁴. En se basant sur la formule IV pour le jaune Ciba, cet acide, qui se recyclise du reste très facilement en redonnant le colorant, aurait la formule :

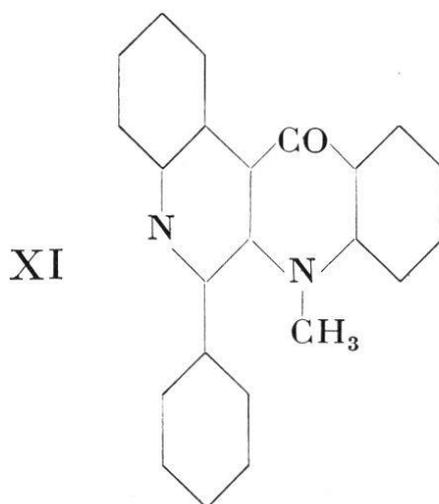


En solution alcaline, on peut, par l'action du sulfate de diméthyle, obtenir un dérivé monométhylé (IX), ou diméthylé (X), qui correspondraient alors aux formules

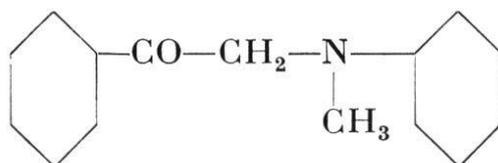


Le dérivé IX perd par chauffage avec de la poudre de cuivre, seul ou en présence de quinoléine, son carboxyle

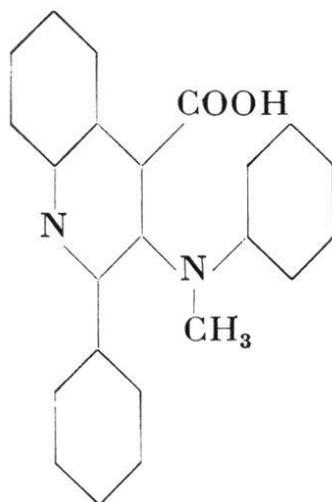
pour donner un produit fondant à 168° auquel on pourrait de nouveau attribuer la formule



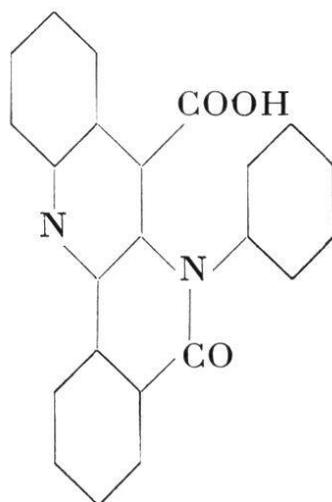
Or, la 2-phényl-(4'-oxo-1'-méthyl-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3': 3,4)-quinoléine correspondant à cette formule a été synthétisée par *H. de Diesbach* et *O. Klement*²⁰ de la façon suivante: On condense l' ω -bromo-acétophénone, avec la monométhyl-aniline, pour obtenir l' ω -N-méthyl-anilino-acétophénone



Par condensation de ce produit avec l'isatine, en solution de potasse caustique à 40%, on obtient l'acide 2-phényl-3-(N-méthylanilino)-quinoléine-4-carbonique



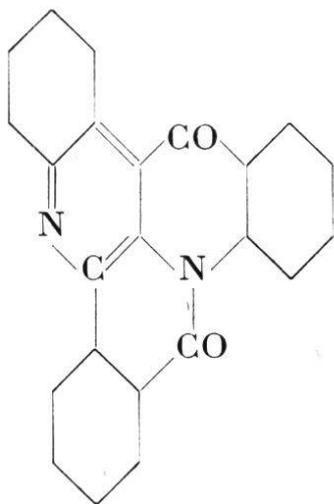
Cet acide traité à 140° par du pentoxyde de phosphore imbibé de nitrobenzène, donne par cyclisation le produit cherché XI, mais le produit synthétisé fondait à 249°-250°. Cette constatation faisait déjà mettre en doute la formule IV proposée pour le jaune Ciba. Ce doute fut encore accentué par une synthèse d'un dérivé correspondant à la formule IV effectuée par les mêmes auteurs. On condense l'ester éthylique de l'acide ω -anilino-acétophénone-o-carbonique avec de l'isatine en solution alcaline, ce qui conduit à un acide de formule



Ce dernier acide donne, par cyclisation au pentoxyde de phosphore en solution nitrobenzénique, un produit

fondant à 297° dont l'analyse correspondait à la formule IV mais qui n'avait pas les caractères d'un colorant. Il est bon de remarquer que cette synthèse ne donnait que des rendements minimes.

Devant les conclusions contradictoires qui découlent, d'une part, des essais de *H. de Diesbach* et *E. Moser* et, d'autre part, des essais de *H. de Diesbach* et *O. Klement*, il semblait nécessaire de chercher à approfondir la question. Une solution théorique très simple serait d'attribuer au jaune Ciba une formule légèrement modifiée, par exemple, une formule o-quinoidique :

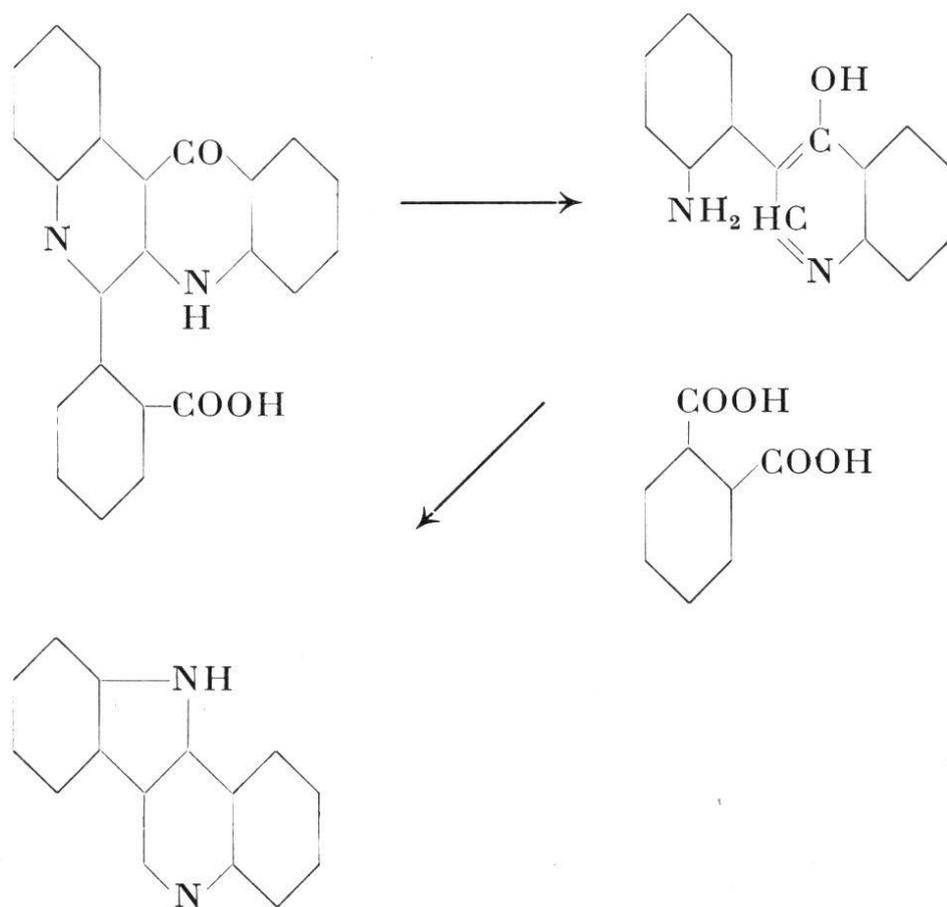


mais cette formule ne lève pas les différences constatées dans la méthylation du jaune Ciba décyclisé.

Le but du présent travail était, en premier lieu, d'étudier plus à fond les produits de la dégradation alcaline du jaune Ciba, et en second lieu, de préparer des jaunes Ciba substitués, qui se prêteraient peut-être à des méthodes de dégradation moins violentes que la fusion alcaline.

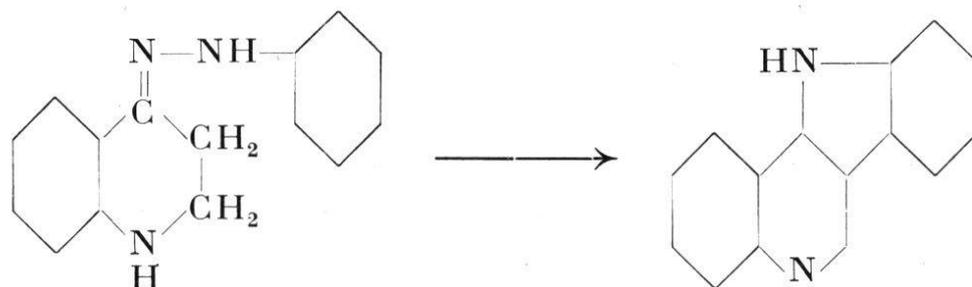
I. ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉGRADATION DU JAUNE CIBA

Comme on l'a vu plus haut, le jaune Ciba donne, dans la fusion alcaline, deux produits. L'un est la 4,3-quindoline (VI). Sa formation s'explique très bien par le schéma suivant qui tient compte de l'élimination d'acide phtalique, la fusion alcaline provoquant d'abord une décyclisation du colorant.



La justesse de cette formule avait déjà été vérifiée par des oxydations successives¹¹. Pour plus de sûreté, j'ai synthétisé cette quindoline d'après la méthode de *E. Fischer* appliquée par *G. R. Clemo* et *W. H. Perkin*

*jun.*²¹. On prépare la phénylhydrazone de la 4-oxo-tétrahydro-quinoléine, et on la transforme en dérivé indolique par chauffage avec de l'acide sulfurique à 20 %



Cette quindoline s'est montrée identique à celle qui provient de la dégradation du jaune Ciba.

Un doute pouvait cependant subsister. Dans la fusion du produit V il s'élimine, d'après le même schéma, cette fois de l'acide benzoïque, mais il n'y a, dans le produit de dégradation, pas trace de quindoline. On pourrait se demander si cette quindoline ne provient pas d'un produit isomère contenu dans le jaune Ciba. On sait en effet que le jaune Ciba fond généralement à 275°. Quelques auteurs prétendent avoir obtenu un point de fusion plus élevé. Je suis parvenu en effet, par des méthodes qui sont décrites dans la partie pratique, à obtenir un colorant fondant à 284°. Ce colorant a donné, dans la fusion alcaline à 300°-310°, comme dans les autres cas, la même proportion de quindoline, dont la présence ne saurait être attribuée à une impureté dans le produit originel. Par contre la quindoline est sensible à l'action de l'alcali. Si l'on porte la température de la cuite alcaline à 400°, la quindoline ne se trouve plus dans les produits de dégradation. Il en est de même si au lieu d'opérer rapidement, dans la fusion alcaline, on laisse très longtemps la cuite à une température de 270° environ. On obtient alors un produit de dégradation de la quindoline, dont il sera parlé dans la partie pratique. Il est donc évident que, dans la dégradation

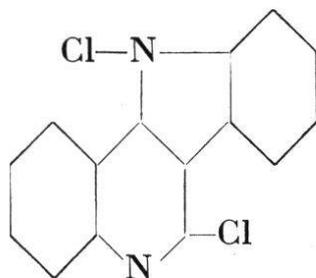
du produit V, qui ne s'effectue que vers 400°, il ne puisse pas être isolé de quindoline.

Le produit principal de la dégradation du jaune Ciba, ainsi que de la dégradation du produit V, effectuée par *H. de Diesbach* et *E. Moser*, est un dérivé auquel on a attribué la formule d'une 4,3-(N-hydroxy)-indolo-2-oxyquinoléine (VII) (Dioxyquindoline).

Quelles sont les raisons qui ont fait choisir cette formule plutôt qu'une autre ?

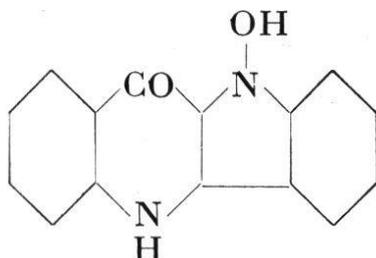
Il y avait en premier lieu une raison d'analogie. Le mécanisme de la formation d'un tel dérivé se rapprochait complètement du mécanisme qui est à la base de la formation de la 4,3-quindoline, si l'on admettait qu'un phénomène d'oxydation ait accompagné cette réaction. Sans doute il n'a pas été possible par réduction, de transformer la dioxy-quindoline en quindoline. L'acide iodhydrique, en tube scellé, à haute température, donne des bases en partie huileuses, solubles dans les acides et s'oxydant facilement à l'air, qui n'ont pu être identifiées. Comme la 4,3-quindoline donne avec l'acide iodhydrique des dérivés analogues, on en pouvait conclure que cette dernière base s'était formée comme produit intermédiaire dans la réduction de la dioxy-quindoline.

Une seconde raison était donnée par l'oxydation de la dioxy-quindoline par le permanganate alcalin qui fournit de l'acide oxalyl-anthranilique. Une troisième raison était la possibilité de remplacement des groupements hydroxyliques par des atomes de chlore, par traitement de la dioxy-quindoline avec du pentachlorure de phosphore. Il se forme alors un dérivé dichloruré auquel il a été attribué la formule



L'un des atomes de chlore est extrêmement labile et s'échange contre de l'aniline en milieu benzénique bouillant (ce serait le chlore attaché à l'azote), tandis que l'autre atome de chlore ne s'échange qu'à l'ébullition en solution d'aniline, comme le fait la 2-chloro-quinoléine. Si ces arguments plaidaient en faveur de la formule proposée, d'autres cependant pouvaient la combattre.

F. Fichter et *R. Bœhringer*²² ont préparé une dioxy-quindoline de formule



Cette quindoline est soluble dans les alcalis, le groupement hydroxylique attaché à l'azote se réduit très facilement, en donnant une mono-oxy-quindoline, la phénylhydrazine à 100° suffit pour provoquer cette réduction, tandis que la dioxy-quindoline qui nous occupe résiste à la phénylhydrazine et aux agents habituels de réduction sauf l'acide iodhydrique en tube scellé. Il n'a pas été possible de méthyler cette dioxy-quindoline par le sulfate de diméthyle, méthode qui réussit parfaitement pour le groupement hydroxylique attaché à l'azote, dans la dioxy-quindoline de *Fichter* et *Bœhringer*.

Ces doutes se sont encore renforcés lorsque j'ai soumis

les produits de méthylation du jaune Ciba décyclisé à la fusion alcaline.

On avait d'abord attribué au produit de méthylation la formule X, mais on a vu aussi que le produit obtenu par décarboxylation ne correspondait pas à la formule XI. Une détermination du groupement méthoxyle dans le dérivé X a montré qu'il n'y avait qu'un groupement méthylique scindable par l'acide iodhydrique. Il faut en conclure que le second groupement méthyle doit être sur un azote, et, comme il ne peut l'être sur celui indiqué dans les formules X et XI, il devrait être sur l'autre azote.

On remarque alors que si l'on veut remplir cette condition, il n'est plus possible de construire, soit pour le jaune Ciba, soit pour ses dérivés de décyclisation, une formule raisonnable, en maintenant la disposition des noyaux et des groupements comme ils sont indiqués dans les formules IV et V. On ne peut alors comprendre pourquoi les dégradations du jaune Ciba d'une part, et du dérivé préparé par *H. de Diesbach* et *E. Moser*¹⁹ d'autre part, conduisent à la même dioxy-quindoline.

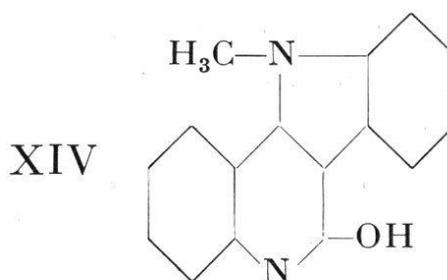
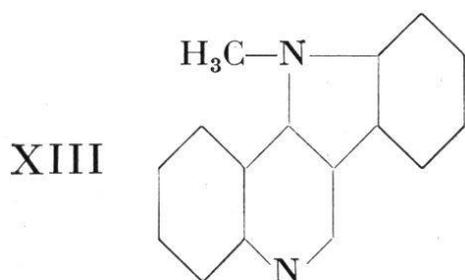
Si l'étude des dérivés méthylés remet ainsi tout en question, elle n'en a pas moins donné quelques indications précieuses.

Les dégradations alcalines du produit de méthylation et de décarboxylation du jaune Ciba de point de fusion 168°, ainsi que celle du produit de même formule brute synthétisé par *H. de Diesbach* et *O. Klement*²⁰ n'ont pas donné de résultats, car la réaction ne s'effectue qu'au dessus de 400°, ce qui provoque une carbonisation de la masse.

Les résultats ont été meilleurs lorsque l'on s'est servi de l'ester que l'on obtient par diméthylation du jaune Ciba décyclisé. Il subit, comme le jaune Ciba, une dégradation vers 300° accompagnée d'élimination d'acide phtalique,

et l'on obtient deux groupes de produits, des produits basiques et des dioxy-quinolines.

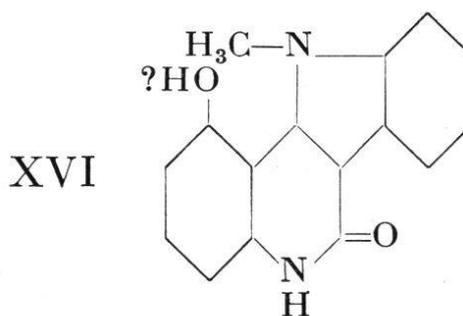
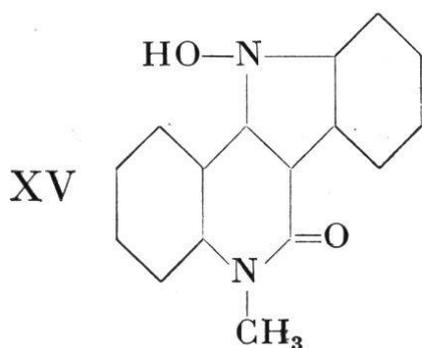
Les produits basiques représentent des mélanges, il a été possible d'en isoler, à l'état impur, une 4,3-(N-méthyl-) indolo-quinoléine (XIII)



à côté d'un dérivé qui est probablement la 4,3-(N-méthyl-) indolo-2-oxy-quinoléine (XIV).

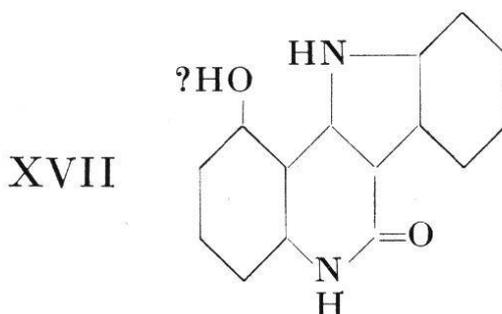
Ces bases ne se forment qu'en quantités beaucoup moindres que ce n'est le cas dans la dégradation du jaune Ciba. Cela est compréhensible, si l'on se rend compte, que dans le mécanisme qui a été admis pour la formation de ces dérivé quinoliniques, un groupement aminogène doit se condenser avec un groupement carbonyle. Or, dans le cas présent, l'azote est chargé d'un groupement méthyl-lique, ce qui doit certainement rendre la condensation plus difficile.

Le produit principal de réaction est une dioxy-quinoline, de formule $C_{13}H_{12}O_2N_2$. Comme il doit y avoir un groupement méthyle sur un azote, il y a deux possibilités :



On constate que le nouveau dérivé échange ses deux hydroxyles par des atomes de chlore, sans qu'il y ait élimination de chlorure de méthyle, cela exclut la formule XV. On sait en effet que les 2-quinolones méthylées sur l'azote ne peuvent se transformer en 2-chloro-quinoléines qu'avec élimination de chlorure de méthyle. Quant à la formule XVI, elle indique seulement que le groupement hydroxylique, ne pouvant se placer sur l'azote indolique, se trouve fixé à un noyau benzénique. Si l'on essaie d'oxyder cette nouvelle dioxy-quinoline en solution neutre de permanganate de potassium, on n'obtient ni acide anthranilique, ni acide oxalyl-anthranilique, comme cela est le cas dans l'oxydation de la dioxy-quinoline provenant du jaune Ciba. La formule XVI montre que c'est le noyau benzénique de l'indol qui devrait fournir par oxydation un dérivé de l'acide N-méthyl-anthranilique, mais on sait que cet acide ne résiste pas à l'oxydation au permanganate alcalin.

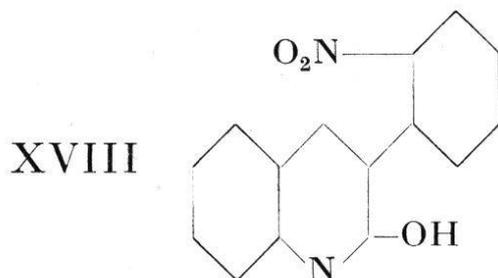
Ces constatations sont propres à faire rejeter la formule VII admise jusqu'ici pour le produit principal de la dégradation alcaline du jaune Ciba, et lui préférer une autre formule, où le second hydroxyle se trouve dans le noyau benzénique de la quinoléine.



Devant cette incertitude, il semblait opportun d'essayer une synthèse de la dioxy-quinoline formulée sous numéro VII.

En condensant l'acide o-nitro-phényl-acétique avec l'o-amino-benzaldéhyde, ou en condensant le carbostyryle

avec le sel de diazonium de l'o-nitraniline, j'ai obtenu le 3-(o-nitrophényl)-carbostyrile de formule



Malheureusement il n'a pas été possible d'obtenir une fermeture en noyau indolique contenant encore un hydroxyle attaché à l'azote, par l'alcali alcoolique, méthode analogue à celle employée par *F. Fichter* et *R. Bæhringer*²² qui conduisait à une dioxy-quindoline.

II. ÉTUDE SUR LES JAUNES CIBA SUBSTITUÉS

Il est connu que le jaune Ciba résiste très fortement à l'oxydation. *T. Posner* et *R. Hofmeister*¹⁴ sont arrivés à le dégrader par ébullition prolongée avec de l'acide nitrique concentré, mais n'ont obtenu que de l'acide phtalique. On pouvait espérer qu'en introduisant des groupements hydroxyliques dans les noyaux du jaune Ciba il serait possible de dégrader ce colorant par des oxydations successives. Il y a plusieurs possibilités d'introduire des groupements hydroxyliques dans le noyau du colorant.

- 1° Sulfonation du jaune Ciba, et fusion alcaline.
- 2° Bromuration du colorant, et échange des atomes de brome contre des groupements hydroxyles.
- 3° Nitration, réduction, et diazotation du colorant.

1^o *SULFONATION*

La sulfonation du jaune Ciba se fait très facilement en chauffant le colorant à 120° avec de l'acide sulfurique fumant contenant 20% d'anhydride.

L'échange du groupement sulfonique contre un groupement hydroxylique n'a malheureusement lieu qu'en cuite alcaline. A cette température, entre immédiatement en jeu une dégradation du colorant, analogue à celle du jaune Ciba sur laquelle nous reviendrons dans la partie pratique.

2^o *BROMURATION du jaune Ciba.*

D'après un brevet de la Société pour l'industrie chimique à Bâle ²³, on obtient un dérivé du jaune Ciba contenant 33% de brome en traitant une solution du colorant dans le nitrobenzène à 170°-175° par un excès de brome. Ce pourcentage correspond à un dérivé dibromuré (31,62% de brome) mélangé d'un peu de dérivé tribromuré (41,19% de brome). Par la même méthode j'ai pu obtenir un colorant fortement tribromuré (37,98%). J'ai essayé d'obtenir des dérivés qui ne fussent pas des mélanges, en faisant passer une quantité déterminée de brome dans une solution nitrobenzénique de jaune Ciba à différentes températures. Les résultats n'étaient pas satisfaisants. Ce procédé conduisant également à des mélanges.

Afin d'avoir un produit homogène, j'ai préparé un jaune Ciba dibromuré, en partant du 5,5'-dibromindigo, en traitant ce produit de façon usuelle, en solution nitrobenzénique, par le chlorure de benzoyle, en présence de poudre de cuivre ²⁴.

Les dérivés bromurés du jaune Ciba, échangent leurs atomes de brome contre un groupement hydroxylique, si on les chauffe en autoclave avec de l'alcali concentré. Ce traitement est naturellement accompagné d'une décycli-

sation dans la molécule, phénomène que subit le jaune Ciba lui-même, dans les mêmes conditions. Mais, tandis que ce dernier se recyclise si l'on acidifie et si l'on chauffe la suspension de l'acide précipité à l'ébullition, les dérivés di- ou poly-hydroxylés ne se recyclisent pas, tandis que les dérivés monohydroxylés subissent une recyclisation.

Afin d'obtenir un dérivé monohydroxylé, exempt de dérivés dihydroxylés, ou un dérivé dihydroxylé ne contenant pas de dérivé monohydroxylé, j'ai étudié la :

3^o NITRATION du jaune Ciba.

Le jaune Ciba peut être mononitré ou dinitré, suivant que l'on ajoute à sa solution dans l'acide sulfurique concentré une ou deux molécules d'acide nitrique. La position des groupements nitrogènes n'a pas été déterminée. Par réduction des groupements nitrogènes par le dithionite de sodium, on obtient les dérivés aminés correspondants. Par diazotation et ébullition en milieu alcalin, on obtient les dérivés oxhydrilés.

J'ai pu de la sorte obtenir un jaune Ciba mono-oxhydrilé qui se décyclise par l'alcali caustique, mais se recyclise par acidulation, et un jaune Ciba dihydroxylé qui se décyclise par l'alcali, mais ne se recyclise pas si l'on acidifie sa solution alcaline.

Les dérivés oxhydrilés du jaune Ciba soumis à la fusion alcaline donnent probablement des quindolines hydroxylées qui sont insolubles dans les dissolvants organiques et n'ont pu donner aucune contribution à l'éclaircissement de la formule des quindolines. De plus, les jaunes oxhydrilés, soumis à différents agents d'oxydation, subissent une dégradation si avancée qu'il n'a pas été possible d'employer cette méthode pour éclaircir la constitution du jaune Ciba.

III. ESSAIS DE RÉDUCTION DU JAUNE CIBA

Des essais de réduction du colorant, en solution acétique par la poudre de zinc, conduisent principalement au leuco-dérivé.

De meilleurs résultats ont été obtenus en traitant le colorant par de l'acide iodhydrique, en présence de phosphore rouge, en tube scellé. Il a été possible d'isoler un nouveau dérivé correspondant à la formule $C_{23}H_{14}ON_2$, dans lequel un atome d'oxygène a été éliminé. Ce nouveau produit ne se décyclise pas par l'alcali, comme le fait le colorant, ce qui porte à croire que c'est le groupement carbonyle de la liaison lactamique qui a subi une réduction. Malheureusement, des essais d'oxydation ou des essais de dégradation alcaline du nouveau dérivé n'ont donné aucun résultat pouvant servir à éclaircir sa formule.

CONCLUSIONS

- 1^o Il ressort de cette étude que la formule adoptée par *H. de Diesbach*, *E. de Bie* et *F. Rubli* pour le jaune Ciba IV ne peut être maintenue.
- 2^o Que la formule de la dioxy-quindoline VII est également controuvée.
- 3^o Qu'aucune formule raisonnable ne peut être attribuée au jaune Ciba malgré l'identité qui existe entre son produit de dégradation alcaline et celui de la dégradation alcaline de la 2-phényl-(4'-oxo-1', 4'-dihydro-quinoléino-2', 3' : 3,4)-quinoléine V.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ia. ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉGRADATION DU JAUNE CIBA

Le jaune Ciba nécessaire pour ces essais m'a été gracieusement fourni par la Société pour l'industrie chimique à Bâle. La première question qui se posait, était de savoir si la 4,3-indoloquinoléine VI qui se forme dans la fusion alcaline, est due au colorant lui-même, ou à une impureté qui y serait mélangée. Comme il n'est pas possible par des cristallisations répétées, d'élever sensiblement le point de fusion du jaune Ciba technique (275°), j'ai opéré de la façon suivante:

A.

On suspend 10 gr. de jaune Ciba dans 150 cm³. d'acide acétique glacial, et l'on ajoute à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, 5 gr. de brome, par petites portions. Le colorant qui n'est pas complètement dissous se transforme en une masse brunâtre. Après quatre heures de chauffe le brome a disparu. On essore après refroidissement, on lave le précipité avec un peu d'ammoniaque, ce qui le transforme en des cristaux jaunes qu'on lave à l'alcool et à l'éther. Après cristallisation dans la pyridine on obtient du jaune

Ciba libre de brome, fondant à 284°. L'action du brome a probablement éliminé des traces de produits secondaires.

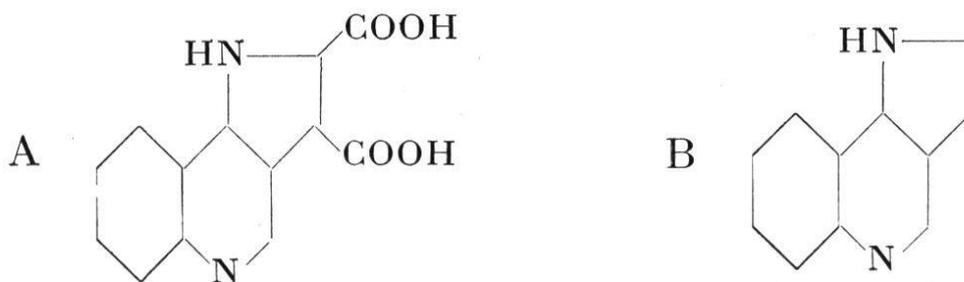
B.

On dissout 10 gr. de jaune Ciba dans 50 cm³ de nitrobenzène à l'ébullition, et l'on ajoute 5 gr. de chlorure d'aluminium. On maintient encore quelques minutes à l'ébullition puis on refroidit. Le jaune Ciba précipite de la solution, on l'essore, on le lave avec de l'alcool et de l'éther, et on le cristallise dans la pyridine. Le point de fusion du colorant purifié est à nouveau de 284°.

Les rendements dans chacune des deux opérations sont d'environ 9 gr. La dégradation alcaline du jaune Ciba, a été opérée d'après la méthode de *H. de Diesbach, E. de Bie et F. Rubli*¹⁸. 20 gr. de colorant, (p. de f. 284°) sont introduits, vers 270°, dans 100 gr. de soude caustique fondue. On porte rapidement la température de la cuite à 300°-320°. La masse est reprise par l'eau, qui laisse insoluble le mélange des produits principaux de réaction. La 4,3-quindoline VI (2 gr.) est extraite de ce mélange par ébullition avec de l'acide chlorhydrique dilué et précipitation de cette solution par un excès d'ammoniaque, tandis que le produit principal de la dégradation, la dioxy-quindoline VII (10 gr.), reste insoluble dans l'acide chlorhydrique. La fusion du colorant pur a donc été normale.

1° *Etude de la 4,3-quindoline.*

Les auteurs précités ont prouvé la formule de constitution de cette base par oxydations successives. L'oxydation par de l'acide chromique, en solution acétique, donnait l'acide 4,3-pyrrolo-quinoléine-2',3'-dicarbonique (*A*), qui, chauffé au-dessus de son point de fusion, perdait ses carboxyles, pour se transformer en 4,3-pyrrolo-quinoléine (*B*.)

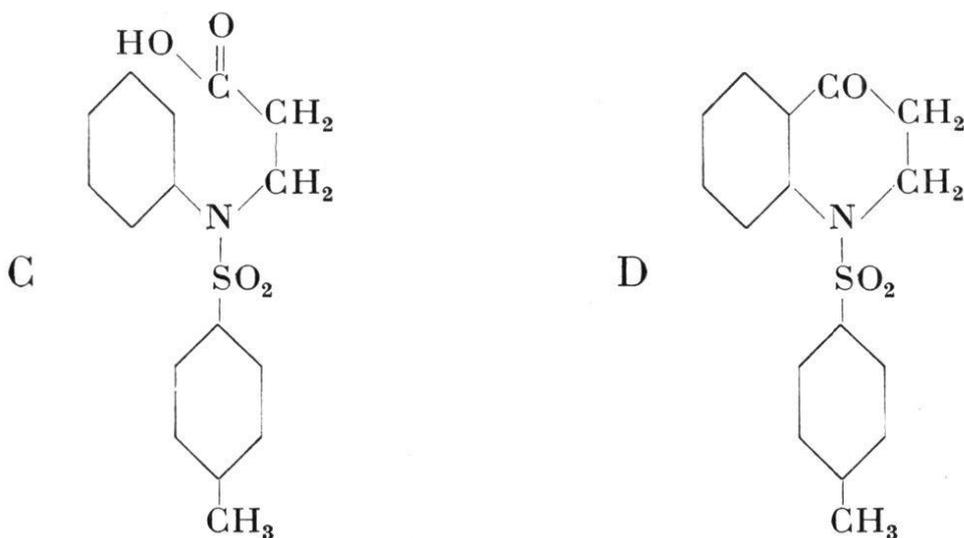


La justesse de ces deux formules a été constatée par le fait que le dernier produit donne, par oxydation au permanganate alcalin de l'acide oxaly-anthranilique, et par oxydation avec de l'acide nitrique, l'acide 4-oxy-quinoléine-3-carbonique.

A. SYNTHÈSE DE LA 4,3-QUINDOLINE

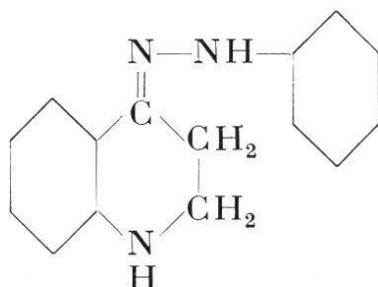
Pour plus de sécurité, j'ai synthétisé la 4,3-quinoline, d'après la méthode de *G. R. Clemo* et *W. H. Perkin jun.*²¹.

On prépare par condensation de l'acide β -chloro-propionique avec le sel de sodium du p-toluène-sulfamide, le sulfimide de l'acide β -phénylamino-propionique (*C*), que l'on cyclise en solution de xylène par le pentoxyde de phosphore, en dérivé toluène-sulfimide de la 4-oxo-tétrahydro-quinoléine (*D*).



Par saponification du produit précédent, au moyen d'un mélange d'acide acétique glacial et d'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, on obtient la 4-oxo-tétrahydro-quinoléine.

Cette base donne, avec la phényl-hydrazine en solution d'alcool éthylique, en présence d'un peu d'acide acétique glacial, une hydrazone de formule



Cette hydrazone chauffée au bain-marie, en solution d'acide sulfurique à 20%, se transforme en 4,3-quinoline (VI). J'ai constaté que cette substance était identique à celle que l'on obtient dans la fusion du jaune Ciba.

Le point de fusion est donné à 320° par *G. R. Clemon* et *W. H. Perkin jun.*, à 332° par *H. de Diesbach*, *E. de Bie* et *F. Rubli*. Comme une purification par cristallisation est assez difficile, j'ai transformé la base synthétisée et la base provenant du jaune Ciba en picrates, en mélangeant une solution de la base dans l'alcool méthylique avec une solution d'acide picrique dans le même alcool. Les picrates jaunes se précipitent et peuvent être cristallisés dans l'alcool méthylique. Ils fondent tous deux à 275° et sont absolument identiques.

B. MÉTHYLATION DE LA 4,3-QUINDOLINE

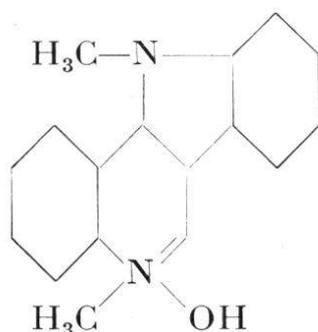
Dans l'espoir d'introduire un groupement méthylique dans l'azote indolique de la 4,3-quinoline, j'ai opéré de la façon suivante:

On chauffe 2,5 gr. de 4,3-quinoline, dans un creuset de nickel, avec 20 gr. de potasse caustique, à haute température jusqu'à ce que le sel de potassium surnage à l'état huileux sur la potasse fondue. On décante la potasse fondue et on pulvérise le sel de potassium solidifié. Il se présente alors sous la forme d'une poudre jaune clair, qui contient encore de la potasse caustique. On recouvre le sel de potassium avec du iodure de méthyle, on laisse reposer la masse 2 à 3 jours. On sépare le produit de réaction de l'excès de iodure de méthyle, et on le lave avec de l'éther. On reprend par de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, ce qui élimine des traces de produit originel. Le résidu séché, cristallisé dans le benzène ou dans l'alcool amylique, forme de petits cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 234°-236°, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

4,890 mg. subst. ont donné 13,975 mg. CO₂ et 2,290 mg. H₂O
 2,865 mg. subst. ont donné 0,256 cm³. N₂ (18,5°-764 mm.)

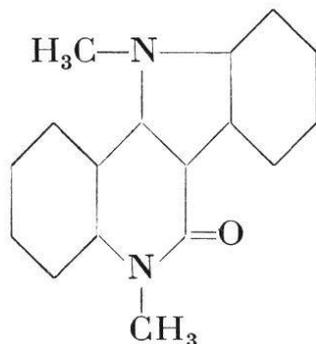
C ₁₇ H ₁₄ ON ₂	Calculé	C 77,84 %	H 5,38 %	N 10,68 %
C ₁₇ H ₁₆ ON ₂	Calculé	C 77,24 %	H 6,10 %	N 10,60 %
	Trouvé	C 78,00 %	H 5,24 %	N 10,52 %

Ces résultats montrent que l'on n'est pas en présence d'un hydroxyde de quinolinium de formule C₁₇H₁₆ON₂



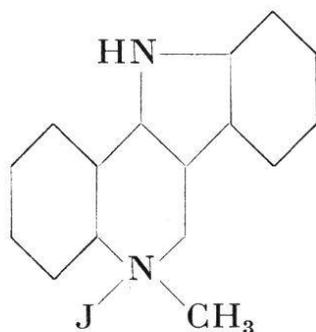
composé auquel on aurait pu s'attendre parce que la présence de potasse caustique en excès dans le produit originel aurait changé l'atome d'iode contre un hydroxyle.

L'insolubilité du produit, soit dans l'eau, soit dans les acides, ne correspond certainement pas aux propriétés que l'on devrait attendre d'un dérivé de ce genre. Il est probable qu'une oxydation s'est lentement produite, et j'admettrais plutôt une 4,3-(N-méthyl-indolo)-2-oxo-N-méthyl-1,2-dihydro-quinoléine: $C_{17}H_{14}ON_2$



Si l'on traite le sel de potassium de la 4,3-quinoline, à l'ébullition, par du iodure de méthyle, ce qui provoque très probablement une rapide transformation de la potasse en excès en iodure de potassium, on obtient comme produit de réaction un iodure de quinolinium, qui a toutes les propriétés que l'on attribue à ces corps, et que l'on peut cristalliser dans l'eau. Le produit, qui forme de beaux cristaux jaunes, a donné à l'analyse les résultats suivants:

0,1300 gr. subst. ont donné 0,2520 gr. CO_2 et 0,0447 gr. H_2O
 $C_{16}H_{13}N_2J$ Calculé C 53,35 % H 3,64 %
 Trouvé C 52,90 % H 3,84 %



1b. ÉTUDE DE LA DÉGRADATION ALCALINE DU PRODUIT DE MÉTHYLATION DU JAUNE CIBA

On a vu dans la partie théorique que, si l'on décyclisait par l'alcali le jaune Ciba, il se formait un acide de formule $C_{23}H_{14}O_3N_2 + H_2O$ (XIII) qui pouvait être monométhylé pour donner un dérivé de formule $C_{24}H_{16}O_3N_2$ (IX), dans lequel le groupement carboxylique est encore libre, tandis qu'un groupement méthyle s'est fixé à un azote. Si l'on méthyle plus fortement, il se forme un ester correspondant à la formule $C_{25}H_{18}O_3N_2$ (X). Si l'on élimine le groupement carboxylique de l'acide IX, on obtient un dérivé de formule $C_{23}H_{16}ON_2$ auquel on avait d'abord attribué la formule XI, mais la synthèse effectuée par *H. de Diesbach* et *O. Klement*²⁰ a montré que cette formule s'appliquait à un autre dérivé, fondant à 249°-250°.

J'ai soumis à la fusion alcaline les deux produits de formule $C_{23}H_{16}ON_2$ l'un fondant à 249°-250°, et l'autre à 168°. Tous deux résistent à la fusion jusqu'à des températures dépassant 400°. A ce moment, il y a carbonisation. De meilleurs résultats ont été obtenus par la dégradation alcaline du produit diméthylé de formule $C_{25}H_{18}O_3N_2$ (X).

Avant tout il fallait s'assurer de la position des groupements méthyliques; comme l'un d'eux ne peut pas être sur l'azote d'après le schéma des formules IX et X, il ne peut se trouver que sur le second azote quinoléinique, ou sur un hydroxyle.

On prépare ce dérivé en décyclisant 50 gr. de jaune Ciba dans un autoclave de cuivre par une solution de 75 gr. de potasse caustique dans 500 cm₃ d'eau à 210°, puis en méthylant par agitation à 30°-40° de la solution limpide avec du sulfate de diméthyle.

On purifie le produit de réaction par cristallisation dans l'alcool; il fond à 183°.

Détermination des groupements méthoxyles:

0,1663 gr. subst. ont donné 0,100 gr. AgJ	
$C_{25}H_{18}O_3N_2$	Calculé 7,87 % : 1 OCH_3
	15,75 % : 2 OCH_3
Trouvé 7,95 %	

Ce résultat montre qu'un seul groupement méthylique, celui qui a servi à former l'ester, était éliminable et qu'en conséquence l'autre groupement méthylique doit se trouver sur l'azote quinoléinique.

Ce produit se prête à la dégradation alcaline, l'ester étant d'abord saponifié, et le sel de l'acide qui se forme se mélangeant bien avec l'alcali.

Fusion: On introduit à 180° 10 gr. du produit diméthylé du jaune Ciba décyclisé de formule $C_{25}H_{18}O_3N_2$ dans 50 gr. de soude caustique fondue, puis on élève lentement la température. Par saponification de l'ester, il se forme le sel de sodium du dérivé monométhylé.

A 280°-300°, la dégradation s'opère, et le produit qui était pâteux devient solide. On laisse refroidir, on reprend la masse par de l'eau chaude, on essore et on lave avec de l'eau chaude. Le liquide alcalin contient de l'acide benzoïque et une petite quantité d'un dérivé jaune insoluble dans les acides et dans l'ammoniaque qui doit être probablement un tautomère du produit principal de réaction; on le précipite par adjonction d'un acide minéral. Après cristallisation dans le nitrobenzène, il forme des aiguilles jaunes fondant à 363°, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants:

5,246 mg. subst. ont donné 14,010 mg. CO_2 et 2,030 mg. H_2O
 3,207 mg. subst. ont donné 0,290 cm^3 N_2 (21° et 764 mm.)

$C_{16}H_{12}O_2N_2$	Calculé	C 72,72 %	H 4,58 %	N 10,60 %
	Trouvé	C 72,88 %	H 4,33 %	N 10,55 %

Le produit de réaction insoluble dans les alcalis, est repris plusieurs fois par de l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique, pour dissoudre les bases qui y sont contenues. Il reste 2 gr. d'un produit jaune grisâtre que l'on cristallise dans le nitrobenzène, dans lequel il est notamment plus soluble que le produit principal de la fusion du jaune Ciba. Il forme de petits cristaux grisâtres à reflets jaunes, fondant à 361°. Ils sont insolubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, très peu solubles dans l'acide acétique glacial et bien solubles dans le nitrobenzène. Le produit a donné à l'analyse les résultats suivants :

5,344 mg. subst.	ont donné	14,295 mg. CO_2	et	2,090 mg. H_2O
0,1954 gr. subst.	ont donné	18,60 cm^3 N_2	(12,5°—710,2 mm.)	
$C_{16}H_{12}O_2N_2$	Calculé	C 72,71 %	H 4,58 %	N 10,60 %
	Trouvé	C 72,99 %	H 4,37 %	N 10,62 %

On peut le considérer comme étant la 4,3-(N-méthyl)-indolo-x-oxy-2-quinolone (XVI).

La solution chlorhydrique, qui contient les bases, dépose par refroidissement des cristaux d'un chlorhydrate. On chauffe la solution pour les redissoudre et on ajoute un excès d'ammoniaque. Les bases se précipitent sous forme d'une huile qui se solidifie par refroidissement. A la différence du résultat obtenu dans la fusion du jaune Ciba, où la base est homogène, c'est-à-dire uniquement la 4,3-quinoline, les bases ici sont un mélange, le rendement est d'environ 5% du produit originel. On reprend le mélange des bases par peu d'alcool tiède, on filtre de quelques impuretés, et on évapore l'alcool à siccité, il reste une masse pâteuse, que l'on triture avec du chloroforme. Une petite partie du mélange reste insoluble, elle est alors peu

soluble dans l'alcool et peut être cristallisée dans le nitrobenzène (0,15 gr.).

Cette base soluble dans les acides et insolubles dans les alcalis forme des cristaux blancs, fondant au-dessus de 360°, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants:

5,033 mg. subst. ont donné 14,165 mg. CO₂ et 2,210 mg. H₂O

2,056 mg. subst. ont donné 0,2134 cm³ N₂ (30,5° et 752 mm.)

C₁₆H₁₂ON₂ Calculé C 77,40 % H 4,87 % N 11,28 %

 Trouvé C 76,80 % H 4,91 % N 11,55 %

Quoique cette analyse ne soit pas très satisfaisante, on peut admettre d'après les propriétés du produit que l'on est en présence de la 4,3-(N-méthyl)-indolo-2-oxy-quinoléine (XIV). Par évaporation de la solution chloroformique, on obtient de nouveau un produit pâteux qui est un mélange de bases. Les chlorhydrates de ces bases n'ont pas pu être séparés par cristallisation. Les meilleurs résultats ont été obtenus de la façon suivante: On dissout la masse pâteuse dans un peu de pyridine et l'on ajoute à l'ébullition quelques gouttes de chlorure de benzoyle; il se forme un précipité qui augmente en refroidissant et qui n'est autre qu'un chlorhydrate d'une base. On l'essore, on le lave avec de l'éther, on le dissout dans l'eau, le précipite par adjonction à sa solution d'acide chlorhydrique concentré et on le cristallise dans l'alcool amylique*.

On dissout le chlorhydrate dans l'eau, on précipite la base par de l'ammoniaque et on la cristallise dans l'alcool dilué (0,200 gr.). La base fond à 142°, assez peu nettement, et semble être encore un mélange. Les résultats ont été les suivants:

* J'ai pu constater que la 4,3-quinoline (VII), traitée par le chlorure de benzoyle en solution pyridinique, se transformait également en son chlorhydrate, cristallisable dans l'alcool amylique.

5,035 mg. subst. ont donné 15,075 mg. CO₂ et 2,280 mg. H₂O
 2,724 mg. subst. ont donné 0,292 cm³ N₂ (31° et 752 mm.)

C ₁₆ H ₁₂ N ₂	Calculé	C 82,73 %	H 5,21 %	N 12,06 %
	Trouvé	C 81,70 %	H 5,07 %	N 11,91 %

On peut en conclure qu'on est en présence de la 4,3-(N-méthyl)-indoloquinoléine (XIII) encore impure. Le manque de matériel a empêché une étude plus approfondie de cette base.

ÉTUDE DE LA

4,3-(N-MÉTHYL)-INDOLO-2,X-DIOXY-QUINOLÉINE

A. Oxydation. On suspend 10 gr. du produit finement pulvérisé dans 3 litres d'eau additionnée d'un peu de soude caustique et l'on introduit en agitant bien, à 80°-90°, en 10 portions, 15 gr. de permanganate de potassium mélangé à 7 gr. d'acétate de magnésium. La réaction dure à peu près 12 heures. Après avoir détruit l'excès de permanganate par de l'alcool, on filtre la solution, on l'acidule faiblement avec de l'acide acétique et l'on ajoute de l'acétate de plomb. Après quelques heures de repos, on essore le précipité blanc qui s'est déposé et on le suspend dans de l'eau chaude. On traite cette suspension par de l'hydrogène sulfuré et on évapore la solution filtrée du sulfure de plomb. On constate la présence d'acide oxalique. Mais il n'y a pas d'acide oxalyl-méthyl-anthranilique.

Dans l'oxydation du produit principal de la fusion du jaune Ciba, on obtient comme produit de dégradation de l'acide anthranilique et de l'acide oxalyl-anthranilique. Dans le cas présent, l'acide aminé semble s'oxyder. Un essai comparatif, fait dans les mêmes conditions, avec de l'acide méthyl-anthranilique a montré que celui-ci ne résistait pas au permanganate neutre. Il en faut conclure que le groupement méthyle est attaché à l'azote qui, dans le

produit principal du jaune Ciba, fournit l'azote de l'acide anthranilique.

B. Action du pentachlorure de phosphore. On suspend 4 gr. du produit dans 20 cm³ de nitrobenzène, on ajoute 12 gr. de pentachlorure de phosphore et l'on chauffe. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et des traces de chlorure de méthyle que l'on peut constater par la flamme verte des gaz qui s'échappent. On distille l'oxychlorure de phosphore et quelques cm³ de nitrobenzène puis on refroidit rapidement la masse dans de la glace. Le produit de réaction cristallise, on l'essore et on le lave avec de l'alcool et de l'éther. Après cristallisation dans le benzène, on obtient un produit blanc jaunâtre fondant à 183°, et qui a donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1562 gr. subst.	ont donné	0,1522 gr. AgCl
$C_{16}H_{10}N_2Cl_2$	Calculé	Cl 23,55 %
	Trouvé	Cl 24,10 %

Ce résultat indique bien que les deux groupements hydroxyles ont été échangés contre des atomes de chlore ; comme il n'y a pas eu élimination notable de chlorure de méthyle, la formule XV est à rejeter. Le second groupement hydroxylique doit se trouver dans le noyau benzénique de la quinoléine, sans cela, on aurait dû obtenir de l'acide anthranilique dans l'oxydation du produit originel.

C. Action de l'aniline sur le dichlorure précédent. On dissout 0,4 gr. de dichlorure dans 6 cm³ de benzène bouillant on ajoute 2 cm³ d'aniline et l'on chauffe une demi-heure au réfrigérant ascendant. La solution prend une coloration orangée et il se précipite du chlorhydrate d'aniline. On essore à chaud, on lave le chlorhydrate d'aniline avec un peu de benzène puis on laisse refroidir. Il se dépose des

cristaux orangés, fondant à 198° contenant encore du chlore, qui ont donné à l'analyse le résultat suivant:

3,120 mg. subst. ont donné 0,323 cm³ N₂ (24,5° et 749 mm.)

C₂₂H₁₆N₃Cl Calculé N 11,74 %

 Trouvé N 11,70 %

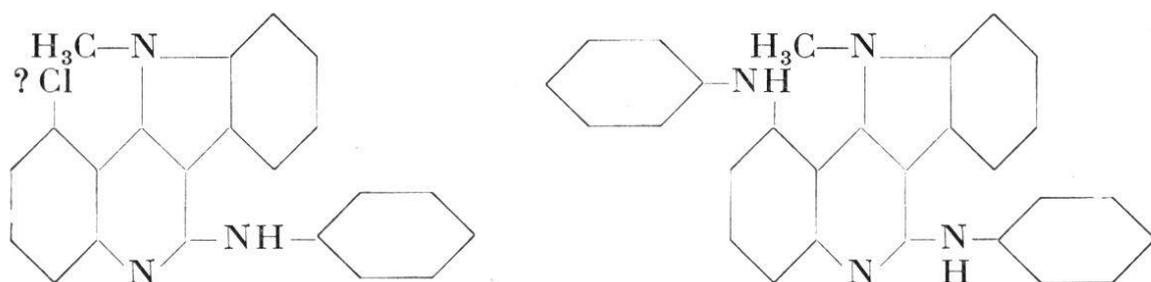
On chauffe 0,4 gr. de dichlorure dans 2 cm³ d'aniline pendant 2 heures à l'ébullition, on dilue après refroidissement avec de l'eau, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'aniline, on essore le précipité jaune qui s'est formé et cristallise dans le nitrobenzène. On obtient des cristaux jaunes fondant à 267°

3,110 mg. subst. ont donné 0,370 cm³ N₂ (24,5° et 749 mm.)

C₂₈H₂₂N₄ Calculé N 13,52 %

 Trouvé N 13,45 %

On sait que la 2-chloro-quinoléine échange à l'ébullition son atome de chlore contre l'aniline, tandis que la 4-chloro-quinoléine subit cet échange déjà à 120°²⁵. C'était surtout cette facilité de l'échange d'un des atomes de chlore contre l'aniline qui avait poussé *H. de Diesbach*, *E. de Bie* et *F. Rubli*¹⁸ à supposer un groupement hydroxyle dans la dioxy-quinoline sur l'azote indolique et admettre un remplacement de ce groupement hydroxyle par un atome de chlore, lequel serait très labile quoiqu'une réaction de ce genre ne soit pas connue dans la littérature. Comme il n'est pas possible de construire une formule raisonnable contenant un hydroxyle en position para à l'azote dans le noyau quinoléinique, on peut admettre que le chlore en position 2 acquiert par le voisinage du noyau indolique une labilité suffisante pour s'échanger contre de l'aniline à basse température tandis que le second chlore ne s'échange qu'à l'ébullition. On donnerait alors aux deux nouveaux dérivés les formules suivantes:



ESSAIS DE SYNTHÈSE DE LA DIOXY-QUINDOLINE (VII)

A. *En partant du carbostyryle.* Le carbostyryle nécessaire à ces opérations a été préparé par la méthode de A. *Einhorn* et R. *Lauch* ²⁶ en oxydant le borate de quinoléine en solution aqueuse par du chlorure de chaux. On obtient de cette façon la N-chloro-quinolone-2, qui se transforme par traitement alcalin à chaud en carbostyryle.

Par bromuration : On dissout 10 gr. de carbostyryle dans 100 gr. d'acide acétique glacial et l'on ajoute peu à peu à la solution bouillante au réfrigérant ascendant 11,03 gr. de brome (1 mol.) dissous dans un peu d'acide acétique glacial. Lorsque la réaction est terminée, on verse la solution dans de l'eau, on essore le précipité, on le lave avec de l'eau, puis avec un peu d'alcool bouillant. On cristallise le produit de réaction dans de l'acide acétique. Le rendement est d'environ 50% de la théorie. Le 4-bromocarbostyryle forme des cristaux blancs fondant à 268° qui ont donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1498 gr. subst.	ont donné	0,1245 gr. AgBr
C ₉ H ₆ ONBr	Calculé	Br 35,67 %
	Trouvé	Br 35,37 %

Cette méthode de préparation est plus simple que celles qui sont données dans la littérature ²⁷⁻²⁸. Le 4-bromocarbostyryle n'échange pas son atome de brome contre de l'aniline, même à haute température. En présence d'un peu de poudre de cuivre, il y a transformation.

On chauffe une solution de 1 gr. de 4-bromo-carbostyrile dans 60 gr. d'aniline après addition d'un peu de poudre de cuivre, à l'ébullition pendant 5 heures. On essore à chaud de la poudre de cuivre et on laisse le mélange reposer pendant 24 heures. Il se dépose des cristaux violacés, on les essore, on les dissout dans de l'alcool chaud et on évapore la solution préalablement filtrée à petit volume. Ils se déposent des cristaux violets fondant à 199° avec décomposition; traité par de l'alcali le produit se scinde en aniline et en un acide aminé diazotable. Il semble donc que l'on est en présence d'un sel d'aniline de cet acide qui n'a pas été étudié.

Par un sel de diazonium. H. Meerwein, E. Buchner et K. van Emster²⁹ ont étudié l'action des sels de diazonium sur les combinaisons contenant un carbonyle et non saturées en position α — β . Ils constatèrent qu'en présence de sels de cuivre, on peut introduire un groupement aryle en position α dans la double liaison. Ces auteurs ont effectué des essais, soit avec l'acide cinnamique, soit avec la cumarine. On pouvait se demander si le carbostyrile, qui a une certaine analogie avec la cumarine, ne donnerait pas une réaction analogue. Des essais préliminaires ont montré que cela n'était pas le cas. Par contre, une très abondante littérature concerne l'introduction de groupements arylés dans les quinones³⁰. En m'inspirant de ces travaux, j'ai opéré de la façon suivante pour préparer le 3-(o-nitrophényl)-carbostyrile (XVIII): On dissout 2,9 gr. de carbostyrile dans 250 gr. de soude caustique à 6% et l'on introduit, en agitant bien à 45°, dans l'espace d'une heure, une solution de diazonium préparée par diazotation d'une solution de 3,58 gr. d'o-nitraniline dans 6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe ensuite la masse réactionnelle à l'ébullition, on essore le précipité qui s'est formé et on le cristallise dans l'alcool amylique. On obtient de petits

cristaux bruns fondant à 298°-299°. Le rendement était si faible que ces essais ont été abandonnés.

B. En partant de l'acide o-nitro-phénylacétique.

L'acide o-nitro-phénylacétique a été préparé d'après le principe de *A. Reissert*³¹ en remplaçant, comme il est indiqué dans la publication de *W. Wislicenus* et *E. Mundinger*³², le sodium par le potassium.

J'ai opéré de la façon suivante qui est une grosse simplification de la méthode de *Reissert*:

On dissout 14,6 gr. d'ester oxalique et 13,7 gr. d'o-nitro-toluène dans une solution d'alcoolate de potassium, préparée par dissolution de 8 gr. de potassium dans 92 gr. d'alcool absolu. On laisse le mélange pendant 60 heures à la température de 40°. Le liquide rouge a déposé une masse compacte de cristaux brun rouge. On les essore après refroidissement de la masse dans la glace et on les lave avec un peu d'alcool absolu. Ces cristaux sont le sel de potassium de l'ester de l'acide o-nitro-phényl-pyruvique: $(\text{NOOK})=\text{C}_6\text{H}_4=\text{CH}-\text{CO}-\text{COOC}_2\text{H}_5$, sous forme quinoïdique. On les dissout dans de l'eau, ce qui provoque une saponification, et l'on ajoute à froid, d'abord quelques cm³ de potasse caustique diluée, puis 30 à 40 cm³ d'eau oxygénée à 30%, en ajoutant un peu de glace pour éviter une élévation de température. La coloration de la solution ayant passé au jaune clair, on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique en excès et on essore l'acide o-nitro-phénylacétique qui se dépose. Le rendement en produit brut est de 10 gr. Après une cristallisation dans l'eau bouillante, le produit fond à 141°.

**CONDENSATION DE L'ACIDE O-NITRO-PHÉNYLACÉTIQUE
AVEC L'O-AMINO-BENZALDÉHYDE**

On chauffe pendant 24 heures au bain-marie, un mélange de 3,4 gr. du sel de sodium bien desséché de l'acide

o-nitro-phénylacétique et de 2 gr. d'o-amino-benzaldéhyde dans 20 cm³ d'anhydride acétique. (Il n'est pas recommandable d'ajouter au mélange de l'acétate de sodium ou du chlorure de zinc.) Après refroidissement, onessore l'acétate de sodium qui s'est formé et l'on décompose la solution par de l'eau. Onessore le produit qui s'est déposé, on le lave avec de l'eau, on le triture avec de l'ammoniaque diluée, on l'essore et on le lave avec de l'alcool méthylique chaud. Le résidu est cristallisé dans l'alcool amylique. Le rendement est mauvais.

Si on suspend 0,2 gr. du produit précédent dans 10 cm³ d'alcool, et que l'on ajoute à l'ébullition quelques gouttes de soude caustique diluée, le produit entre en solution, et la liqueur vire après quelques minutes d'ébullition au brun. On précipite le produit de réaction par addition d'acide chlorhydrique, on l'essore, on le lave et on le cristallise dans le nitrobenzène. Le produit obtenu forme des cristaux jaunâtres fondant à 300°.

Analyse: 5,125 subst. ont donné 12,665 mg. CO₂ et 1,770 mg. H₂O

3,167 mg. subst. ont donné 0,292 cm³ N₂ (24° et 761 mm.)

C ₁₅ H ₁₀ O ₃ N ₂	Calculé	C 67,66 %	H 3,79 %	N 10,52 %
	Trouvé	C 67,44 %	H 3,87 %	N 10,61 %

Ce produit est identique à celui qui a été préparé par action du sel de diazonium de l'o-nitraniline sur le carbostyryle. L'alcali alcoolique n'a donc pas provoqué de cyclisation comme cela était le cas dans la synthèse de *F. Fichter* et *R. Bœhringer*²². Il est vrai que l'on n'a pas ici de groupement méthylénique qui puisse se condenser avec le groupement nitrogène.

II. ÉTUDE SUR LES JAUNES CIBA SUBSTITUÉS

1° Sulfonation et fusion alcaline.

On porte au bain d'huile à 120° une solution de 10 gr. de jaune Ciba dans 100 gr. d'acide sulfurique fumant contenant 20% d'anhydride³³. Après une demi-heure, une prise d'essai est complètement soluble dans l'eau. On coule la solution refroidie sur de la glace, on précipite le colorant sulfoné par addition de chlorure de sodium, on essore le précipité et on le lave avec une solution de chlorure de sodium. Le produit de réaction séché contient encore beaucoup de sel.

On introduit 10 gr. du produit précédent (contenant environ 5 gr. du produit sulfoné) dans 60 gr. de soude caustique fondue. On obtient une masse jaune homogène, qui n'a pas encore éliminé le groupement sulfonique à 280°. A 300°, la masse devient rouge et la décomposition s'effectue. On élève la température jusqu'à 320°-330° et on laisse refroidir.

La masse est refroidie par de l'eau dans laquelle elle se dissout complètement puis elle est acidulée par un excès d'acide chlorhydrique.

Il se dégage de l'anhydride sulfureux. On essore le produit légèrement pâteux qui s'est déposé, on le lave avec de l'eau, puis avec une solution diluée de bicarbonate de sodium. On obtient 2,5 gr. d'un produit poudreux de couleur brun foncé, insoluble dans les dissolvants organiques, même dans le nitrobenzène et la quinoléine. Il est possible que l'on soit en présence d'un dérivé de la dioxy-quinoline contenant en plus un groupement hydroxylique. Comme une purification n'était pas possible, j'ai soumis le produit brut à une oxydation.

Oxydation : on dissout le produit dans de l'eau additionnée d'une petite quantité de soude caustique et l'on ajoute à 30° une solution diluée de permanganate de potassium. Après adjonction de 6 gr. de permanganate de potassium (pour 2,5 gr. de produit originel brut) l'oxydation est terminée. On filtre la solution, et l'on acidule avec de l'acide nitrique il se précipite une quantité très minime d'un produit gélatineux ayant le caractère d'un acide et qui n'a pas pu être identifié. L'eau-mère ne contient ni acide anthranilique ni acide oxalique. Il en faut conclure que le groupement sulfonique, par conséquent le nouveau groupement hydroxylique se trouve dans le noyau qui, dans la dioxy-quindoline, fournit l'acide anthranilique.

2° *Bromuration du jaune Ciba.*

a) Bromuration directe : On introduit d'après un brevet de la Société pour l'industrie chimique à Bâle²³, dans un mélange de 10 gr. de jaune Ciba, et de 50 gr. de nitrobenzène 20 gr. de brome, et l'on agite pendant 4 heures à la température ordinaire. On chauffe ensuite au bain d'huile au réfrigérant ascendant pendant 5 heures à 170°-175° après refroidissement on essore le produit bromuré et on le lave avec de l'alcool et de l'éther. D'après le brevet, le produit réactionnel doit contenir 33% de brome. Après l'avoir cristallisé dans le nitrobenzène, puis dans la pyridine, on obtient de petits cristaux jaunes qui ont donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1638 gr. subst.	ont donné	0,146 gr. AgBr
$C_{23}H_{10}O_2N_2Br_2$	Calculé	Br 31,58 %
$C_{23}H_9O_2N_2Br_3$	Calculé	Br 40,98 %
	Trouvé	Br 37,93 %

Ce résultat montre qu'on est en présence d'un mélange à peu près égal de produits dibromuré et tribromuré.

Dans l'espoir d'obtenir un dérivé plus homogène, j'ai procédé de la façon suivante: on dissout 10 gr. de jaune Ciba dans 100 cm³ de nitrobenzène et l'on ajoute à 170°-180° au réfrigérant ascendant une solution de 4,6 gr. de brome (1 mol.) dans 20 cm³ de nitrobenzène en très petites portions dans l'espace d'une journée. Après refroidissement on essore le colorant qui s'est déposé, on le lave avec de l'éther puis avec un peu d'ammoniaque. Le rendement est de 7 gr. Après cristallisation dans la pyridine on obtient des cristaux jaunes fondant à 267° qui ont donné à l'analyse le résultat suivant:

0,1704 gr. subst.	ont donné	0,0658 gr. AgBr
C ₂₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br	Calculé	Br 18,70 %
	Trouvé	Br 16,43 %

Ce résultat semblerait indiquer que l'on est en présence d'un dérivé monobromuré accompagné d'un peu de colorant non bromuré. En réalité, le produit réactionnel est un mélange du dérivé dibromuré avec le colorant non bromuré, comme cela sera prouvé plus bas. Cela explique du reste le point de fusion très bas de 267°.

Pour essayer d'obtenir un produit de bromuration homogène, j'ai procédé de la façon suivante: On dissout 5 gr. de jaune Ciba dans 50 cm³ de nitrobenzène et l'on fait passer dans la solution à une température de 160°, puis de 180° un courant de bioxyde de carbone qui se charge par barbotage dans un flacon laveur de vapeurs de brome. Après qu'une molécule de brome a été entraînée, une prise d'essai montrant qu'il y a très peu de produit bromuré, on continue l'opération en faisant passer les vapeurs d'une deuxième molécule de brome. Après refroidissement on essore le produit réactionnel, on le lave avec de l'éther, et on le cristallise dans la pyridine. Un premier essai a donné à l'analyse le résultat suivant:

0,154 gr. subst.	ont donné	0,0801 gr.	AgBr
$C_{23}H_{11}O_2N_2Br$	Calculé	Br 18,70 %	
$C_{23}H_{10}O_2N_2Br_2$	Calculé	Br 31,58 %	
	Trouvé	Br 22,13 %	

Un second essai effectué dans des conditions analogues a donné le résultat suivant :

0,1507 gr. subst.	ont donné	0,1000 gr.	AgBr
$C_{23}H_{11}O_2N_2Br$	Calculé	Br 18,70 %	
$C_{23}H_{11}O_2N_2Br_2$	Calculé	Br 31,58 %	
	Trouvé	Br 28,24 %	

Ces résultats feraient croire à un mélange de produits monobromuré et dibromuré. En réalité on est en présence d'un mélange de produit dibromuré et de colorant inchangé. On peut conclure de ces essais qu'il n'est pas possible d'obtenir par bromuration directe un dérivé monobromuré.

b) En partant des indigos bromurés : Le 5,5'-dibromin-digo, qui servait de produit de départ, a été préparé d'après la méthode de *A. Einhorn* et *A. Gernsheim*³⁴ en faisant réagir l'acétone et l'alcali sur le 2-nitro-5-bromobenzaldéhyde. Cet aldéhyde a été préparé d'après les auteurs précités en remplaçant le groupement nitrogène du m-nitro-benzaldéhyde par le brome (réduction et méthode de *Sandmeyer*) et en nitrant le m-bromo-benzaldéhyde ainsi obtenu. On chauffe à 170°-180° une suspension de 5,5'-dibromin-digo dans 50 gr. de nitrobenzène et 40 gr. de chlorure de benzoyle et l'on ajoute, dans l'espace d'une heure 1 gr. de poudre de cuivre en agitant bien. Après 5 à 6 heures de chauffe on laisse refroidir, on essore le précipité qui s'est formé, on le lave avec de l'alcool et de l'ammoniaque et on le cristallise dans la pyridine. Les cristaux jaunes obtenus (5 gr.) qui ne sont pas encore fondus à 320° sont du jaune *Ciba* dibromuré et ont donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1780 gr. subst. ont donné 0,1338 gr. AgBr

$C_{23}H_{10}O_2N_2Br_2$ Calculé Br 31,58 %

Trouvé Br 31,99 %

J'ai essayé de préparer en partant d'un 5-monobrom-indigo technique, un jaune Ciba monobromuré :

On chauffe 10 gr. de monobromindigo dans un mélange de 50 gr. de nitrobenzène et de 40 gr. de chlorure de benzoyle à 170°-180° et l'on ajoute en agitant bien dans l'espace d'une heure 1 gr. de poudre de cuivre. Après 3 heures de chauffe, on laisse refroidir la solution brune obtenue, il se dépose environ 5 gr. d'un colorant jaune que l'on essore, qu'on lave avec de l'alcool, de l'ammoniaque, et de nouveau avec de l'alcool et de l'éther. Le produit a donné à l'analyse le résultat suivant :

0,1720 gr. subst. ont donné 0,0602 gr. AgBr

$C_{23}H_{11}O_2N_2Br$ Calculé Br 18,70 %

Trouvé Br 14,90 %

Ce résultat montre qu'on est en présence de dérivés bromurés mélangés de produit non bromuré. Cela provient de ce que le produit originel n'était pas pur.

c) *Transformation des jaunes Ciba bromurés en jaunes Ciba oxhydrilés.* Le remplacement des atomes de brome par des groupements hydroxyles se fait très facilement si l'on chauffe les colorants en autoclave avec 10 fois leur poids de soude caustique à 30 % vers 200° pendant quelques heures. Ce remplacement est accompagné d'une décyclisation analogue à celle que subit le jaune Ciba.

On obtient une solution claire de couleur brunâtre, que l'on acidule avec de l'acide nitrique dilué en évitant une élévation de température. On essore l'acide qui s'est précipité, on le lave et on le sèche dans une étuve pendant

quelque temps à 160°, ce qui provoque une recyclisation du colorant qui n'a pas été bromuré.

On reprend la masse desséchée par de l'alcali dilué à froid, on filtre la solution, qui contient les produits oxhydrilés, du colorant récupéré, on acidule la solution alcaline à l'ébullition, on essore le produit réactionnel qui se présente sous la forme de cristaux jaune brunâtre, et on le sèche à l'étuve à 160°. Les produits obtenus, même après cette dessiccation, ne semblent pas être recyclisés. En effet, ils se dissolvent encore presque complètement dans l'ammoniaque. Si l'on ajoute un peu de dithionite de sodium, on remarque une légère cuve violacée due à la présence de très petites quantités de jaune Ciba mono-oxhydrilé sur lequel je reviendrai plus loin.

Même les produits obtenus par bromuration du jaune Ciba avec une molécule de brome, ou le dérivé bromuré obtenu à partir du mono-bromindigo, donnent des jaunes Ciba dioxhydrilés, accompagnés de jaune Ciba inchangé ce qui confirme l'allégation émise dans la description de la bromuration directe. Le meilleur résultat a été obtenu en prenant comme produit de départ le jaune Ciba dibromuré, préparé en partant du 5,5'-dibromindigo. Le produit dioxhydrilé obtenu a pu être bien cristallisé dans le nitrobenzène, il forme des cristaux jaune brun, fondant au-dessus de 320°, et qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0,1220 gr. subst. ont donné 0,3107 gr. CO ₂ et 0,0390 gr. H ₂ O			
C ₂₃ H ₁₄ O ₅ N ₂	Calculé	C 69,34 %	H 3,54 %
	Trouvé	C 69,50 %	H 3,57 %

Les propriétés du produit montrent qu'il s'agit d'un dérivé décyclisé, car il se dissout en grande partie dans l'ammoniaque.

3. Jaunes Ciba nitrés et aminés.

A. La nitration du jaune Ciba exécutée par dissolution de ce colorant dans de l'acide nitrique (d: 1,4) à l'ébullition donne naissance à des mélanges. Il est préférable d'opérer de la façon suivante:

On dissout 3 gr. de jaune Ciba dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute à —7°, en agitant bien, peu à peu, un mélange de 0,9 gr. d'acide nitrique (d: 1,4) et de 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. La température ne doit pas dépasser —5°. Après une heure, on coule la masse dans de l'eau glacée, on essore le précipité qui s'est formé, on le lave avec de l'eau et un peu d'ammoniaque, puis on le cristallise dans le nitrobenzène. On obtient de la sorte des aiguilles jaunes qui ne sont pas encore fondues à 360° et qui sont un dérivé mononitré.

0,1680 gr. subst. ont donné 17,2 cm³ N₂ (21,5° et 696,2 mm.)

C ₂₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ (NO ₂)	Calculé	N 10,68 %
	Trouvé	N 10,87 %

Si l'on opère à la température ordinaire en mettant une quantité double d'acide nitrique on obtient, après cristallisation du produit de réaction dans le nitrobenzène, un dérivé dinitré ne fondant également pas à 360°.

0,1700 gr. subst. ont donné 21,0 cm³N₂ (22° et 694 mm.)

C ₂₃ H ₁₀ O ₂ N ₂ (NO ₂) ₂	Calculé	N 12,79 %
	Trouvé	N 13,05 %

B. Jaune Ciba aminé: On dissout le dérivé mononitré dans l'acide sulfurique concentré et on le reprécipite en coulant cette solution dans l'eau, afin d'obtenir le colorant finement divisé. La pâte essorée et lavée est suspendue dans de l'eau contenant de l'ammoniaque et dissoute à l'ébullition par addition de dithionite de sodium qui donne

une cuve rouge violacé. Après filtration, on précipite le colorant par un courant d'air et on le cristallise dans le nitrobenzène. On obtient de la sorte un dérivé monoaminé sous forme de cristaux bruns ne fondant pas encore à 360°.

Si l'on opère de la même façon en partant du colorant dinitré, on obtient un dérivé diaminé qui, après cristallisation dans la quinoléine, forme des cristaux bruns ne fondant pas encore à 360°, et qui a donné à l'analyse le résultat suivant :

3,306 mg. subst. ont donné 0,407 cm³ N₂ (28° et 751 mm.)

C ₂₃ H ₁₄ O ₂ N ₄	Calculé	N 14,81 %
	Trouvé	N 13,79 %

Les jaunes Ciba monoaminé et diaminé ne donnent pas de produits caractéristiques, ni dans la fusion alcaline, ni par oxydation.

Cette dernière provoque une décomposition complète de la molécule. Par contre, le remplacement du groupement aminogène par un groupement hydroxyle a donné de meilleurs résultats :

C. Jaunes Ciba oxhydrilés.

On dissout le dérivé monoaminé dans 20 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on ajoute à cette solution assez d'eau pour obtenir un acide sulfurique d'environ 65%, on introduit ensuite un excès de nitrite de sodium solide, en agitant fortement, puis de nouveau de l'eau. Le sel de diazonium se précipite sous forme d'une poudre jaune. On chauffe la masse à l'ébullition jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne copule plus avec le β -naphtol, ce qui demande environ une heure de chauffe. On essore le précipité brun jaune, on le lave avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther et on le cristallise dans le nitrobenzène. On

obtient de la sorte des cristaux jaune brun qui ne fondent pas à 360° et qui représente un jaune Ciba monohydroxylé :

5,196 mg. subst. ont donné 14,360 mg. CO₂ et 1,770 mg. H₂O

C ₂₃ H ₁₂ O ₃ N ₂	Calculé	C 75,81 %	H 3,32 %
	Trouvé	C 75,42 %	H 3,81 %

Le nouveau produit donne avec le dithionite de sodium en solution ammoniacale, ou en solution de carbonate alcalin, une cuve violette. Il est décyclisé par les alcalis caustiques dilués à l'ébullition, mais il se recyclise si l'on acidule sa solution alcaline à l'ébullition. Une fusion alcaline de ce produit n'a malheureusement pas donné de résultats nouveaux.

Si l'on diazote le dérivé diaminé d'après la même méthode et que l'on chauffe le sel de diazonium à l'ébullition, on obtient un dérivé dihydroxylé qui se décyclise facilement par les alcalis caustiques et ne se recyclise pas si l'on acidule sa solution alcaline. Ce produit semble identique à ceux qui ont été obtenus en remplaçant dans les jaunes Ciba dibromurés, les atomes de brome contre les groupements hydroxyles.

III. ESSAIS DE RÉDUCTION DU JAUNE CIBA

A. Réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique glacial.

On suspend 3 gr. de jaune Ciba et 20 gr. de poudre de zinc dans 125 cm³ d'acide acétique glacial et l'on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 3 à 4 heures. On filtre à chaud de la poudre de zinc restée en excès qui contient encore un peu de colorant inchangé.

Par adjonction d'eau à la solution acétique, on obtient un précipité jaune clair, qui se dissout avec une belle coloration violette dans les alcalis caustiques et qui régénère le colorant par barbotage d'air. On est donc en présence du leuco-dérivé du colorant.

B. Réduction par l'acide iodhydrique.

On chauffe au réfrigérant ascendant pendant plusieurs heures à 150°-160° un mélange de 10 gr. de jaune Ciba, d'une pointe de couteau de phosphore rouge et de 100 cm³ d'acide iodhydrique concentré. La masse prend une couleur rouge brunâtre. On essore le précipité, le lave avec de l'eau puis avec de l'alcool. Il reste un produit rouge foncé que l'on chauffe avec de l'ammoniaque, ce qui provoque un passage de la coloration du rouge au jaune vif.

Le produit de réaction est un mélange de colorant inchangé et de différents produits.

On suspend la masse dans de l'acide acétique glacial et l'on ajoute à l'ébullition de l'acide chromique ce qui provoque une réoxydation en colorant d'une partie des produits de réaction. On essore l'acide acétique on lave le résidu avec de l'eau et on le traite à l'ébullition à deux reprises par une solution alcaline de dithionite de sodium qui dissout le colorant. Le résidu non cuvable cristallise dans la pyridine, mais il contient encore des traces de colorant.

Pour éliminer ce dernier on soumet le mélange à une fusion dans la soude caustique à 260°, et on reprend la masse par de l'eau. Le colorant a été, dans ces conditions, décyclisé et se dissout dans l'alcali dilué, tandis que le produit de réduction reste inchangé.

Après cristallisation dans la pyridine on obtient des cristaux jaune clair ne fondant pas à 360° qui ont donné à l'analyse les résultats suivants:

4,796 mg. subst. ont donné 14,635 mg. CO₂ et 1,860 mg. H₂O

3,366 mg. subst. ont donné 0,235 cm³ N₂ (21° et 751 mm.)

C ₂₃ H ₁₄ ON ₂	Calculé	C 82,61 %	H 4,22 %	N 8,38 %
	Trouvé	C 83,27 %	H 4,34 %	N 8,01 %

Ces résultats montrent qu'un atome d'oxygène a été éliminé et remplacé par deux atomes d'hydrogène et que c'est le groupement carbonyle qui subit la décyclisation par l'alcali, qui a été affecté. Malheureusement le nouveau produit résiste à la fusion alcaline jusqu'à très haute température pour subir alors une carbonisation.

LITTÉRATURE

1. Jahresber. **1863**, 557.
2. B. **24**, (1891).
3. C.r. **174**, 758 (1922); C. **1922** III, 372.
4. B. **34**, 1859 (1901).
5. B. **36**, 2764 (1903).
6. B. **59**, 1815 (1926).
7. Dessoulavy Thèse, Neuchâtel, 1909.
8. Soc. **1932**, 2783.
9. B. **62**, 2158 (1929).
10. D.R.P. 279 196; C. **1914** II, 1136.
11. D.R.P. 250 744; C. **1912** II, 1244.
12. D.R.P. 247 154; C. **1912** II, 76.
13. D.R.P. 259 145; C. **1913** I, 1743; Z. ang. Ch. **27**, 144 (1914).
14. B. **59**, 1827 (1926).
15. Soc. **1932**, 2783.
16. Soc. **1933**, 1000.
17. Helv. **16**, 148 (1933).
18. Helv. **17**, 113 (1934).
19. Helv. **20**, 132 (1937).
20. Helv. **24**, 158 (1941).
21. Soc. **125** II, 1608 (1924).
22. B. **39**, 3932 (1906).
23. D.R.P. 246 837; C. **1912** I, 1938.
24. D.R.P. 259 145; C. **1913** I, 1743.
25. *J. Ephraïm* : B. **26**, 2229 (1893).
26. A. **243**, 343 (1888).
27. *A. Baeyer et F. Blæm* : B. 15, 2149 (1882).
28. *P. Friedländer et A. Weinberg* : B. **15**, 1425 (1882).
29. J. pr. (2) **152**, 237 (1939).
30. D.R.P. 508 395; C. **1930** II, 137; C. **1931** I, 1675.
O. Neunhœffer et J. Weise : B. **71**, 2703 (1938).
G.B. Marini-Bettolo : G. **71**, 627 (1941); G. **72**, 208 (1942).
31. B. **30**, 1036 (1897).
32. A. **436**, 42-62 (1924).
33. D.R.P. 267 348; C. **1914** I 91.
34. A. **284**, 132 (1895).

