

2. M^{me} RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, t. 2, p. 94 et p. 100, Paris, 1934.
3. FISCHER. et HESS, *Lieb. Ann.* 1886, **236**, 127.
4. P. GRAMMATICAKIS, *Comptes rendus*, 1940, **210**, 303.
5. P. GRAMMATICAKIS, *Comptes rendus*, 1937, **204**, 502.
6. BAYER, *Lieb. Ann.*, 1894, **278**, 106.

XHMEIA.— Contribution à l'étude du changement de couleur qui accompagne la transformation des dérivés de l'aniline ortho-alcoylée en dérivés de l'indol*, 2^{ème} Note, *par Panos Grammatikakis*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

En poursuivant mes recherches sur les modifications des spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen provoquées par l'alcoylation, d'une part, du noyau pyrrolique de l'indol et, d'autre part, des dérivés de l'aniline ortho-alcoylée, j'ai étudié les relations spectrales existant entre quelques dérivés de l'indol et les dérivés correspondants de l'aniline, qui par cyclisation (au moins fictive) peuvent donner naissance aux dérivés de l'indol.

En effet, si l'on admet, pour la structure des dérivés alcoylés de l'indol, les représentations classiques, c'est-à-dire la forme A ou la forme indolé-nique A', ou mieux un mélange de ces deux formes tautomères en équilibre $A \rightleftharpoons A'$,¹ on peut concevoir que ces composés peuvent dériver par cyclisation des composés soit du type (B), soit du type (C), soit du type (D), en supposant que les valences libres dans ces schémas soient saturées par des groupes transparents dans l'ultra-violet moyen (H. CH³. C²H⁵).

D'après les recherches fondamentales de M^{me} Ramart-Lucas¹ « sur l'influence de la cyclisation sur la couleur des molécules » le changement de couleur observé lorsque l'on passe par cyclisation des composés à chaîne ouverte aux composés correspondants à chaîne fermée doit être attribué: 1° à l'effet réel de la cyclisation; 2° à une modification dans le couplage (ou la structure) des chromophores produite par la cyclisation.

Suivant ces résultats, la différence entre les spectres d'absorption de la N-méthyl-2-isopropényl-aniline (I) (composé du type B) (Fig. I, courbe 1)

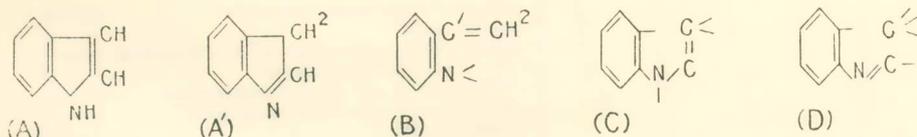
* ΠΑΝΟΥ ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΑΚΗ.— Συμβολή εις τὴν μελέτην τῆς ἀλλαγῆς τῆς χροιοῦς, ἥτις συνοδεύει τὴν μετατροπὴν τῶν ὀρθο-ἄλκυλιωμένων παραγῶγων τῆς ἀνιλίνης εἰς παράγωγα τοῦ ἰνδολίου.

¹ Comme je l'ai indiqué précédemment, la forme A' doit exister dans ce mélange en quantités négligeables, au moins dans les conditions expérimentales utilisées.

et du produit cyclique correspondant, le β -méthyl-indol (II) (composé du type A) (Fig. I, courbe 1') peut être attribuée principalement à l'effet réel de la cyclisation, du fait que la cyclisation de la N-méthyl-2-isopropenylaniline en β -méthyl-indol n'entraîne pas un changement appréciable dans le couplage des chromophores, si l'on suppose, comme il est très probable, que la fixation du groupe $-C(CH_3)=CH-$ sur l'N de l'o-toluidine ou de la méthyl-o-toluidine produit approximativement le même effet que la fixation d'un groupe transparent CH_3 . L'effet réel de la cyclisation, qui se manifeste par un déplacement des bandes d'absorption vers l'U-V, par une augmentation du coefficient d'absorption et par l'apparition des bandes fines (sans modification profonde de la forme de la courbe) est différent de celui observé dans le cas de la cyclisation du 2-méthyl-styrolène en indène.

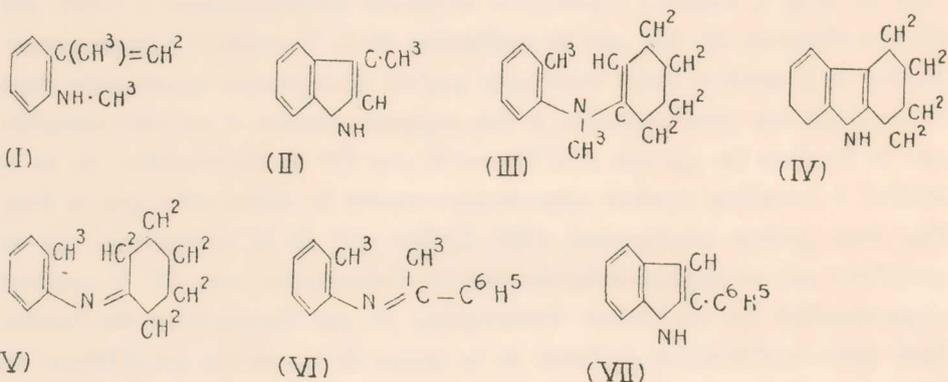
Si l'on compare les spectres d'absorption de la N-méthyl-N-(cyclohexényl- Δ^6)-o-toluidine (III) (composé du type C) (Fig. I, courbe 2) et du 1.2.3.4-tetrahydrocarbazol (IV) (type A) (Fig. I, courbe 2'), dont le spectre d'absorption ne doit pas être sensiblement différent de celui de N-méthyl-(1.2.3.4)-tétrahydrocarbazol, (d'après ce que l'on sait sur la variation de la couleur produite par N-éthylation de l'indol), on constate que le passage du composé (III) au composé (IV) se traduit par un déplacement des bandes d'absorption vers l'U-V, par une augmentation importante de l'intensité d'absorption et par l'apparition de bandes fines. Cette différence d'absorption des corps (III) et (IV) peut être attribuée, à la fois, à l'effet réel de la cyclisation et à la modification du couplage des chromophores Ar et $-CH=CH-$ par fermeture de la chaîne.

CH



Enfin, si l'on compare les spectres d'absorption du 2-méthyl-anile de la cyclohexanone (V) (composé du type D) (Fig. I, courbe 3) et du 1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, on observe que la transformation de la chaîne ouverte du corps (V) en chaîne fermée (composé (IV)) s'accompagne d'une augmen-

tation importante du coefficient d'absorption, de l'apparition de bandes



fines, sans déplacement sensible des bandes principales d'absorption. La

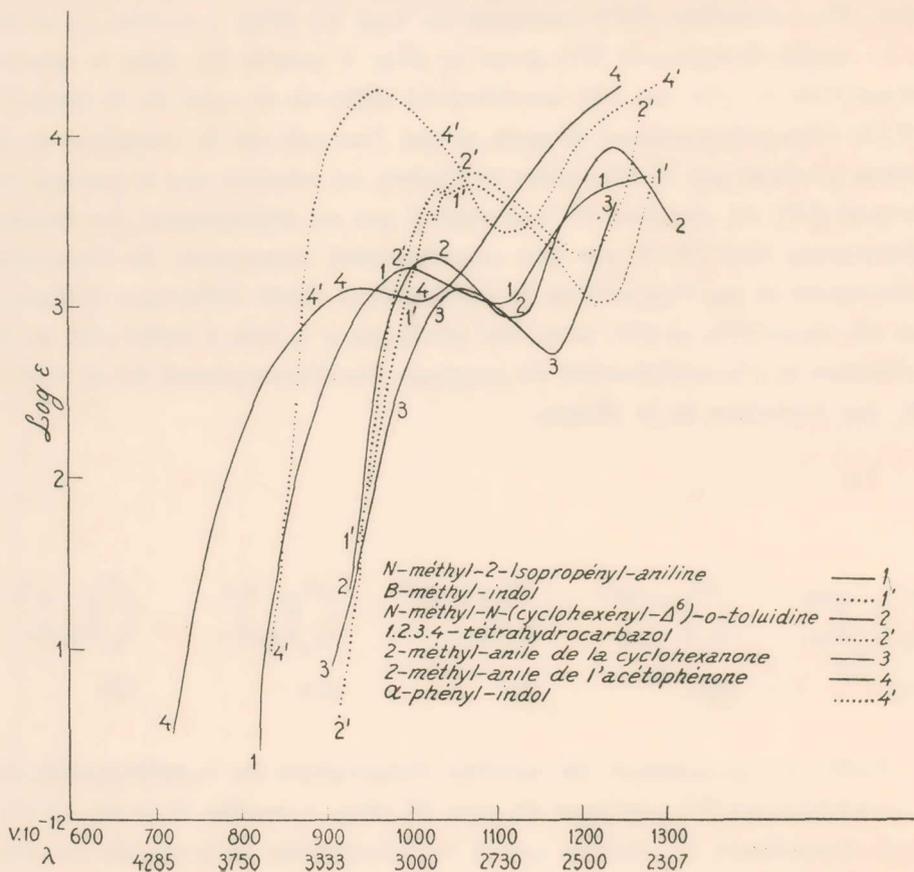


Fig. 1.

différence d'absorption entre les composés (V) et (IV) peut être attribuée à l'effet réel de la cyclisation et au changement produit dans le couplage et

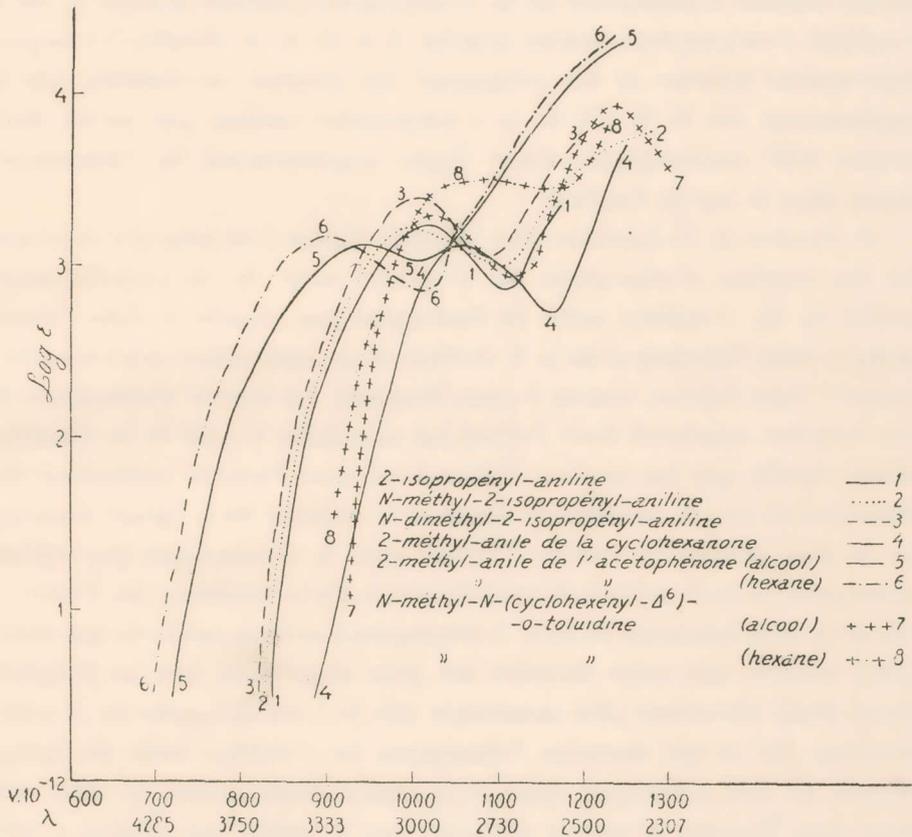


Fig. 2.

dans la nature des chromophores ($-N=C=CH=CH-$) par la cyclisation. Il en est de même pour la cyclisation du 2-méthyl-anile de l'acétophénone (VI) (Fig I, courbe 4) en α -phényl-indol (VII) (Fig. I, courbe 4'), exception faite des bandes fines qui n'apparaissent pas dans le spectre de l' α -phényl-indol en solution alcoolique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Mesures d'absorption.

Les mesures d'absorption de tous les corps étudiés ont été effectuées (en solution alcoolique et hexanique aux concentrations N/100, N/1.000) immédiatement après les avoir soigneusement purifiés, soit par distillations pour les liquides, soit par distillations et cristallisations pour les solides.

A. Absorption des dérivés de l'aniline.

1° *Dérivés de la 2-isopropényl-aniline.* Sur la figure I se trouvent tracées les courbes d'absorption de la 2-isopropényl-aniline (courbe 1), de la N-méthyl-2-isopropényl-aniline (courbe 2) et de la N-diméthyl-2-isopropényl-aniline (courbe 3). En comparant ces courbes on constate que le remplacement des H de l'N de la 2-isopropényl-aniline par un ou deux groupes CH_3 s'accompagne d'une légère augmentation de l'absorption, comme dans le cas de l'aniline.

2° *Dérivés de l'o-toluidine.* Sur la même figure I se trouvent représentées les courbes d'absorption du 2-méthyl-anile de la cyclohexanone (courbe 4), du 2-méthyl-anile de l'acétophénone (courbe 5 dans l'alcool, courbe 6 dans l'hexane) et de la N-méthyl-N-(cyclohexényl- Δ^6)-o-toluidine (courbe 7 dans l'alcool, courbe 8 dans l'hexane). La courbe d'absorption de cette dernière substance dans l'alcool est semblable à celle de la diméthylaniline, tandis que les courbes d'absorption dans l'hexane présentent des différences en ce qui concerne la forme et la position de la bande d'absorption la plus proche du visible. D'autre part, la comparaison des courbes d'absorption de la N-méthyl-N-(cyclohexényl- Δ^6)-o-toluidine, du 2-méthyl-anile de la cyclohexanone et de la 2-isopropényl-aniline méthylée (ou diméthylée) montre que cette dernière est plus absorbante que la première, celle-ci étant elle-même plus absorbante que le 2-méthyl-anile de la cyclohexanone. En ce qui concerne l'absorption du 2-méthyl-anile de l'acétophénone on doit remarquer que: 1° la courbe d'absorption de cette substance dans l'hexane se trouve déplacée vers le visible par rapport à celle obtenue dans l'alcool, la première branche ascendante (à partir du visible) ayant subi un déplacement plus grand que la deuxième et 2° cette courbe d'absorption comparée à celle du 2-méthyl-anile de la cyclohexanone se trouve fortement déplacée vers le visible avec élargissement de la première bande d'absorption sans changement sensible du coefficient d'absorption; cette différence peut être attribuée à l'existence dans la molécule du 2-méthyl-anile de l'acétophénone du groupe chromophore $\text{N} - \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$, qui n'est pas présent dans la molécule du 2-méthyl-anile de la cyclohexanon.

B. Influence de la cyclisation.

Afin de voir clairement l'influence de la cyclisation, j'ai représenté sur la même figure II les courbes des substances à chaîne ouverte et des substances cycliques correspondantes:

N-méthyl-2-isopropényl-aniline (courbe 1) et β-méthyl-indol (courbe 1').
N-méthyl-N-(cyclohexényl-Δ⁶)-o-toluidine (courbe 2) et 1.2.3.4-tétrahydrocarbazol (courbe 2').

2-méthyl-anile de la cyclohexanone (courbe 3) et 1.2.3.4-tétrahydrocarbazol (courbe 2').

2-méthyl-anile de l'acétophénone (courbe 4) et α-phényl-indol (courbe 4').

Comme je l'ai déjà indiqué plus haut, la comparaison des courbes d'absorption de la N-méthyl-2-isopropényl-aniline et du β-méthyl-indol nous montre approximativement l'effet propre de la cyclisation, tandis que la comparaison des courbes d'absorption du 1.2.3.4-tétrahydrocarbazol avec les courbes du 2-méthyl-anile de la cyclohexanone et de la N-méthyl-N-(cyclohexényl-Δ⁶)-o-toluidine nous montre l'effet total de la cyclisation.

II. Préparation des substances.

Nous ne donnerons qu'un très bref aperçu des préparations des substances dont aucune, à ma connaissance, n'a été signalée dans la littérature chimique; les préparations détaillées seront exposées dans un autre mémoire.

1° 2-isopropényl-aniline [2-CH²=C(CH³).C⁶H⁴.NH²]. Eb₁₃: 95°; n_D^{18,1}: 1,5728; sa phénylurée (C⁹H¹¹N.OCNC⁶H⁵); P. F. 161° (dans Al. dil.).

2° N-méthyl-2-isopropényl-aniline [2-CH²=C(CH³).C⁶H⁴.NH.CH³]; Eb₁₆: 100°.

3° N-diméthyl-2-isopropényl-aniline [2-CH²=C(CH³).C⁶H⁴.N(CH³)²]. Eb₁₃: 95°; n_D^{15,9}: 1,5697.

Les trois substances précédentes ont été préparées (Rt 80-90%), par action, en milieu étheré, de CH³.MgI respectivement sur les méthyl-, diméthyl- et anthranilate de méthyle et distillations répétées sous pression réduite en présence de KOH et Ca(OH)² des alcools secondaires formés.

4° 2-méthyl-anile de la cyclohexanon (2-CH³.C⁶H⁴.N=C⁶H¹⁰); Eb₁₂: 143°.

5° 2-méthyl-anile de l'acétophénone; [2-CH³.C⁶H⁴.N=C(CH³).C⁶H⁵]; P. F. 60°, cristaux légèrement jaunes (Al. dil.); Eb₁₄: 181-183°.

Les substances 4° et 5°, très altérables, ont été obtenues² (Rt 90%) par chauffage de l'o-toluidine (1,2 mol.) respectivement avec l'acétale de la cyclohexanone (1 mol.) et l'acétale de l'acétophénone (1 mol.) à 140°-160° jusqu'à distillation de deux molécules de C²H⁵OH.

6° N-méthyl-N-(cyclohexényl-Δ⁶)-o-toluidine; [2-CH³.C⁶H⁴.N(CH³).C⁶H⁸] Eb₁₂: 145°; n_D^{19,8}: 1,5552.

Préparée par action de l'acétale de la cyclohexanone sur la N-méthyl o-toluidine, elle-même obtenue par décomposition (chauffage pendant 8 h. avec SO^4H^2 conc. + $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2\text{H}$ à 140°) de

$\text{o-CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{N}(\text{CH}^3) \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^3$ -p.; Eb_{13} : 260 - 265° ; P.F. 86° (aig. ds Al).

Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ὁ συγγραφεὺς μελετᾷ τὰς φασματικὰς σχέσεις αἵτινες ὑφίστανται μεταξὺ παραγῶγων τινῶν τοῦ Ἰνδολίου καὶ τῶν ἀντιστοίχων παραγῶγων τῆς ἀνιλίνης, ἐκ τῶν ὁποίων, διὰ κυκλοποιήσεως, δύνανται νὰ προκύψωσι τὰ παράγωγα ταῦτα τοῦ Ἰνδολίου. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον συγκρίνει τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν κάτωθι ζευγῶν σωμάτων.

Ζεύγος Ν^ο 1. Ν-μεθυλο-2-ισοπροπενυλανιλίνη καὶ β. μεθυλινδόλιον.

Ζεύγος Ν^ο 2. Ν-μεθυλο-Ν-(κυκλοεξενυλο- Δ^6)-Ο. τολουιδίνη καὶ (1.2.3.4-τετραϋδροκαρβαζόλιον.

Ζεύγος Ν^ο 3. 2-μεθυλανιλίνη τῆς κυκλοεξανόνης καὶ (1,2,3,4)-τετραϋδροκαρβαζόλιον.

Ζεύγος Ν^ο 4. 2-μεθυλανιλίνη τῆς ἀκετοφαινόνης καὶ α-φαινυλ-ινδόλιον.

Διὰ τὸ ζεύγος σωμάτων Ν^ο 1 ἡ διαφορὰ τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως δύναται ν' ἀποδοθῆ κυρίως εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ φαινόμενον τῆς κυκλοποιήσεως, ὕπερ ἐκδηλοῦται διὰ μετατοπίσεως τῶν ταινιῶν ἀπορροφῆσεως πρὸς τὸ ὑπεριώδες, δι' αὐξήσεως τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφῆσεως καὶ δι' ἐμφανίσεως λεπτῶν ταινιῶν (ἄνευ βαθεΐας ἀλλοιώσεως τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης).

Διὰ τὸ ζεύγος Ν^ο 2 ἡ διαφορὰ ὀφείλεται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ φαινόμενον τῆς κυκλοποιήσεως ὡς καὶ εἰς τὸ φαινόμενον τῆς συζεύξεως τῶν χρωμοφόρων Ar- καὶ -CH=CH- συνεπιεία τῆς κυκλοποιήσεως.

Τέλος διὰ τὰ ζεύγη 3 καὶ 4 ἡ διαφορὰ ἀπορροφῆσεως μεταξὺ τῶν μὲ ἀνοικτὴν ἄλυσιν σωμάτων καὶ τῶν ἀντιστοίχων κυκλικῶν τοιούτων προέρχεται ἐξ αὐτοῦ τούτου τοῦ γεγονότος τῆς κυκλοποιήσεως καὶ τῆς ἀλλαγῆς, ἣτις ἐπῆλθεν εἰς τὴν σύζευξιν καὶ τὴν φύσιν τῶν χρωμοφόρων ἐξ αἰτίας τῆς κυκλοποιήσεως.

Ἐπὶ πλέον ἡ ἀπορρόφησις τῶν παραγῶγων τῆς ὀρθοαλκυλιωμένης ἀνιλίνης πλησιάζει πρὸς τὸ ὄρατὸν κατὰ τὴν ἐξῆς σειρὰν: 2-μεθυλανιλίνη τῆς κυκλοεξανόνης. Ν-μεθυλο-Ν-(κυκλοεξενυλο- Δ^6)-Ο-τολουιδίνη. 2-ισοπροπενυλανιλίνη.

Ὁ συγγραφεὺς δίδει συντομωτάτην περίληψιν τοῦ τρόπου τῆς παρασκευῆς τῶν μελετηθέντων σωμάτων.

BIBLIOGRAPHIE

1. M^{me} RAMART-LUCAS, *Bul. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1133; M^{me} RAMART-LUCAS et M^{lle} D. BIQUARD, *Ibid.*, 1935, **2**, 1383; 1936, **3**, 430. M^{me} RAMART-LUCAS et HOCH, *Ibid.*, 1934, **2**, 327; 1934, **2**, 1376. M^{me} RAMART-LUCAS et VAN COWENBERG, *Ibid.*, 1935, **2**, 1381.
2. HOCH, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, 1934, **199**, 1428.
3. HOCH, *Comptes Rendus*, 1935, **200**, 938.